



ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА СПЛАВА СИСТЕМЫ Ni–Cr–Al–Y, ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ, МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Е. А. АСТАХОВ, д-р техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
И. В. КУДЬ, Л. С. ЛИХОДЕД, Д. П. ЗЯТКЕВИЧ, кандидаты техн. наук,
М. С. ЯКОВЛЕВА, Л. И. ЕРЕМЕНКО, инженеры
(Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины)

Исследовано твердофазное взаимодействие сплава Ni–Cr–Al–Y с кремнием при температуре до 1100 °С. Установлено, что для получения сплава Ni–Cr–Al–Y+Si целесообразно использовать в качестве одной из исходных интерметаллидных составляющих сплава механолегируемый кремнием никель, что позволяет избежать присутствия свободного кремния в сплаве и гарантирует равномерное распределение кремния по объему порошка.

Ключевые слова: детонационное напыление, порошки, жаростойкий сплав Ni–Cr–Al–Y, механическое легирование кремнием, твердофазное взаимодействие, фазовый состав, распределение элементов легирования

Жаропрочные сплавы на основе никеля широко используют для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях при воздействии высоких температур и агрессивных сред [1]. Разработка новых материалов защитных покрытий путем введения в состав стандартных сплавов легирующих добавок для повышения эксплуатационных характеристик таких, как жаро- и коррозионная стойкость весьма актуальна.

В соответствии с диаграммой зависимости жаро- и коррозионной стойкости покрытий от содержания в них хрома [2] выбранный для исследования сплав (состав, мас. %: 79,0 Ni; 15 Cr; 5,8 Al; 0,2 Y) относится к наиболее жаростойким и одним из путей повышения его функциональных характеристик жаро- и термостойкости является легирование активными добавками. Среди легирующих элементов (бор, магний, цирконий, гафний и др.) кремний упоминается не часто, хотя он должен играть важную роль как элемент покрытий, который при окислении образует прочную и плотную самопассивирующуюся оксидную пленку. Некоторые исследователи изучали влияние кремния на стойкость сплавов при повышенных температурах [3, 4], однако эти работы имеют противоречивый характер и не содержат обобщений относительно механизма защиты покрытий, на основании которых можно было бы выбрать количество легирующих добавок или соединений, содержащих необходимые элементы, и назначить способ их введения в сплав.

Цель настоящей работы — исследование твердофазного взаимодействия исходных компонен-

тов сплава Ni–Cr–Al–Y с кремнием в интервале эксплуатационных температур (до 1100 °С). При получении сплавов использован метод порошковой металлургии. Существует несколько способов введения легирующих примесей [5]. Кремний можно добавлять в исходную смесь порошков никеля, хрома и алюминия с последующими операциями порошковой металлургии (смешивание, размол или механоактивация, термообработка и др.) или сначала получить соединения кремния с одной или несколькими исходными составляющими с дальнейшим смешиванием с другими компонентами сплава. Способ легирования определяется технологическими особенностями последующих процессов. В данной работе исследованы несколько методов введения кремния.

Одной из разновидностей введения примеси кремния в сложный сплав на никелевой основе является его добавление в процессе получения порошка стандартного сплава совместно с оксидом иттрия. Оксид иттрия и кремний (до 4 мас. %) добавляется на стадии смешивания к смеси порошков Ni₃Al и (Cr)Ni, предварительно полученных твердофазным синтезом в вакууме. Затем по технологической схеме, разработанной нами, при вакуумной термообработке следует ожидать прохождения диффузионных процессов взаимодействия между кремнием и основными фазами сплава Ni₃Al и (Cr)Ni.

После вакуумной термообработки при температуре 1000 °С в течение 2 ч продукты взаимодействия были изучены с привлечением рентгеновского анализа и сканирующей электронной микроскопии. Согласно данным рентгеновского анализа синтезированный материал состоит из смеси основных фаз — Ni₃Al, (Cr)Ni и кремния, который находится в свободном состоянии. Дан-

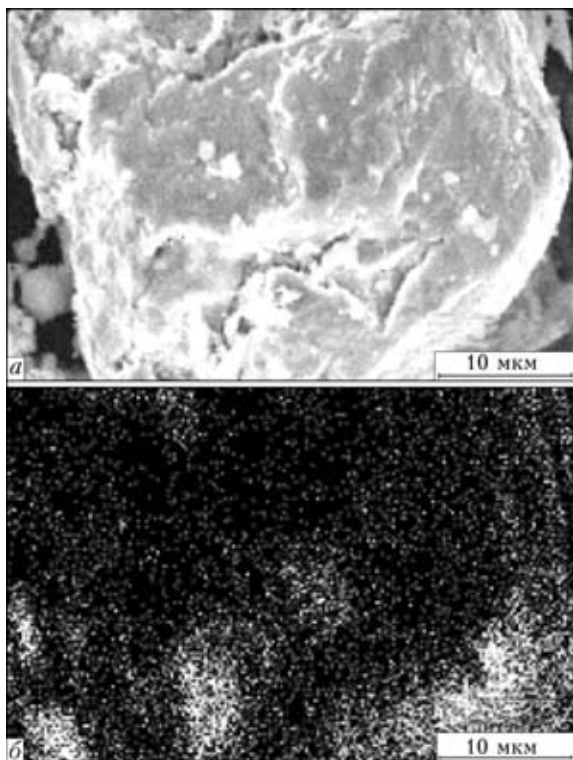


Рис. 1. Микроструктура частицы синтезированного порошка ИПМ (а) и распределение кремния в ней (в отраженных электронах) (б)

ные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного метода, представленные на рис. 1 и в табл. 1, свидетельствуют о неравномерном распределении кремния по объему. Как видно, максимальное количество кремния сконцентрировано на поверхности частиц.

Элементный состав полученного порошка максимально приближен к составу выбранного стандартного порошка.

Исследования показали, что введение легирующей примеси на стадии смешивания предварительно синтезированных порошков Ni_3Al , $Ni(Cr)$ и Y_2O_3 с последующей термообработкой в вакууме при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ не обеспечивает полного прохождения диффузионных процессов и получения продуктов без свободного кремния. Это не дает возможности полностью воспроизвести элементный состав материала в покрытиях, получаемых детонационным напылением вследствие фракционирования. В связи с упомянутым выше, а также с учетом данных о довольно значительной растворимости кремния в никеле (5 %) при комнатной температуре с образованием твердого раствора целесообразно было использовать в качестве одного из исходных компонентов сплава никель, легированный в процессе механосинтеза, кремнием. В работе [6] этот раствор идентифицируют как α -раствор, а в работе [7] — как γ -раствор. В наших исследованиях обозначим его как γ -Ni по аналогии с твердыми растворами аустенитного класса.

Таблица 1. Химический состав порошка сплава Ni-Cr-Al-Y, мас. %

Изготовитель порошка	O	Al	Si	Cr	Ni	Y
ИПМ	0,15	5,38	3,60	14,90	76,15	0,21
Коммерческий (Индия)	0	11,54	0,00	31,91	55,73	0,82

Исследование процесса твердофазного взаимодействия никеля и кремния при механосинтезе (механолегировании) включало оценку процесса от технологических факторов: силовой нагрузки (соотношения массы порошка к массе размольных тел) и продолжительности процесса.

Для изучения механосинтеза смесь порошков никеля и кремния (в расчете на получение 4 мас. % Si в никеле) предварительно смешивали в планетарной мельнице в реверсном режиме в течение 2 ч в спирте для гомогенизации реакционной смеси и после сушки подвергали высокоэнергетической обработке.

Механосинтез представляет собой высокоэнергетическое дробление, в процессе которого в твердом теле возникают внутренние напряжения, что вызывает деформацию межатомных связей, формирование дефектов кристаллического строения, возбуждение электронной подсистемы кристалла. При этом в каждом конкретном случае преобладают определенные каналы релаксации накопленной энергии. Так, при формировании новых граничных поверхностей энергетические затраты для перестройки структуры минимальны, а атомы, находящиеся в поверхностном слое, имеют большой запас избыточной энергии, что создает благоприятные условия для химических превращений контактирующих веществ.

Процесс проведен в импульсном режиме, что способствовало изменению энергии кристаллической решетки за счет формирования различных дефектов структуры (дислокаций, вакансий), в результате чего аккумулированная в системе энергия при определенных технологических параметрах стимулирует диффузионные процессы.

Продукты механосинтеза исследованы при помощи рентгенофазового анализа (табл. 2, рис. 2).

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о значительном влиянии энергонапряженности процесса, которая при постоянной скорости вращения реактора является функцией технологических параметров. При силовой нагрузке 1:5 независимо от продолжительности процесса продукты размола являются смесью исходных компонентов.

Незначительное изменение характера дифракционных максимумов никеля и кремния свидетельствует о протекании первой стадии деформации порошка (рис. 2, кривая 1). Усиление силовой нагрузки до 1:10 сопровождается частичной аморфизацией кремния, на что указывает резкое



Таблица 2. Характеристики продуктов механосинтеза в системе Ni-Si

Силовая нагрузка — соотношение масс порошок:шары	Продолжительность, мин	Фазовый состав	Период решетки никеля, нм
1:5	30	Ni, Si	0,352
	60	Ni, Si	0,353
1:10	30	Ni, Si	0,352
	60	γ -Ni, Si	0,350
1:20	30	γ -Ni, Si	0,349
	60	γ -Ni	0,347

уменьшение и размытость его дифракционных максимумов. Увеличение дефектности и напряженности никеля обнаруживается в расширении на больших углах его дифракционных отображений (рис. 2, кривая 2). Увеличение продолжительности процесса до 60 мин приводит к началу образования твердого раствора кремния в никеле (γ -Ni), о чем свидетельствует изменение периода решетки никеля.

Силовая нагрузка 1:20 сопровождается еще более заметной интенсификацией процесса. Согласно данным рентгеновского анализа изменяется не только количественный состав продуктов взаимодействия, но и наблюдается искривление картины дифракционных максимумов γ -Ni, что свидетельствует о напряженном и неравновесном состоянии системы (рис. 2, кривая 3). При продолжительности процесса 60 мин продуктом механосинтеза является твердый раствор кремния в никеле.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить технологический режим механосинтеза, продуктом которого является порошок твердого раствора кремния в никеле (γ -Ni).

Согласно технологическому процессу получение порошка сплава Ni-Cr-Al-Y+Si, который предусматривает использование после низкотемпературного твердофазного синтеза индивидуальных

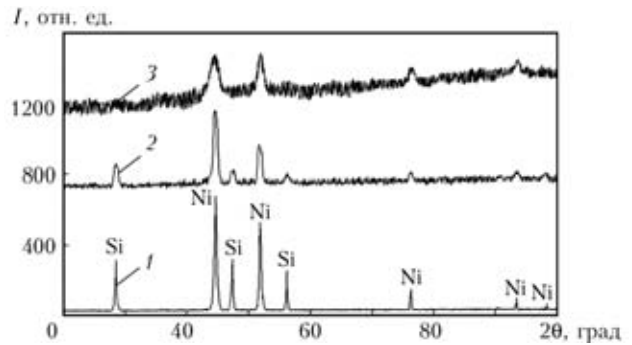


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов механосинтеза в системе Ni-Si в зависимости от силовой нагрузки при продолжительности процесса 60 мин: 1 — 1:5; 2 — 1:10; 3 — 1:20

интерметаллидов Ni₃Al и Ni(Cr) с последующим их смешиванием с оксидом иттрия, грануляцией и термообработкой в вакууме. На стадии получения порошков интерметаллидов в качестве одного из исходных компонентов используется механосинтезированный порошок твердого раствора кремния в никеле. Особое внимание уделено изучению влияния легированного никеля на температурно-временные режимы синтеза интерметаллидных фаз Ni₃Al, Ni(Cr).

Данные рентгеновского анализа синтезированных в вакууме интерметаллидов Ni₃Al и Ni(Cr), которые являются основой сплава Ni-Cr-Al-Y+Si, указывают на отсутствие в них свободного кремния.

Фазовый, элементный состав и морфология полученного порошка определена методами рентгеновского анализа, сканирующей электронной микроскопии с использованием энергодисперсионного анализа.

Как видно из рис. 3, *a* полученный порошок состоит из равноосных частиц, средний размер которых составляет примерно 60 мкм, что отвечает требованиям, предъявленным к порошкам для детонационного напыления.

Микрорентгеновский анализ экспериментально полученного порошка (рис. 4, *a*, табл. 3) под-

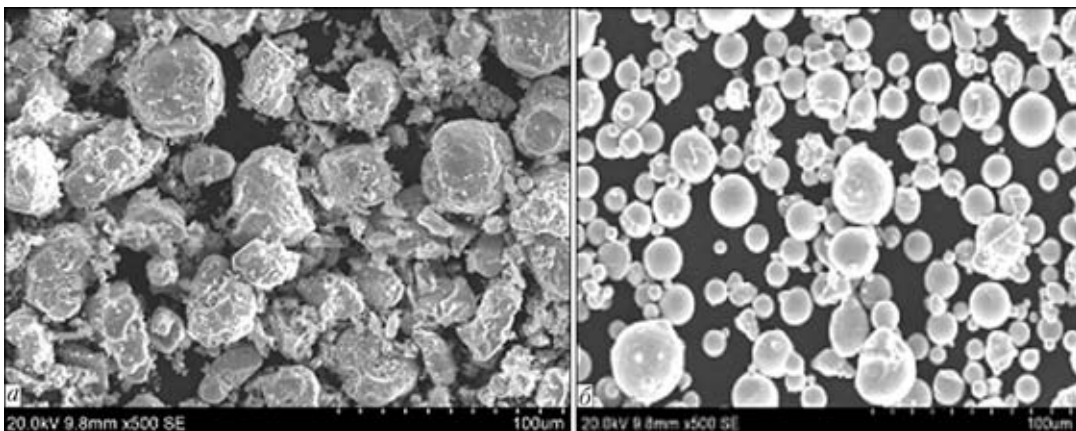


Рис. 3. Морфология порошков, полученных в ИПМ (*a*) и на фирме «Stark» (*b*)



Таблица 3. Химический состав порошков, мас. %

Изготовитель порошка	O	Al	Si	Cr	Ni	Y
ИПМ	0,15	5,38	2,6	15,4	76,26	0,21
Фирма «Stark»	—	9,54	—	21,91	67,73	0,82

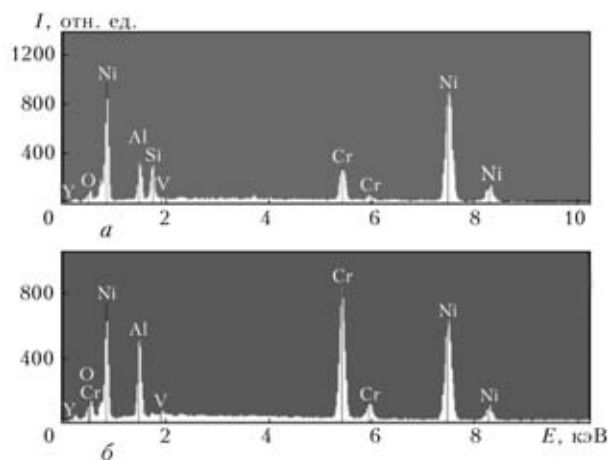


Рис. 4. Элементный состав порошков, полученных в ИПМ (Ni–Cr–Al–Y+Si) (а) и на фирме «Stark» (Ni–Cr–Al–Y) (б)

твердил присутствие в нем кремния. Энергодисперсионное сканирование полученного порошка сплава Ni–Cr–Al–Y, легированного кремнием, указывает на равномерность распределения всех элементов по объему частицы (рис. 5).

Таким образом, проведенная работа по оценке твердофазного взаимодействия исходных компонентов сплава Ni–Cr–Al–Y с кремнием в интервалах эксплуатационных температур (до 1100 °С) позволила установить, что непосредственное легирование кремнием интерметаллидных составляющих Ni₃Al и Ni(Cr) сплава Ni–Cr–Al–Y при термообработке в вакууме при температуре 1100 °С приводит к нежелательному присутствию свободного кремния в продуктах термофазного взаимодействия, а также к неравномерному распределению его в сплаве. При получении порошков сплава Ni–Cr–Al–Y–Si целесообразно использовать в качестве одной из исходных интерметаллидных составляющих сплава механолегированный кремнием никель, что позволяет избежать нежелательного присутствия свободного кремния в сплаве и

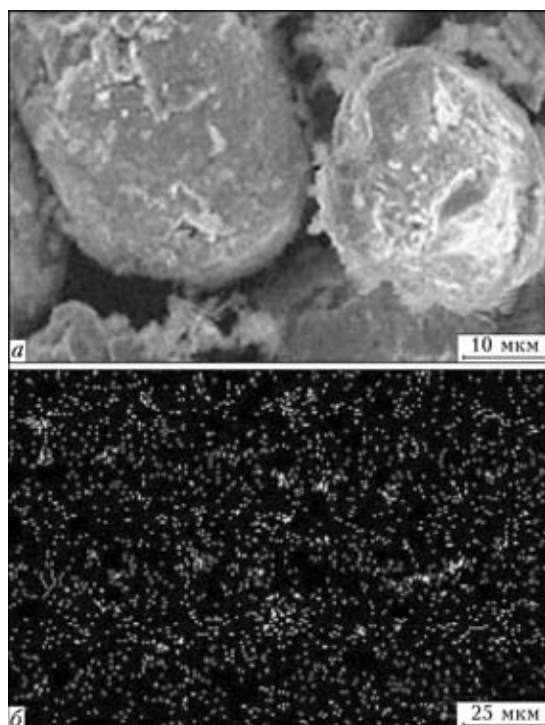


Рис. 5. Микроструктура частиц порошка из механолегированного сплава Ni–Cr–Al–Y (а) и распределение в них кремния (в отраженных электронах) (б)

гарантирует равномерное распределение кремния в объеме порошка.

1. *Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок* / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля. — М.: Металлургия, 1995. — Кн. 1. — 384 с.
2. *Improvement of oxidation resistance of NiCrAlY coatings by application of CrN or CrON interlayer* / W. Z. Li, Y. Yao, Q. M. Wang, X. Jiang et al. // *J. Mater. Res.* — 2008. — **23**, № 2. — P. 341–352.
3. *Brodin H., Eskner M. The influence of oxidation on mechanical and fracture behavior of an air plasma-sprayed NiCoCrAlY bondcoat* // *Surface Coat. Technol.* — 2004. — **187**. — P. 113–121.
4. *Thermal stability of phases in a NiCoCrAlY coating alloy* / J. J. Liang, H. Wei, G. C. Hou et al. // *J. Mater. Res.* — 2008. — **23**, № 8. — P. 2264–2274.
5. *Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок* / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля. — М.: Металлургия, 1995. — Кн. 2. — 384 с.
6. *Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды.* — М.: Металлургия, 1979. — 271 с.
7. *Шанк Ф. Структура двойных сплавов.* — М.: Металлургия, 1973. — 760 с.

The influence of solid-phase interaction of Ni–Cr–Al–Y alloy with silicon at up to 1100 °С temperatures was studied. It is established that to produce Ni–Cr–Al–Y+Si alloy it is rational to use nickel mechanically alloyed with silicon as one of the initial intermetallic components of the alloy, thus preventing presence of free silicon in the alloy and guaranteeing a uniform distribution of silicon through powder volume.

Поступила в редакцию 16.06.2009