

Исследование влияния наклепа и наноструктурирования в процессе кратковременной механоактивации смесей порошков Ru-Al и Ni-Al на строение компактных спеченных образцов

А. Е. Морозов¹, А. А. Дроздов^{1†}, К. Б. Поварова¹, Э. В. Галиева²

[†]drozdov@imet.ac.ru

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

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина 39, Уфа, 450001, Россия

Проведено исследование механоактивации исходных смесей порошков Ru-Al и Ni-Al на строение компактных спеченных образцов. Сравнивали строение смесей порошков двух пластичных ГЦК металлов (Ni, Al) и пластичного Al с труднодеформируемым ГПУ Ru после механоактивации в атриторе. Максимальное время обработки составляло 16 часов. Обработка в атриторе смесей порошков Ni (Ru) — Al сопровождается наклепом материала, увеличением уровня внутренних напряжений и количества дефектов, определяемых по уширению рентгеновских линий. Для порошков Ni-Al наклеп обоих металлов интенсивно возрастает при увеличении времени МА до 8 ч, когда формируются крупные гранулы. Последующее разрушение слоистых композитных гранул вызвано увеличением плотности дислокаций в каждом из металлов, накоплением дефектов, измельчением областей когерентного рассеяния (ОКР) и наклепом до критической степени деформации. Наклеп как Ru так и Al достигает максимума уже после первых 5 ч механоактивации в атриторе и далее практически не меняется. Рост внутренних напряжений, рост плотности дислокаций в пластичных металлах, измельчение ОКР, увеличение площади контакта между металлами, сокращение диффузионных путей (Al в Ni, Ru) обуславливают снижение температуры начала взаимодействия. Исследование показало, что контактное взаимодействие между Ru (Ni) и Al даже для образцов, не подвергавшихся обработке в атриторе (A0), начинается уже в твердой фазе при 600—620°C, т. е. при температурах ниже температур эвтектических реакций с участием жидкого Al. Величина пика экзотермического эффекта образования RuAl из Ru и Al и NiAl из Ni и Al уменьшается с увеличением времени механоактивации. Компактные образцы, полученные спеканием под давлением механоактивированных смесей порошков отличаются макро и микро однородным распределением микронных и субмикронных выделений фаз по всему объему материала. Для завершения реакционного сплавообразования необходим отжиг при температурах не менее $0,8T_{пл}$ (K).

Ключевые слова: металлические порошки, механоактивация, интерметаллиды, реакционное сплавообразование

Effect of work hardening and nanostructuring upon short-term mechanical activation of Ru-Al and Ni-Al powder mixtures on the structure of compact sintered samples

A. E. Morozov¹, A. A. Drozdov¹, K. B. Povarova¹, E. V. Galieva²

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

²Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, 39 Khalturin St., Ufa, 450001, Russia

The effect of mechanoactivation (MA) of initial Ru-Al and Ni-Al powder mixtures on the structure of sintered compact samples has been studied. After MA in the attritor, the constitution of the powder mixture of two ductile fcc metals (Ni and Al) was compared with that of ductile Al and hardly deformable hcp Ru. The maximum processing time was 16 hours. According to the broadening of XRD peaks, the treatment of the Ni (Ru) — Al powder mixtures in the attritor increases the level of internal stresses and the number of defects, i.e., is accompanied by strain hardening of the material. Upon MA of the Ni-Al powders for up to 8 h, both metals are intensely strain hardened and form large granules. The destruction of the layered composite granules upon further MA is caused by increased dislocation density in each metal, the accumulation of defects, refinement of coherent domains, and the attainment of the critical degree of deformation. The strain hardening of both Ru

and Al reaches maximum after MA for 5 hours and then does not virtually change. The growth of internal stress, the increased dislocations density in ductile metals, the refinement of coherent domains, the increased contact area between the metals, and the shortening of diffusion paths (Al in Ni and Ru) decrease the start interaction temperature. The contact interaction between Ru (Ni) and Al even in the samples free from MA in the attritor (A0) was shown to begin already in the solid phase at 600—620°C, *i.e.*, at temperatures below the temperatures of the eutectic reactions with the participation of liquid Al. The exothermic peaks of the RuAl formation from Ru and Al and the NiAl formation from Ni and Al decrease with increasing MA time. The compact samples prepared by pressure sintering of mechanoactivated powder mixtures are characterized by macro- and microuniformity of the distribution of micron- and submicron-size phase precipitates over the entire volume of material. The completion of the reaction alloy formation requires annealing at temperatures of at least $0.8T_m$ (K).

Keywords: metal powders, mechanical activation, intermetallic compounds, reaction-induced alloying

Введение

Для нового поколения авиационных и ракетных двигателей необходимы легкие конструкционные материалы, которые можно эксплуатировать при температурах выше 1100°C. Ответственные детали горячего тракта современных авиационных газотурбинных двигателей, двигателей гиперзвуковых летательных аппаратов изготавливают из высоколегированных жаропрочных никелевых суперсплавов (с максимальной рабочей температурой 1050—1100°C). Применение редкоземельных и благородных металлов (Re, Ir, Ru) в качестве легирующих элементов никелевых суперсплавов является отражением современной тенденции в разработке материалов: замена более экономичных и дешевых материалов, используемых для изготовления деталей массового производства и имеющих относительно невысокие механические свойства и жаростойкость, на более дорогие и дефицитные материалы с улучшенными свойствами для наиболее ответственных деталей газотурбинного двигателя и других типов двигателей авиакосмических аппаратов новых поколений. Получили также развитие работы, направленные на создание жаропрочных и жаростойких сплавов на основе интерметаллидов с использованием благородных металлов для работы при температурах выше рабочих температур никелевых суперсплавов. Так, тугоплавкий алюминид RuAl ($T_{пл} \sim 2100^\circ\text{C}$) с ОЦК упорядоченной (B2) типа CsCl кристаллической структурой, имеющий модуль упругости 267 ГПа, привлек особое внимание исследователей (в рамках исследовательских программ GE и Pratt&Whitney (США)) тем, что обладает при комнатной температуре определенным запасом пластичности, превышающим запас пластичности моноалюминидов никеля и титана [1,2]. Это связано с тем, что RuAl является единственным известным из группы соединений с упорядоченной ОЦК кристаллической решеткой, в котором реализуется скольжение сразу по двум системам: вдоль направления $\langle 111 \rangle$, как в FeAl, и вдоль направления $\langle 100 \rangle$, как в NiAl [3,4]. Это обеспечивает повышение сопротивления β -RuAl хрупкому разрушению в отличие от однофазных сплавов стехиометрического состава β -NiAl и β -FeAl, которые являются абсолютно хрупкими при комнатной температуре и разрушаются сколом без следов пластической деформации. Представляют теоретический и практический интерес работы,

направленные на изучение сплавов в ряду непрерывных β -твердых растворов на основе NiAl-RuAl. Независимо от перспектив коммерциализации дорогостоящего (на данный момент) RuAl, в мире активно ведутся исследования, направленные на разработку технологических процессов получения образцов из RuAl и изучению их структуры и свойств, поскольку эти материалы, как ожидается, могут обеспечить создание принципиально новых изделий авиакосмической техники.

К относительно недорогим способам, не требующим сложного оборудования (как при изготовлении сплавов по литейной технологии) относятся методы порошковой металлургии, широко применяемые для получения изделий из тугоплавких труднодеформируемых сплавов [5,6]. В качестве исходных материалов для получения высококачественных порошковых образцов желательно использовать порошки, уже имеющие заданный фазовый состав, например NiAl, полученный распылением расплавов или гидридно-кальциевым восстановлением смесей оксидов. Для получения порошков RuAl такие процессы не разработаны. В связи с этим для получения компактного материала заданного фазового состава (RuAl, NiAl или твердый раствор Ru в NiAl в широком диапазоне концентраций) с однородным распределением компонентов в компактном материале в настоящей работе была предпринята попытка использовать в качестве исходных порошков не смеси порошков металлов, а композитные гранулы Ru/Al и Ni/Al, получаемые в процессе обработки исходных смесей в атриторе, их механоактивации, обеспечивающей измельчение частиц исходных порошков и увеличение площади контакта между металлами.

Материалы и методика эксперимента

Исходный порошок Ru представляет собой конгломераты неправильной формы с линейным размером 20—100 мкм, состоящие из ограненных частиц размером 0,5—2 мкм с плотной связью между частицами по типу межзеренной. Порошок Al представляет собой изолированные гранулы округлой формы размером 5—20 мкм, покрытые тонкой плотной пленкой Al_2O_3 . Порошок карбонильного Ni представляет собой рыхлые конгломераты размером до 6 мкм с сильно развитой поверхностью, состоящие из частиц субмикронных размеров. Исходные смеси порошков сплавов 51Ru-49Al и 50Ni-50Al получали в смеси-

теле типа «Турбула», в рабочую камеру которого для более качественного перемешивания добавляли стальные пружинки. Для кратковременной механоактивации смесей использовали атриттор с водоохлаждаемым корпусом при отношении массы шаров к массе порошка 6:1, скорости вращения импеллера 500 об/мин, материал шаров — сталь ШХ-15. Не подвергавшиеся обработке в атритторе смеси имели маркировку А0, а смеси Ru-Al, обрабатывавшиеся в атритторе в течение 5, 10 и 15 часов, маркировали соответственно А5, А10 и А15, смеси Ni-Al, обрабатывавшиеся в атритторе в течение 4, 8 и 16 ч, маркировали соответственно А4, А8 и А16. Микроструктуру исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии. Использовали оптический микроскоп Olympus GX51 и растровый электронный микроскоп LEO 1420, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 фирмы Oxford Instruments. Съемка проводилась в режиме вторичных электронов. Фазовый состав спеченных образцов определяли с помощью дифракционного рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3 и энергодисперсионного микро-рентгеноспектрального анализа на приборе LEO 1420. Степень наклепа порошка в процессе атриттирования определяли методом гармонического анализа формы дифракционной линии, основанного на измерении ширины и интенсивности интерференционных линий. Запись интегральных кривых осуществлялась на рентгеновском дифрактометре «Rotaflex» с использованием Co-K α излучении по точкам, с интервалом 3° и 1° вблизи максимумов интерференций. Для разделения эффектов уширения линий за счет наличия искажений II рода и областей когерентного рассеивания проводили определение ширины линий двух порядков отражений: (111) и (222) для Al, (101) и (202) для Ru. Величины термических эффектов при фазовых превращениях при спекании порошковых

смесей в интервале температур 100—900°C определяли методом сканирующей калориметрии на установке «Setaram». Нагрев смесей порошков осуществлялся в вакууме со скоростью 10 К/мин.

Эксперимент и обсуждение результатов

Смеси Ru-Al А0 и смеси Ni-Al А0 приведены на рис.1а,б. После обработки А5 основная масса порошка Ru-Al консолидируется в крупные, довольно рыхлые гранулы размером до 40 мкм, состоящие из жестких частиц Ru, имеющих ГПУ кристаллическую решетку, скрепленные вязкой алюминиевой составляющей с ГЦК кристаллической решеткой (рис.1с). Укрупнение (Ru+Al) гранул продолжается в образцах А10 (в гранулы объединены все частицы). Последующая обработка А15 приводит к разрушению гранул, дроблению их на мелкие фрагменты, размеры которых достаточно однородны (рис.1е). При обработке в атритторе смесей порошков пластичного Al и труднодеформируемого Ru способностью к деформации обладает только Al, который «намазывается» на дисперсные частицы «жесткого» Ru, которые уже не образуют крупные конгломераты. При обработке в атриторе в гранулах формируется развитая межфазная граница Ru/Al. Это обеспечивает не только резкое увеличение площади контакта между обоими металлами, но и резкое сокращение длины диффузионных путей (Al в Ru).

При кратковременной механоактивации (до 16 часов) смесей порошков Ni и Al частицы порошка двух пластичных ГЦК металлов претерпевают многократное деформирование сжатием и сдвигом, в результате чего образуются плотные композитные частицы (гранулы), более крупные, чем частицы порошков Ni и Al, имеет место контактная сварка частиц, их расплющивание

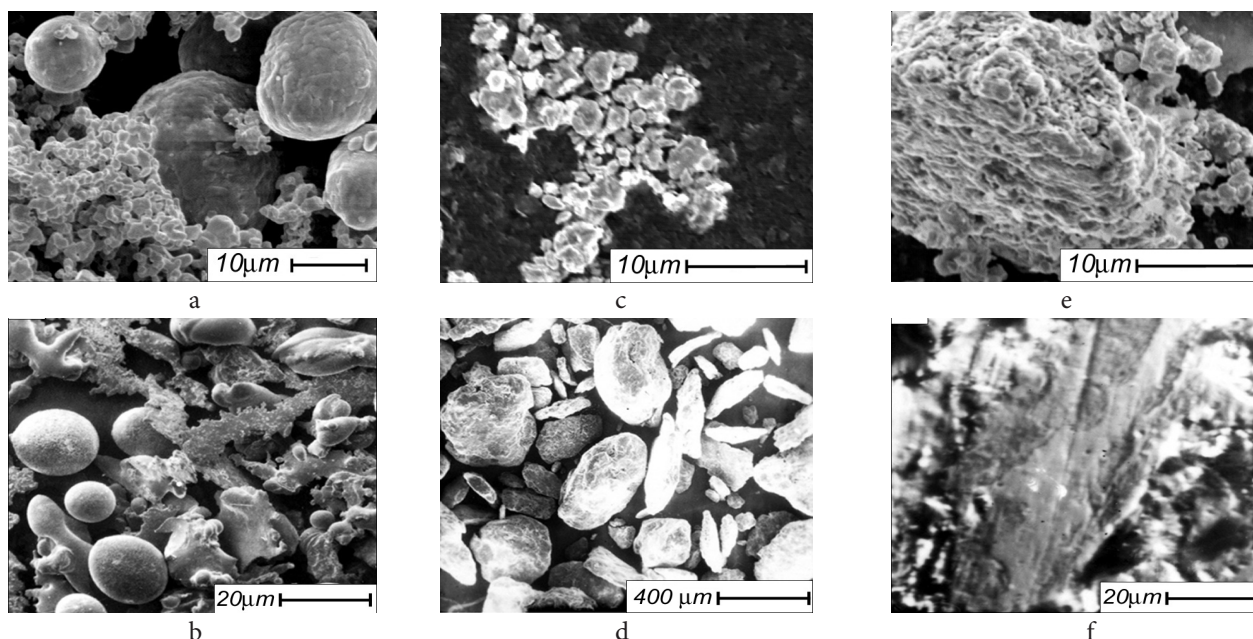


Рис. 1. Внешний вид порошков смесей сплава 49Ru-48Al-3Re (а,с,е) и 50Ni-50Al (б,д,ф) после смешивания в смесителе «Турбула» (а,б), после обработки в атриторе А5 (с), и А15 (д); микроструктура частицы Ni/Al А16 (ф).

Fig. 1. Appearance of powders of mixes of an alloy 49Ru-48Al-3Re (a,c,e) and 50Ni-50Al (b,d,f) after mixing in the Turbula mixer (a,b), after processing in an attritor of A5 (c), and A15 (d); microstructure of a particle of Ni/Al A16 (f).

(рис.1d) и далее — разрушение, измельчение. Частицы представляют собой слоистые композиты (рис.1f). Максимальный линейный размер композитных частиц достигает 500—700 мкм, толщина обогащенных Ni и Al слоев колеблется в пределах 5—20 мкм.

Обработка в атриторе смесей порошков Ni (Ru) — Al сопровождается наклепом материала, увеличением уровня внутренних напряжений и количества дефектов, определяемых по уширению рентгеновских линий. Для порошков Ni-Al наклеп обоих металлов интенсивно возрастает при увеличении времени механоактивации до 8—16 часов, когда формируются крупные гранулы. Последующее разрушение слоистых композитных гранул вызвано увеличением плотности дислокаций в каждом из металлов, накоплением дефектов, измельчением областей когерентного рассеяния и наклепом до критической степени деформации.

Наклеп как Ru так и Al достигает максимума уже после первых 5 часов механоактивации в атриторе и далее практически не меняется (рис.2, табл.1).

По-видимому, наклеп жестких труднодеформируемых частиц рутения, имеющего ГПУ кристаллическую решетку и склонного к деформации двойникованием, происходит не за счет увеличения плотности дислокаций (как это имеет место при механоактивации пластичного никеля), а за счет измельчения размера блоков (ОКР), поскольку не наблюдается характерное для увеличения плотности дислокаций большее уширение линий на больших углах. Такое же явление наблюдается и для вязких частиц ГЦК алюминия, что может быть связано с более интенсивной деформацией Al в контакте с жестким Ru, чем в контакте с более пластичным Ni. ОКР достигают 100 нм уже в образцах A5 и мало меняются (уменьшаются) в образцах A10 и A15 [7].

Известно, что в процессе получения методом ПМ компактных образцов моноалюминидов TiAl, NiAl, RuAl при нагреве смесей порошков исходных элементов происходит реакционное сплавообразование по экзотермической реакции $Me+Al \rightarrow MeAl$, сопровождающееся выделением значительного количества тепла [5,8].

Изучение влияния механоактивации на величины экзотермических эффектов реакций $Ru+Al \rightarrow RuAl$ и $Ni+Al \rightarrow NiAl$ показало, что контактное взаимодействие между Ru(Ni) и Al даже для образцов, не подвергавшихся обработке в атриторе (A0), начинается уже в твердой

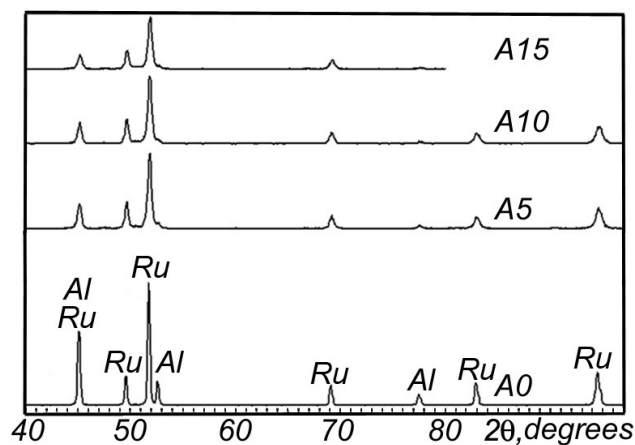


Рис. 2. Рентгенограмма смесей порошков Ru-Al.

Fig. 2. Roentgenogram of mixes of the powders Ru-Al.

фазе при 600-620°C, т.е. при температурах ниже температур эвтектических реакций. Величина пика экзотермического эффекта образования RuAl из Ru и Al и NiAl из Ni и Al уменьшается с увеличением времени механоактивации, что свидетельствует о начале взаимодействия между компонентами в твердой фазе уже в процессе механоактивации, хотя рентгеновским методом образование новых фаз не выявлено, возможно, по причине малых размеров этих образований.

Поскольку плотность компактного материала ($\rho \geq 90\%$ от теоретической), обеспечивающая возможность дальнейшей обработки материала и достижение близкой к теоретической плотности на последующих стадиях обработки, может быть достигнута только при условии проведения реакционного спекания под давлением [9], компактные образцы из исходных и механоактивированных смесей получали путем нагрева холоднопрессованных заготовок до 700°C в атмосфере аргона при давлении $P=85 \pm 25$ МПа (850 ± 250 кг/см²) и выдержке 2 часа. Пористость образцов из механоактивированных порошков A15, A16 не превышала 5 об. %, образцов из исходных порошков (A0) не превышала 10 %. При реакционном спекании под давлением как исходных (A0), так и механоактивированных порошков (A15, A16), в которых произошло увеличение площади контакта между металлами, сокращение диффузионных путей алюминия в Ni (Ru), активизируется твердофазное взаимодействие. По дан-

Таблица 1. Влияние обработки в атриторе смеси порошков сплава Ru-Al на полуширину рентгеновских линий Ru и Al и величину ОКР

Table 1. Influence of processing in an attritor of mix of powders of an alloy of Ru-Al on half-width of the x-ray Ru and Al lines and coherent domain size

Время обработки в атриторе τ			0 (A0)	5 (A5)	10 (A10)	15 (A15)
Processing time in an attritor τ			0 (A0)	5 (A5)	10 (A10)	15 (A15)
Полуширина рентгеновских линий (град)	Half-width of x-ray lines (degrees)	Al (111)	0,130	0,185	0,190	0,195
		Al (222)	0,140	0,420	0,430	0,410
		Ru (101)	0,110	0,185	0,185	0,180
		Ru (202)	0,120	0,465	0,470	0,460
ОКР (нм)	coherent domain size (nm)	Al	-	~100-110	~90-100	77
		Ru	-	~100-120	~90-100	82

ным рентгеновского фазового анализа при реакционном спекании под давлением порошков Ru-Al образуются неравновесные богатые алюминием Ru_2Al_3 , $RuAl_2$ и небольшие количества $RuAl$. При реакционном спекании механоактивированных порошков Ni-Al уже после нагрева до $\sim 380-500^\circ C$ образуются $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , и Ni_3Al . Также обнаружены следы непрореагировавших $Ru(Ni)$. Соотношение тех или иных неравновесных фаз в компактных образцах зависит от состояния исходного порошка, но в любом случае по завершении реакционного сплавообразования образцы с низкой пористостью характеризуются неравновесным фазовым составом и неоднородным распределением фаз и структурных составляющих.

Для достижения равновесного фазового состава и однородного распределения компонентов в объеме образцов были проведены гомогенизирующие отжиги образцов $NiAl$ и $RuAl$ при температурах $1000^\circ C$ и $1200^\circ C$ соответственно, составляющих $0,67-0,68 T_{пл}$ моноалюминидов. Однако даже после гомогенизирующего отжига при $1000^\circ C$ (в течение 2 ч.) порошков A16 (Ni-Al) и при $1200^\circ C$ (2 ч.) образцов A15 (Ru-Al) реакционное взаимодействие не идет до конца, что может быть продемонстрировано на примере образцов системы Ru-Al. В компактном материале из смеси A0 присутствуют скопления (размером до 45 мкм) выделений Ru и участки, которые по данным микрорентгеноспектрального анализа представляют скопления алюминидов Ru (Ru_xAl_y и Al_xRu_y) с большим или меньшим содержанием Al. Компактный материал из смеси A15 после гомогенизирующего отжига также имеет неравновесный фазовый состав. Однако, благодаря наклепу и формированию в порошках при механоактивации наноразмерных областей когерентного рассеяния, компактные образцы из них отличаются однородным распределением микронных и субмикронных выделений фаз по всему объему материала как в макро-, так и в микромасштабе. Крупные участки алюминидов Ru, которые наблюдаются в образцах из порошков, не подвергавшихся механоактивации, в образцах из порошков A15 отсутствуют. Размер выделений $RuAl$ не превышает 10 мкм, размер основной массы выделений — $0,5-2,0$ мкм.

Заключение

Исследование влияния кратковременной (15 и 16 часов) механоактивации в атриторе на строение смесей порошков Ni-Al и Ru-Al выявило принципиальные различия между ними. В результате контактной сварки двух пластичных металлов — Ni и Al, многократной деформации сжатием и сдвигом образуются крупные плотные слоистые гранулы, происходит расплющивание слоев обоих металлов, рост внутренних напряжений, плотности дислокаций и измельчение областей когерентного рассеяния в обоих металлах. При механоактивации смесей Ru-Al образуются рыхлые гранулы, сформированные из «жестких» недеформируемых мелких частиц труднодеформируемого Ru (наклеп которого происходит за счет измельчения областей когерентного рассеяния), на которые «намазывается» пластичный Al, скрепляя их. Однако

независимо от того, по какому механизму реализуется наклеп составляющих гранулы металлов, при механоактивации смесей увеличивается площадь контакта между обоими металлами, вступающими в реакцию образования интерметаллида $RuAl$ ($NiAl$) и резко сокращается длина диффузионных путей Al в Ru (Ni). Это приводит к снижению температуры начала реакционного сплавообразования, которое начинается уже в твердой фазе, и уменьшению величины экзотермического эффекта образования моноалюминидов с участием жидкой фазы (Al). Кратковременная механоактивация смесей порошков перед реакционным сплавообразованием при спекании под давлением обеспечивает однородное распределение элементов и дисперсных выделений неравновесных фаз в компактном материале с пористостью не более 7—10 об. %. По-видимому для завершения реакционного сплавообразования необходим гомогенизирующий отжиг при температурах до $0,8 T_{пл}$ $NiAl$ ($RuAl$).

Литература / References

1. Ju. R. Kolobov, E. N. Kablov. Structure and properties of intermetallic materials with nanophase strengthening. Moscow. Publishing house MISiS. (2008) 328 p. (in Russian) [Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. Под ред. Е. Н. Каблова Ю. Р. Колобова. М. МИСиС (2008) 328 с.]
2. R. L. Fleischer Miscellaneous novel intermetallics In Intermetallic Compounds. V.2. Practicle, ed.by. Westbrook J. H., Fleischer R. L. -J. Willey and Sons, 237—256 (1994).
3. A. L. R. Sabariz, G. Taylor In High-temperature Ordered Intermetallic Alloys VII, ed.by. Koch C. C., Lui C. T., Stoloff N. S., Wanner A., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. MRS, Pittsburgh, USA. **460**, 611—615 (1997).
4. D. C. Lu, T. M. Pollock. In: High-temperature Ordered Intermetallic Alloys VIII, Ed. by. E. P. George, M. J. Mills, M. Yamaguchi,, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., MRS, Pittsburgh, USA. **552**, 611—617 (1999).
5. K. B. Povarova, N. K. Kazanskaya, A. A. Drozdov, A. E. Morozov, A. G. Nikolaev. Material Science Forum. Vols. 534—536 (2007).
6. K. B. Povarova, O. A. Skachkov. Preparation, Structure, and Properties of Ni_3Al and $NiAl$ Light PowderAlloys for Aerospace. Material Science Forum Vols. 534—536 (2007).
7. K. B. Povarova, O. A. Skachkov, A. A. Drozdov, A. E. Morozov, N. K. Kazanskaya, N. B. Dyakonova, Proceedings of PM 2010 World Congress. **5**, 291—299 (2010).
8. K. B. Povarova, N. K. Kazanskaya, A. G. Padalko, O. A. Skachkov, A. A. Drozdov, A. E. Morozov. In: 16Th International Plansee Seminar. ed. by. G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte. **1**, 923—934 (2005).
9. K. B. Povarova, N. K. Kazanskaya, A. A. Drozdov, O. A. Skachkov, V. P. Levin Russian metallurgy. **3**, 308—312 (2002).