марки ПА-4 в количестве 5 % в СВС-смесь позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых частиц карбидной фазы TiC с 2–4 до 0,17–0,35 мкм, т. е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в литом композите Al–10%TiC. А замена 30 % металлического титана в СВС-смеси на галоидную титансодержащую соль Na_2TiF_6 дает возможность синтезировать частицы TiC размером менее 100 нм, т. е. достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы в этом композите.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (государственный контракт № 14.513.11.0042).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vinod Kumar G. S., Murty B. S., Charaborty M.* // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 396. P. 143–150.
2. *Михеев Р. С., Чернышова Т. А.* // Загот. пр-ва в машиностр. 2008. № 11. С. 44–53.
3. *Напалков В. И., Махов С. В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
4. *Панфилов А. В.* // Литейщик России. 2008. № 7. С. 23–28.
5. *Амосов А. П.* // Литейное пр-во. 1999. № 1. С. 36–37.
6. *Peijie Li, Kandalova E. G., Nikitin V. I.* et al. // Scripta Mater. 2003. Vol. 49. P. 699–703.
7. *Луц А. Р., Макаренко А. Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 2008.
8. *Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Сычев А. Е.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 5. С. 9–22.
9. *Mazaheri Y., Meritian M., Emadi R., Najarian A. R.* // Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. A 560. P. 278–287.
10. *Амосов А. П., Луц А. Р., Ермошкин А. А.* и др. // Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Матер. 5-го Всерос. науч.-техн. совещ. [Электрон. изд.]. Самара: СамГТУ, 2013.
11. *Guoqing X., Quncheng F., Meizhuan Gu, Zhihao J.* // Mater. Sci. Eng. 2006. Vol. 425. P. 318–325.
12. *Song M. S., Huang B., Zhang M. X., Li J. G.* // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 584–589.
13. *Xiangha L., Zhenqing W., Zuogui Z., Xiufang B.* // Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. A332. P. 70–74.

УДК 669.54.057; 669.53.043

ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

© 2013 г. **В. Н. Санин, Д. М. Икорников, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), Московская обл., г. Черноголовка

В. Н. Санин – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории № 5 «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы» ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Институтская, 8). Тел.: (496) 524-63-55. E-mail: svn@ism.ac.ru.
Д. М. Икорников – аспирант ИСМАН. Тел.: (496) 524-62-29. E-mail: denis-ikornikov@yandex.ru.
Д. Е. Андреев – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории № 5 ИСМАН. E-mail: ade@ism.ac.ru.
В. И. Юхвид – докт. техн. наук, зав. той же лабораторией. Тел.: (496) 524-63-96. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Методом центробежной СВС-металлургии получены литые эвтектические сплавы на основе алюминида никеля эквимолярного состава NiAl–Mo (Cr, V, Nb), легированные бором и гафнием. Экспериментально установлено, что наиболее технологичным является интервал перегрузок 150–200 *g*. Показано, что конвективное движение расплава за фронтом горения под действием гравитации приводит к увеличению скорости горения, полноте химического взаимодействия в волне горения и гомогенизации состава по объему расплава продуктов горения. Установлено, что сплавы имеют композиционную структуру NiAl-зерна с незначительным количеством боридных включений (MoB, V(Cr)B, $Mo(Nb)B_2$), равномерно распределенных в матрице, состоящей из β/γ-эвтектики. Для всех 4 исследуемых составов плотность не превысила 6,7 г/см^3.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), СВС-металлургия, эвтектические сплавы, алюминиды никеля.

Cast eutectic alloys on the basis of nickel aluminide of the equimolar NiAl-Mo (Cr, V, Nb) composition with alloyed additives of boron and hafnium have been produced by centrifugal SHS-metallurgy. It is found experimentally that the acceleration range of 150–200 *g* is the most readily producible. The convective movement of melt downstream of the combustion front under the effect of gravitation is shown to result in burning rate increase, complete chemical interaction in the combustion wave and composition homogenization in the combustion product melt volume. As established, the alloys have composite structure of NiAl-grain with insignificant amount boride inclusions (MoB, V(Cr)B, Mo(Nb)B_2) uniformly distributed in the groundmass consisting of β/γ-eutectics. The density does not exceed 6,7 g/cm^3 for all four examined compositions.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), SHS-metallurgy, eutectic alloys, nickel aluminides.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиды никеля эквимолярного состава (NiAl) с кристаллической структурой типа *B*2 обладают привлекательным балансом химических и физических свойств: высокой температурой плавления (1640 °С) [1], низкой плотностью (ρ = 5,9 г/см^3) [2], а также повышенными теплопроводностью (λ = 92 Вт/(м · К)) [3] и сопротивлением к окислению (до 1300 °С) [1, 4]. Поэтому сплавы на основе NiAl рассматриваются как перспективные композиции для создания новых высокотемпературных конструкционных материалов для силовых установок турбинного типа.

В настоящее время такие материалы имеют ограниченную пластичность при нормальных температурах и недостаточную высокотемпературную прочность (низкое сопротивление ползучести). Улучшение механических характеристик сплавов на основе хрупкой интерметаллидной матрицы NiAl может быть достигнуто путем их легирования пластичными металлами, которые должны обеспечить термомеханическую стабильность при длительных нагрузках. В данном случае такие тугоплавкие элементы, как Cr, W, Mo, Re и V, являются в этом плане весьма перспективными, поскольку они образуют квазибинарные эвтектики с NiAl [5–8]. Вследствие большой температуры плавления и высокой активности компонентов получение таких материалов является сложной технической задачей. Следует отметить, что, структура и свойства этих сплавов очень чувствительны к составу и способу их получения.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения литых сплавов на основе алюминидов никеля методом центробежной СВС-металлургии [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В общем виде химическую схему для получения литых сплавов на основе алюминидов никеля методом СВС-металлургии можно представить как

$$(1 - \alpha)\mathrm{NiO} + \alpha\mathrm{Al} + (ЛД) + (МД) \rightarrow$$
$$\rightarrow [\mathrm{Ni}_x\mathrm{Al}_y\text{–}ЛМ\text{–}МД] + \mathrm{Al_2O_3} + Q,$$

где *ЛД* – легирующие добавки (Cr_2O_3, MoO_3, V_2O_5, MnO_2 и др.), *ЛМ* – легирующие металлы (Cr, Mo, Co, V, Mn и др.), *МД* – модифицирующие добавки (B, Hf и др.), *Q* – тепловой эффект.

Такие смеси способны к горению в широком интервале соотношений реагентов, а температура их горения может превышать 3000 °С, что позволяет получать конечные продукты в литом виде.

Схема приготовления экзотермических составов включает:

– дозировку компонентов;

– смешивание в планетарном смесителе в течение 15 мин;

– засыпку шихты в тугоплавкие графитовые формы диаметром 40 и 80 мм;

– последующее их размещение на роторе центробежной СВС-установки радиального типа [11].

Конструкция установки позволяет реализовать перегрузки до 1000 *g*. Внутренняя поверхность графитовых форм плакировалась оксидом алюминия с целью минимизации химического взаимодействия продуктов горения с материалом формы.

На **рис. 1** представлены 4 основные стадии процесса синтеза литых материалов методом СВС-металлургии в поле центробежных сил. После воспламенения шихты электрической спиралью (см. рис. 1, *а*) по смеси распространяется фронт горения (рис. 1, *б*), за которым формируется слой расплава продуктов горения, состоящий из 2 фаз – металлической и оксидной (Al_2O_3). Вследствие их взаимной нерастворимости и значительной разницы в удельном весе, под действием гравитации происходит взаимное разделение (см. рис. 1, *в*). На завершающей стадии за счет теплообмена расплав остывает и кристаллизуется (рис. 1, *г*). Образующийся слиток представляет собой двухслойный продукт, в ко-

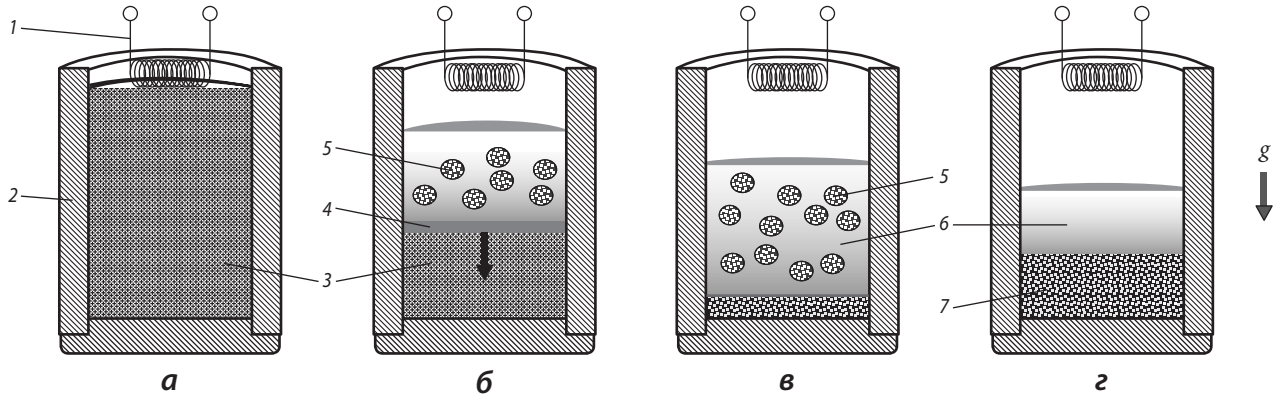

Рис. 1. Основные стадии синтеза литых материалов методами СВС-металлургии

а – подготовка смеси и заполнение формы для сжигания, ***б*** – горение, ***в*** – фазоразделение, ***г*** – остывание и формирование кристаллической структуры

1 – инициирующая спираль, ***2*** – тугоплавкая форма, ***3*** – исходный высокоэкзотермический состав, ***4*** – фронт горения, ***5*** – капли металлической фазы, ***6*** – оксидная фаза (Al_2O_3), ***7*** – слиток целевого сплава

тором нижний слой представляет собой металлический сплав, а верхний – оксидный раствор.

Расчетный состав синтезируемых сплавов приведен в **табл. 1**. Первые два состава (*I*, *II*) представляют квазибинарные эвтектические составы NiAl–(Mo, Cr), легированные Hf и B, а последние (*III* и *IV*) имеют более комплексное легирование.

В экспериментах измеряли скорость горения ($U_г$), величину разброса (η_1) и глубину выхода целевого продукта в слиток (η_2). Расчет их значений проводили по следующим формулам:

$$U_г = h/t,$$

$$\eta_1 = \frac{M_0 - M}{M_0} \cdot 100\ \%,$$

$$\eta_2 = \frac{m_{эксп}}{m_{расч}} \cdot 100\ \%,$$

где h – высота образца, t – время горения, $m_{эксп}$ и $m_{расч}$ – экспериментальная и расчетная массы слитка; M_0 и M – начальная и конечная массы образца.

Микроструктуру полученных сплавов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на установке сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных продуктов проводили на дифрактометре Дрон-3 (CuK_α-излучение) с интервалом съемки $2\theta = 10°\div80°$. Плотность сплавов измеряли гравиметрическим способом по ГОСТ 18898-89.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности горения исходных составов и гравитационной сепарации продуктов синтеза

Экспериментальные исследования составов *I–IV* проводили в интервале перегрузок $a = 50\div400\ g$. Выявлено, что для синтеза литых сплавов оптимальным является диапазон $a = 150\div200\ g$. Слитки, полученные в этих условиях, имели массу, близкую к расчетной (около 98 мас.%), а разброс состава в процессе горения не превышал 1,5 мас.%. После синтеза металлический и оксидный слои механически легко разделялись на целевой сплав

Таблица 1. Расчетный состав исследуемых сплавов

№ состава	Хим. состав	Содержание, мас.%							
		Ni	Al	Mo	Cr	V	Nb	Hf	B
I	NiAl–Mo	55	25	19	–	–	–	0,3	0,7
II	NiAl–Cr	52	24	–	23	–	–	0,3	0,7
III	NiAl–Cr–V	52	24	–	12	11	–	0,3	0,7
IV	NiAl–Mo–Nb–Cr	52	24	8	5	–	9	0,3	1,9

Рис. 2. Внешний вид образцов литых СВС-сплавов на основе NiAl

и оксидный раствор (Al_2O_3). Внешний вид литых образцов после синтеза при a = 200 g, извлеченных из тугоплавкой формы, представлен на **рис. 2**. У всех них в центре верхней части присутствовала небольшая усадочная раковина, что является характерным признаком для литых материалов. На поперечном разрезе слитка остаточная пористость не наблюдалась.

В экспериментах по синтезу образцов при различных значениях g было выявлено существенное увеличение скорости горения (**рис. 3**): от 2 до 6,8 см/с для состава *II* и от 2 до 8,2 см/с для состава *III*. Наиболее интенсивное увеличение скорости распространения фронта (более чем в 4 раза) наблюдалось в интервале значений a = 10÷150 g. Рост величины $U_г$ обусловлен принудительной фильтрацией высокотемпературного расплава в исходную смесь [12–14].

Конвективное движение расплава за фронтом горения под действием гравитации приводит к увеличению полноты химического взаимодействия в волне горения и гомогенизации состава по объему расплава продуктов горения.

Следует отметить, что наряду со значительным повышением скорости горения и ростом гравитации наблюдается существенное снижение величины разброса (η_1), а глубина выхода целевого продукта (η_2) в слиток приближается к расчетному значению (см. рис. 3).

Исследование фазового состава и микроструктуры сплавов

Результаты РФА материалов, полученных в оптимальных гравитационных условиях (200 g), представлены в **табл. 2**. Анализ этих данных показывает, что все синтезируемые сплавы формируются на основе β-фазы (твердый раствор на основе NiAl) и γ-фазы (твердый раствор на основе Mo, Cr, Nb и V) с незначительным содержанием интерметаллидных соединений, в том числе боридов.

Таблица 2. Фазовый состав литых СВС-сплавов на основе NiAl

№ состава	Хим. состав	Фазовый состав
I	NiAl–Mo	β-NiAl, γ-Mo_{ss}, MoB
II	NiAl–Cr	β-NiAl, γ-Cr_{ss}, CrB
III	NiAl–Cr–V	β-NiAl, γ-Cr_{ss}, V(Cr)B
IV	NiAl–Mo–Nb–Cr	β-NiAl, γ-Mo_{ss}, Cr(V)B, Mo(Nb)B_2

Примечание. ss (solid solution) – твердый раствор на основе соответствующего металла.

На **рис. 4** представлены микроструктуры для 4 исследуемых составов. Видно, что все полученные образцы имеют композиционную структуру, сформированную непосредственно в процессе СВС.

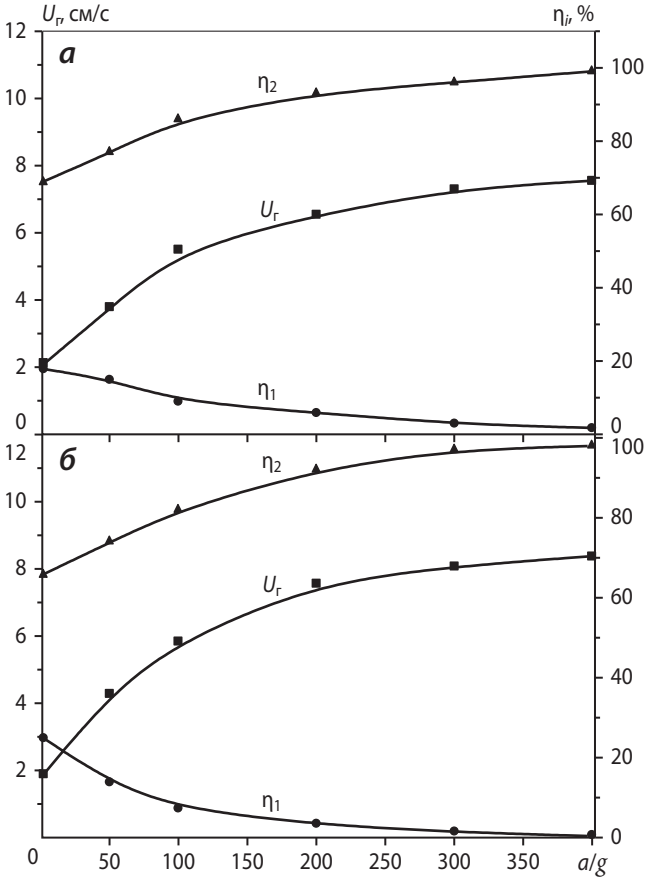

Рис. 3. Влияние перегрузки на скорость горения, разброс смеси и полноту выхода металлической фазы в слиток
а – смесь состава *II* (NiAl–Cr), ***б*** – *III* (NiAl–Cr–V)

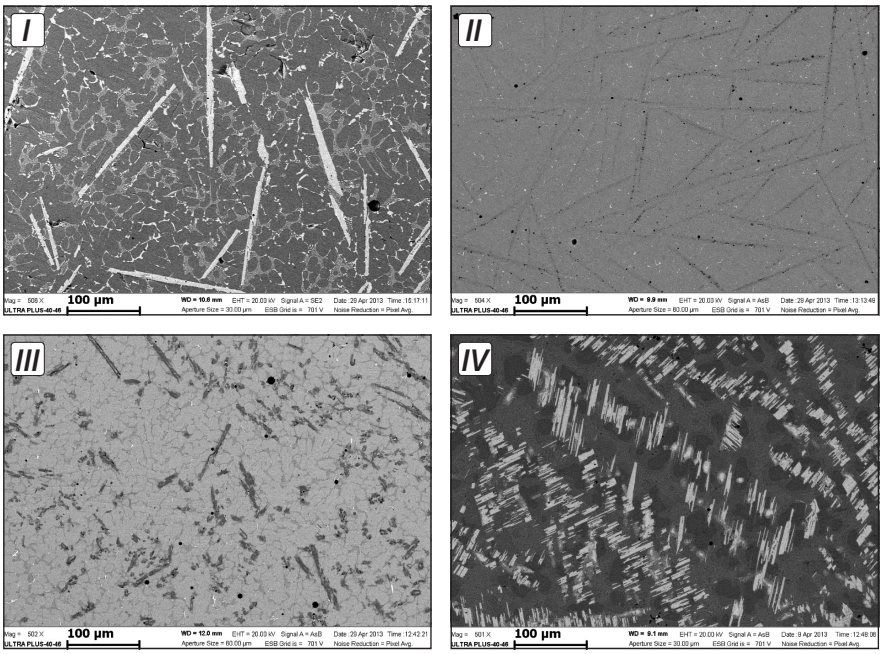

Рис. 4. Микроструктура литых СВС-сплавов на основе NiAl
I – NiAl–Mo, ***II*** – NiAl–Cr, ***III*** – NiAl–Cr–V, ***IV*** – NiAl–Mo–Nb–Cr

Микроанализ структурных составляющих и распределение элементов, представленные на **рис. 5–8**, позволяют утверждать, что основной является β-фаза.

Таким образом, в сплаве, полученном из состава *I* (см. рис. 5), можно выделить 3 основные структурные составляющие: матрицу с эвтектической структурой β/γ (серые волокнистые выделения), состоящую из твердого раствора на основе Mo и NiAl, зерна NiAl (темно-серые области) и пластинчатые (светло-серые) выделения боридов молибдена (MoB).

Образец из смеси *II* (см. рис. 6) имеет с схожую с предыдущим структуру и формируется

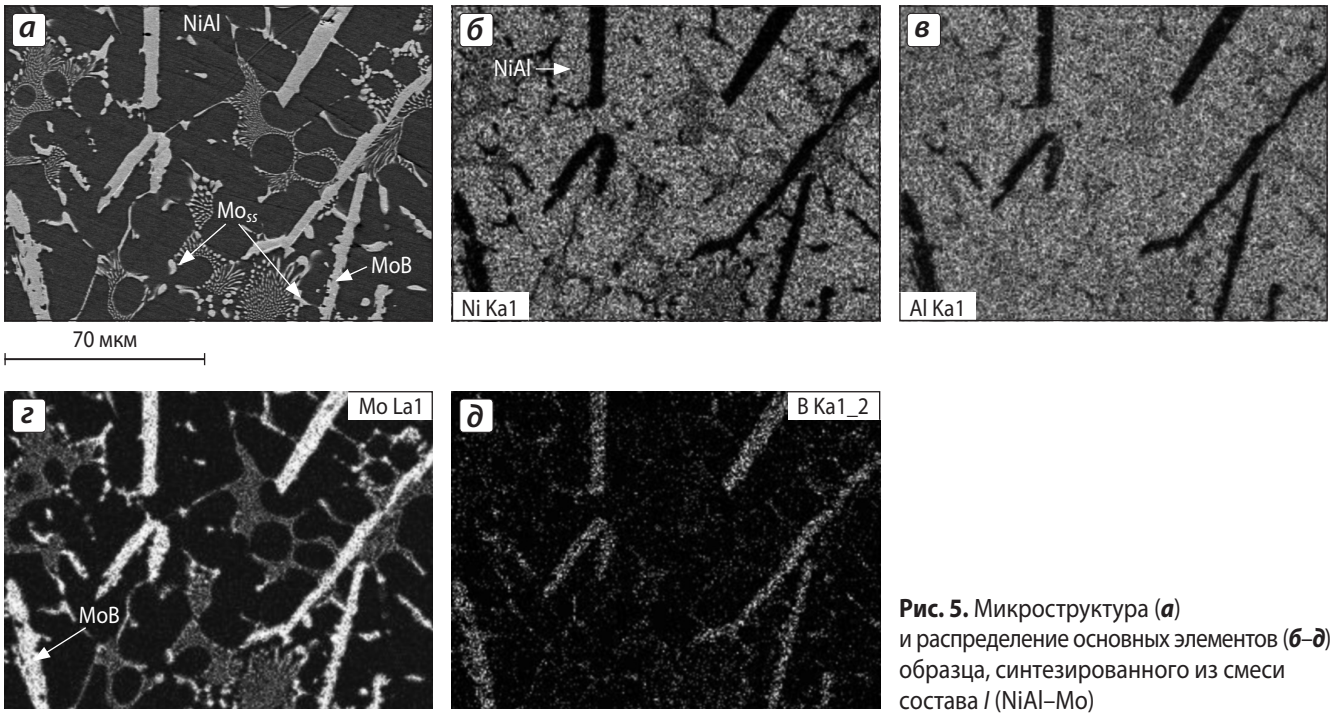

Рис. 5. Микроструктура (***а***) и распределение основных элементов (***б–д***) образца, синтезированного из смеси состава *I* (NiAl–Mo)

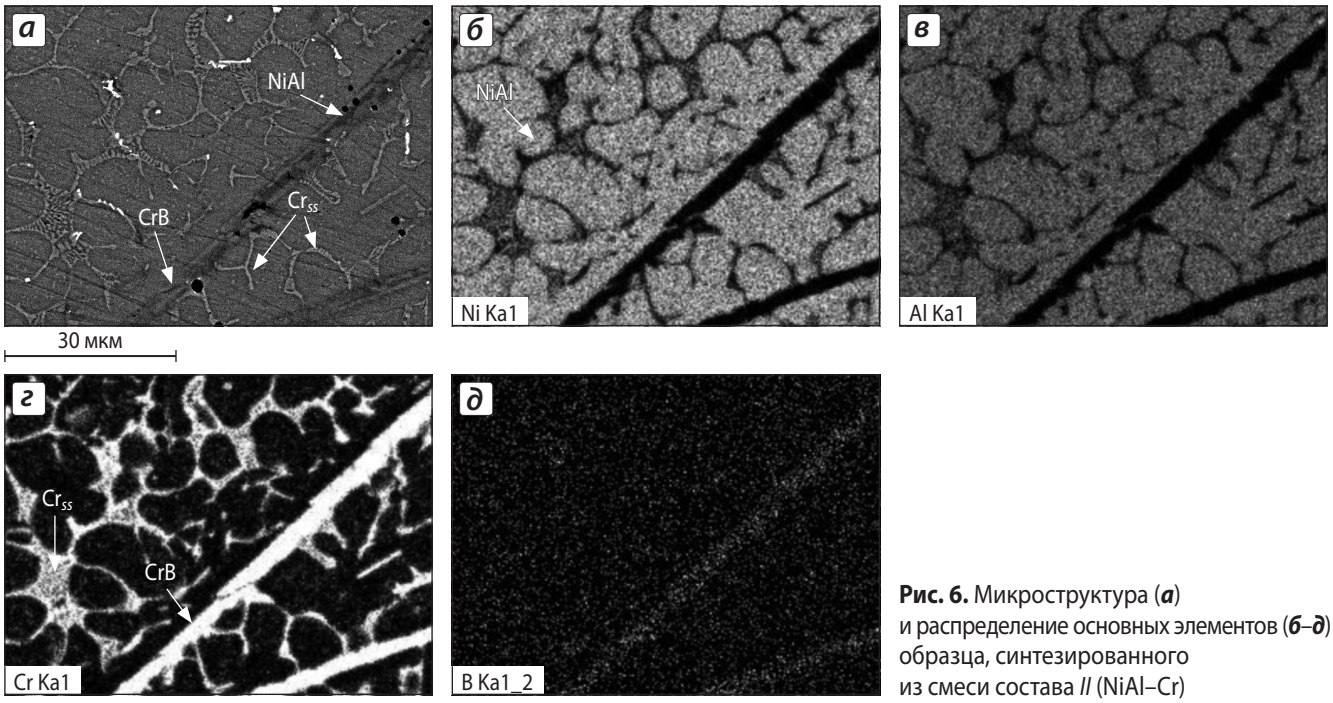

Рис. 6. Микроструктура (***а***) и распределение основных элементов (***б–д***) образца, синтезированного из смеси состава *II* (NiAl–Cr)

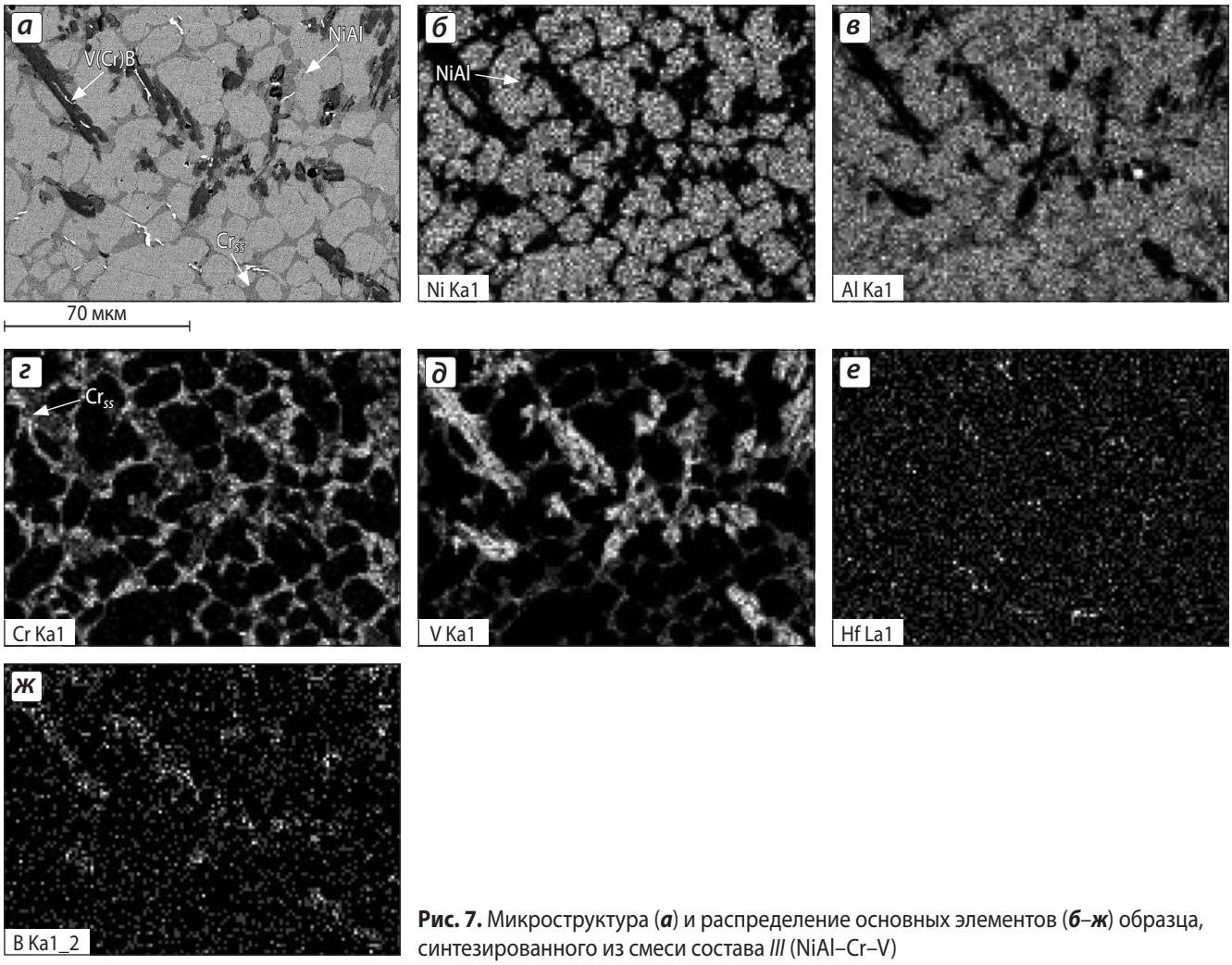

Рис. 7. Микроструктура (***а***) и распределение основных элементов (***б–ж***) образца, синтезированного из смеси состава *III* (NiAl–Cr–V)

из тонких (светло-серых) пограничных выделений β/γ-эвтектики, где γ – твердый раствор на основе Cr. Серые области принадлежат фазе NiAl, тонко-пластинчатые (темно-серые) выделения относятся к боридам хрома (CrB), а редкие светло-серые пограничные включения – это твердый раствор на основе Cr, обогащенный Hf.

Структура сплава состава *III* (см. рис. 7) формируется из NiAl со средним размером зерен ~ 10 мкм (светло-серые области). Зерна β-фазы равномерно распределены в матрице (темно-серые прослойки), состоящей из твердого раствора на основе Cr, содержащего V и Al. Фаза на основе боридов включает V и Cr и, по-видимому, является твердым раствором CrB в VB. При большем увеличении было выявлено, что матрица имеет ультрадисперсную эвтектическую структуру.

Образец из состава *IV* (см. рис. 8) имеет композитную структуру. Это объясняется повышенным содержанием в нем бора. Формируемые бориды образуют колонии пластинчатых выделений в составе сплава. При этом в матрице по-прежнему наблюдается эвтектическая структура, а зерна NiAl фазы распределены в ней в виде крупных выделений размером ~ 30÷40 мкм.

Результаты измерения плотности сплавов

Результаты измерения плотности (ρ) синтезированных из смесей *I–IV* сплавов представлены в **табл. 3**. Видно, что для всех четырех составов

Таблица 3. Результаты измерения плотности сплавов

№ состава	Фазовый состав	ρ, г/см^3
I	NiAl–Mo	6,4
II	NiAl–Cr	6,3
III	NiAl–Cr–V	6,2
IV	NiAl–Mo–Nb–Cr	6,7

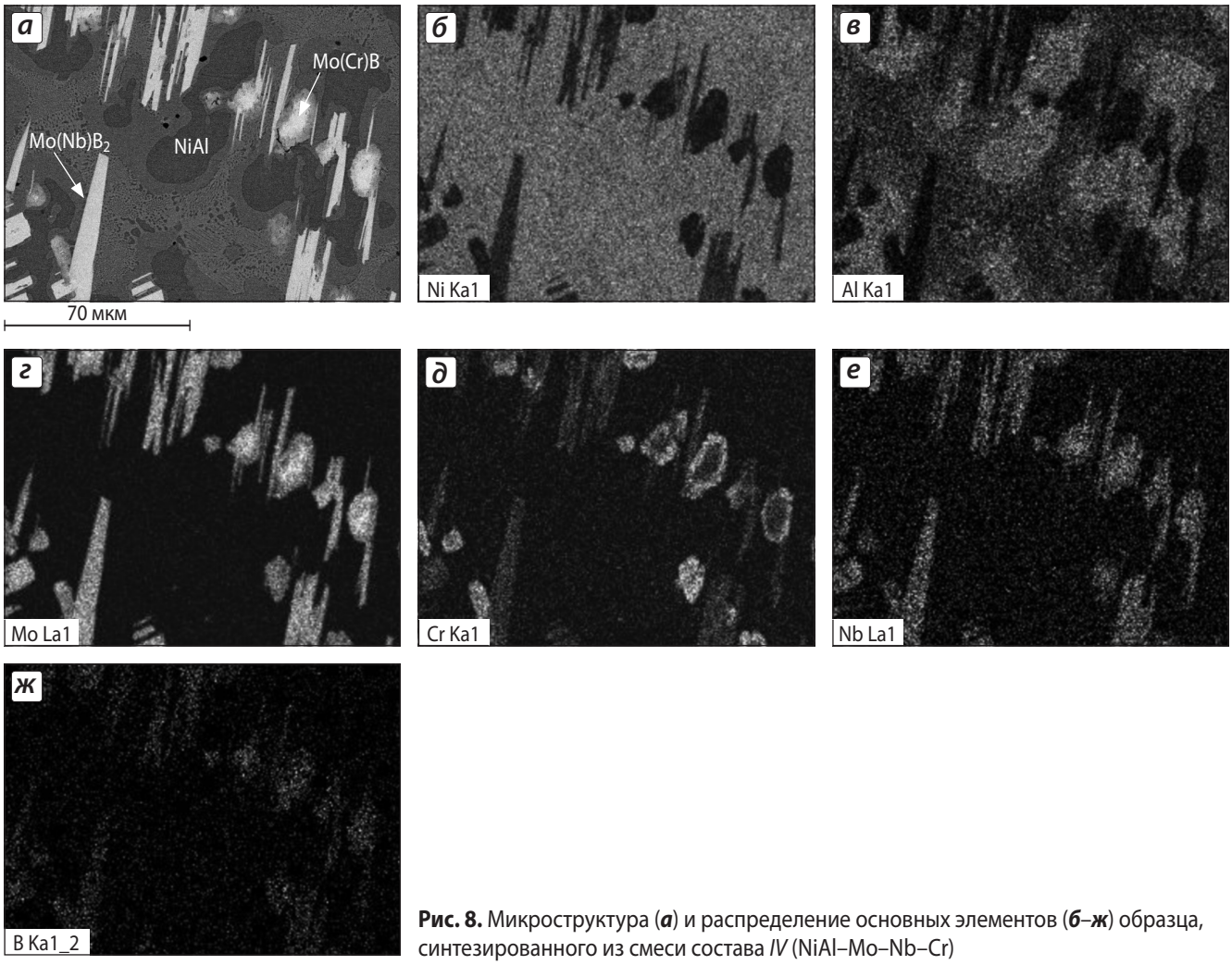

Рис. 8. Микроструктура (***а***) и распределение основных элементов (***б–ж***) образца, синтезированного из смеси состава *IV* (NiAl–Mo–Nb–Cr)

величина ρ не превысила 6,7 г/см^3. Такие значения плотности в совокупности с высоким объемным содержанием NiAl являются привлекательными для применения полученных сплавов в качестве новых жаростойких материалов и покрытий из них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезированы в режиме горения эвтектические сплавы на основе алюминида никеля эквимолярного состава (NiAl). Показано, что они имеют композиционную структуру NiAl-зерна и небольшое количество боридных включений (MoB, V(Cr)B, Mo(Nb)B_2), равномерно распределенных в матрице, состоящей из β/γ-эвтектики.

Установлено, что наиболее технологичным интервалом перегрузок при получении сплавов являются значения a = 150÷200 g. Скоротечность процесса СВС и защита оксидным слоем (Al_2O_3) от окисления позволяют синтезировать литые сплавы в атмосфере воздуха, что невозможно для существующих промышленных методов (порошковая металлургия, горячее изостатическое прессование (HIP), реакционное спекание, электроимпульсное спекание (SPS) и т. д.).

Полученные в ходе исследований результаты станут научной основой для получения новых высокотемпературных конструкционных материалов, используемых при производстве силовых установок турбинного типа, которые будут обладать комплексом повышенных эксплуатационных характеристик (прочность, износостойкость, термическая стабильность, химическая стойкость и т. д.), а также способствовать созданию новых функциональных материалов на их основе.

Работа выполнена
при финансовой поддержке ФЦП
«Исследования и разработки по приоритетным
направлениям развития научно-технологического
комплекса России на 2007–2013 гг.»
(госконтракт № 14.513.11.0001).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Банных О. А., Поварова К. Б.* // Технология легких сплавов. М.: ВИЛС, 1992. № 5. С. 2–32.
2. *Noebe R. D., Bowman R. R., Nathal M. V.* // Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds / Eds. N. S. Stoloff, V. K. Sikka, N.-Y.: Chapman & Hall, 1996. P. 212–296.
3. *Terada Y., Ohkubo K., Nakagawa K.* et al. // Intermetallics. 1995. Vol. 3. P. 347.
4. *Grabke H. J.* // Ibid. 1999. Vol. 7. P. 1153.
5. *Frommeyer G., Rablbauer R.* // Steel Res. Int. 2008. Vol. 79, № 7. P. 507.
6. *Sheng L., Zhang W., Guo J., Ye H.* // Mater. characterization. 2009. Vol. 60. P. 1311.
7. *Barabash M., Martynchuk E.* // Funct. Mater. 2005. Vol. 12, № 3. P. 512.
8. *Sheng L., Guo J., Ye H.* // Mater. and Design. 2009 Vol. 30. P. 964.
9. *Yukhvid V. I.* // Pure Appl. Chem. 1992. Vol. 64, № 7. P. 977.
10. *Yukhvid V. I., Vishnyakova G. A., Silyakov S. L.* et al. // Intern. J. SHS. 1996. Vol. 5, № 1. P. 93.
11. *Санин В. Н., Андреев Д. Е., Пугачева Е. В.* и др. // Неорган. матер. 2009. Т. 45, № 7. С. 839.
12. *Yukhvid V. I., Sanin V. N., Merzhanov A. G.* // The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes. Processing by Centrifugation / Eds. L. L. Regel, W. R. Wilcox. Kluwer Academic, 2001. P. 185–200.
13. *Sanin V. N., Yukhvid V. I., Merzhanov A. G.* // Intern. J. SHS. 2002. Vol. 11, № 1. P. 31.
14. *Sanin V. N., Andreev D. E., Ikornikov D. M., Yukhvid V. I.* // J. Acta Phys. Polonica A. 2011. Vol. 120, № 2. P. 331.