

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ НИХРОМОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПОЛУФАБРИКАТЫ

Докт. техн. наук, проф. ЛОВШЕНКО Ф. Г., докт. техн. наук, доц. ЛОВШЕНКО Г. Ф.

*Белорусско-Российский университет,
Белорусский национальный технический университет*

Для производства деталей, работающих в жестких температурно-силовых условиях и определяющих надежность, долговечность, коэффициент полезного действия энергетических установок, нашли широкое применение дисперсно-упрочненные никель (ВДУ-1, ВДУ-2, TD-никель и DS-никель) и нихром (TD-нихром). Эти материалы используют для производства камер сгорания, лопаток газовых турбин, стабилизаторов пламени и других деталей, работающих при температуре 1100–1300 °С, а также в качестве конструкционных материалов для производства элементов теплозащитных панелей орбитальных космических кораблей многократного действия, подвергающихся аэродинамическому нагреву при входе в плотные слои атмосферы. Кроме того, они перспективны для изготовления трубопроводов и сосудов давления, работающих при высоких температурах в агрессивных средах [1]. Высокая жаропрочность их обусловлена тем, что роль упрочняющих фаз в этом случае выполняют нано-/субмикроразмерные частицы термодинамически стабильных соединений, имеющих большое значение модуля сдвига и стойкости против коагуляции и роста при температурах, достигающих температуры плавления основы. В материалах ВДУ-1, ВДУ-2, TD-никель и DS-никель, TD-нихром фазами, вызывающими дисперсное упрочнение, являются оксиды ThO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 в количестве до 3 %. По сравнению с дисперсно-упрочненным никелем нихромы, содержащие до 20 % хрома, характеризуются более высокими значениями жаростойкости и коррозионной стойкости, а также прочности при температурах, достигающих 800 °С. Выше 900 °С материалы с основой нихрома по прочности уступают никелевым.

Технология производства данных материалов основана на получении дисперсно-упрочненной порошковой композиции с последующей переработкой ее в полуфабрикаты методами порошковой металлургии, включающей этапы брикетирования, спекания, горячего прессования (экструзия или прокатка). Первый этап наиболее сложный и дорогостоящий. Для изготовления дисперсно-упрочненной композиции используются химические методы (химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление из растворов, химическое осаждение из растворов), основными недостатками которых являются большая трудоемкость процесса, низкая чистота порошковой композиции, экологическая опасность, неуниверсальность [2].

Указанных недостатков лишена технология, основанная на реакционном механическом легировании, заключающаяся в обработке в механореакторе реакционноспособных порошковых систем, в процессе которой протекают механически активируемые фазовые и структурные превращения, приводящие к формированию гранулированной композиции со структурой основы субмикроразмерного типа, границы зерен и субзерен которой стабилизированы образовавшимися в процессе реализации технологии наноразмерными включениями упрочняющих фаз [3]. Исходная шихта наряду с порошком основы должна содержать порошки компонентов, способных взаимодействовать между собой или с основой с образованием термодинамически стабильных соединений, имеющих большое значение модуля сдвига. Наиболее эффективно применение в качестве легирующих компонентов металла, имеющего высокое сродство к кислороду, и кислородсо-

держашего соединения с низкой термодинамической стабильностью. В этом случае основной упрочняющей фазой являются наноразмерные частицы оксида легирующего элемента. Установлено, что в качестве последней в ряде случаев эффективен оксид алюминия Al_2O_3 . В отличие от ThO_2 , HfO_2 и Y_2O_3 он является нетоксичным, а стоимость алюминия, входящего в его состав, на порядок ниже стоимости Th, Hf и Y.

Результаты оптимизации состава исходной порошковой композиции и условий механического легирования при получении дисперсно-упрочненных нихромов представлены в [4]. Механическое легирование проводилось в механореакторе вибрационного типа. В качестве исходных компонентов служили стандартные порошки никеля – ПНК-ОТ2, алюминия – ПА4, технически чистых хрома и оксида молибдена (VI). Основа – никелевый порошок в виде примесей содержал 0,2 % кислорода, связанного в оксиды никеля, являвшихся компонентами механически и термически активируемых окислительно-восстановительных превращений, протекающих в композициях. Максимальной прочностью (σ_B , σ_B^{800} , σ_B^{1000}) обладают материалы, полученные из шихты порошков двух составов: 1) «Ni – 20 % Cr – 3 % Al»; 2) «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO_3 ». Оптимальный режим механического легирования нихромов по сравнению с никелем характеризуется более высокой энергонапряженностью процесса обработки шихты в механореакторе, достигаемой увеличением ускорения рабочих тел и уменьшением количества шихты в рабочей камере. При продолжительности обработки, равной 12 ч, и степени заполнения камеры рабочими телами – 80 % оптимальная величина ускорения рабочих тел изменяется в пределах $150\text{--}160\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$, а соотношение объемов рабочих тел и шихты – 11:12.

После механического легирования в системе «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)» основой является твердый раствор хрома в никеле. Наряду с ним существует твердый раствор никеля в хrome. Большая часть алюминия связана в соединения с никелем – Ni_3Al и $NiAl$. Фаза $NiAl$ обеднена алюминием и описывается формулой $Ni_{1,1}Al_{0,9}$. Оставшийся алюминий растворен в никеле, а также связан в наноразмерные рентгено-

аморфные включения оксида, образующегося в результате взаимодействия легирующего элемента с кислородом шихты. В механически легированной композиции зерна основы имеют размер менее 0,1 мкм и состоят из блоков величиной не более 0,05 мкм. Плотность дислокаций имеет порядок $10^{10}\text{--}10^{11}\text{ см}^{-2}$.

Введение в систему «Ni – Cr – Al» оксида MoO_3 , являющегося поставщиком кислорода, необходимого для образования упрочняющих фаз – оксидов хрома и алюминия (композиция «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO_3 »), усложняет физико-химические процессы, имеющие место в этих материалах. Основным отличием фазового состава механически легированных никелевых композиций с MoO_3 от систем без него является наличие во всех случаях соединения $Ni_{0,76}Mo_{1,24}$, образующегося при взаимодействии восстановленного из MoO_3 молибдена с никелем. Развитие механически активируемых окислительно-восстановительных превращений в композиции определяет содержание фаз, вызывающих дисперсное упрочнение материалов – оксидов хрома и алюминия, представляющих собой наноразмерные рентгеноаморфные кластеры [2].

Для стабилизации фазового состава и дегазации механически легированных композиций обязательной операцией является отжиг, который может сочетаться с термомеханической обработкой, направленной на получение полуфабрикатов горячей экструзией. При этом имеют место такие физико-химические процессы, как диффузия, рекристаллизация, растворение включений, выделение и рост новых фаз и другие, способствующие переходу системы к равновесному или близкому к нему состоянию. Это обеспечивает стабильность структуры и свойств, являющуюся необходимым условием надежности и долговечности изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

В связи с этим целью данной работы являлись оптимизация процессов отжига холодно-прессованных брикетов из механически легированных композиций, их переработка в полуфабрикаты горячей экструзией и изучение фазового состава, структуры и свойств материалов.

Методика исследования. Исследование выполнено на двух механически легированных композициях «Ni – 20 % Cr – 3 % Al», «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO₃». Исходные порошки, состав и условия обработки шихты в механореакторе являлись оптимальными и соответствовали приведенным в [4]. Гранулированная композиция, полученная реакционным механическим легированием, насыпалась в контейнер из технического железа с толщиной стенки 0,2–0,3 мм и подвергалась холодному брикетированию в стальной пресс-форме методом двустороннего прессования до плотности 70–75 % от теоретической.

Отжиг холоднопрессованных брикетов проводился в вакууме при давлении 50 Па. Полуфабрикаты в виде прутков диаметром 12 мм получали горячей экструзией отожженных брикетов. Определение механических свойств проводили на машине INSTRON на пропорциональных цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 4,0 и 5,0 мм с начальной расчетной длиной 20 и 25 мм соответственно.

Оптимизация процесса экструзии осуществлялась в два этапа. На первом с целью определения граничных значений факторов, являющихся необходимыми данными для оптимизации технологии, методом однофакторного эксперимента исследовано влияние условий обработки на механические свойства материалов; на втором с использованием математического планирования экспериментов найдена и описана область оптимума.

Структуру и фазовый состав исследовали стандартными методами оптической, электронной микроскопий и рентгеноструктурного анализа.

Результаты исследования и их обсуждение. Основными факторами, оказывающими влияние на свойства материалов при отжиге, являются температура $t_{отж}$ и время $\tau_{отж}$, значения которых варьировались в интервалах 800–1200 °С и 0,5–4,0 ч соответственно.

Анализ результатов исследования, представленных на рис. 1 и 2, показывает, что с увеличением температуры отжига до 900 °С прочность нихрома, изготовленного из шихты «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)», возрастет. У комплекснолегированного сплава полученной порошковой композиции «Ni – Cr (15 %) – Al (1,2 %) – MoO₃ (2,7 %)» это явление имеет место при отжиге до 1000 °С. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к разупрочнению материалов.

Увеличение времени отжига до 2 ч оказывает положительное влияние на прочность сплавов. В дальнейшем наблюдается ее незначительное снижение. Причем с повышением температуры испытаний эта тенденция уменьшается.

Отжиг продолжительностью более 1 ч положительно влияет на пластичность дисперсноупрочненных нихромов. У первого и второго сплавов этот процесс получает развитие при температурах обработки выше 900 и 1000 °С соответственно.

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать вывод, что оптимальным комплексом свойств обладают материалы, полученные из брикетов, подвергнутых термической обработке в течение 2 ч, причем температура отжига механически легированных композиций «Ni – 20 % Cr – 3 % Al» и «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO₃» должна составлять 900 и 1000 °С соответственно.

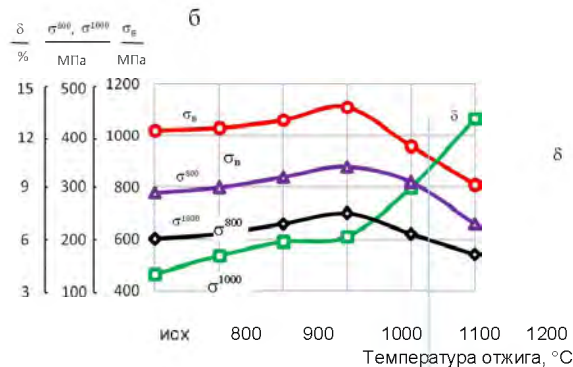
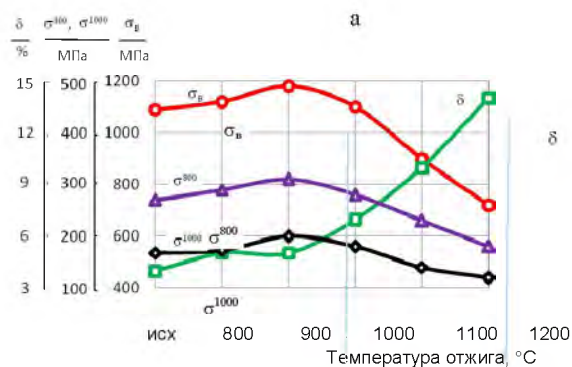


Рис. 1. Влияние температуры отжига на свойства материала: а – «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)»; б – «Ni – Cr (15 %) – Al (1,2 %) – MoO₃ (2,7 %)»

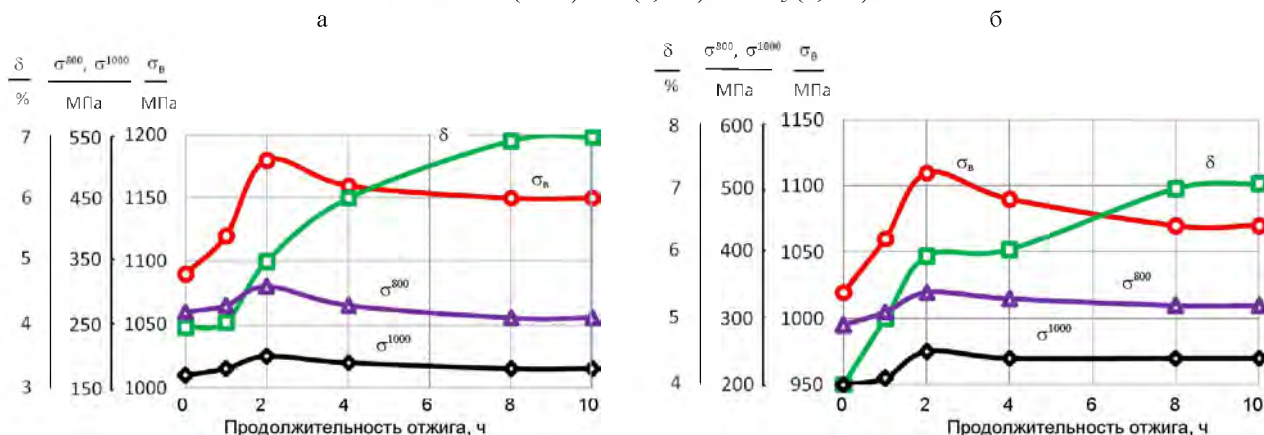


Рис. 2. Влияние времени отжига на свойства материала: а – «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)»; б – «Ni – Cr (15 %) – Al (1,2 %) – MoO₃ (2,7 %)»

Исходя из анализа зависимостей исследуемых параметров от температуры и продолжительности отжига, можно с большой достоверностью предположить, что совместное влияние этих факторов на свойства незначительно и необходимость описания области оптимума с использованием многофакторного эксперимента не обоснована.

Основными факторами, оказывающими влияние на свойства материалов при экструзии, являются температура нагрева брикетов $t_{экс}$ и коэффициент вытяжки ϵ , значения которых варьировались в интервалах 1050–1200 °С и 8–20 соответственно. Температура нагрева прессового инструмента, изготовленного из стали 3Х2В8Ф, определялась теплостойкостью последней и составляла 580 °С. Результаты исследования представлены на рис. 3 и 4.

Анализ данных (рис. 3) показывает, что увеличение температуры нагрева брикетов под экструзию до 1100 °С практически не оказывает негативного влияния на прочность, в то же время приводит к повышению пластичности материалов. Дальнейший рост температуры нагрева брикетов с учетом получения максимальной прочности при достаточной пластичности является нецелесообразным.

Увеличение коэффициента вытяжки при экструзии в обоих случаях оказывает позитивное влияние на прочность полуфабрикатов. Зависимость относительного удлинения от этого фактора имеет более сложный характер – вначале рост величины коэффициента вытяжки до значений 14 приводит к повышению пластичности, в дальнейшем начинается ее уменьшение и при значении 20 относительное удлинение составляет 5–6 %.

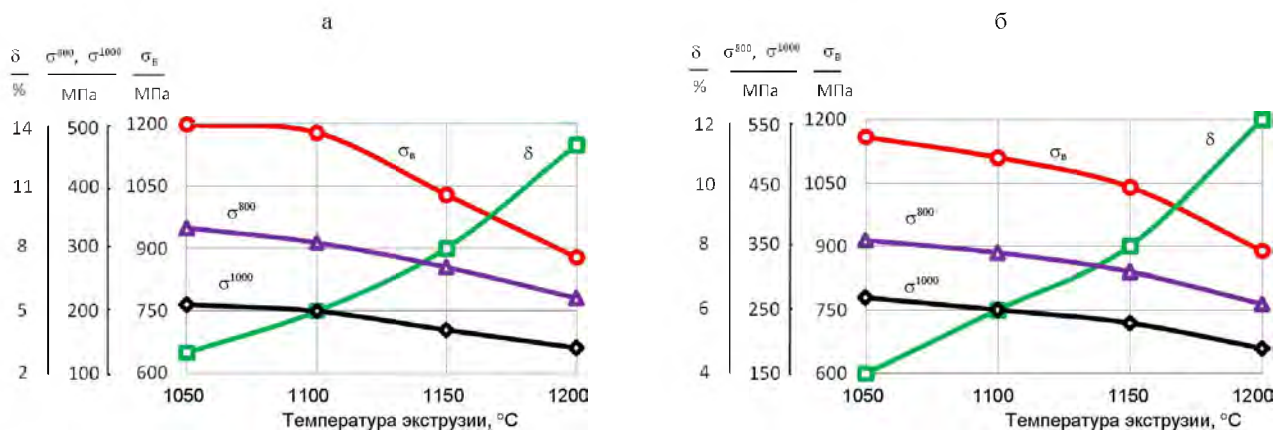


Рис. 3. Влияние температуры экструзии на свойства материала: а – «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)»; б – «Ni – Cr (15 %) – Al (1,2 %) – MoO₃ (2,7 %)»

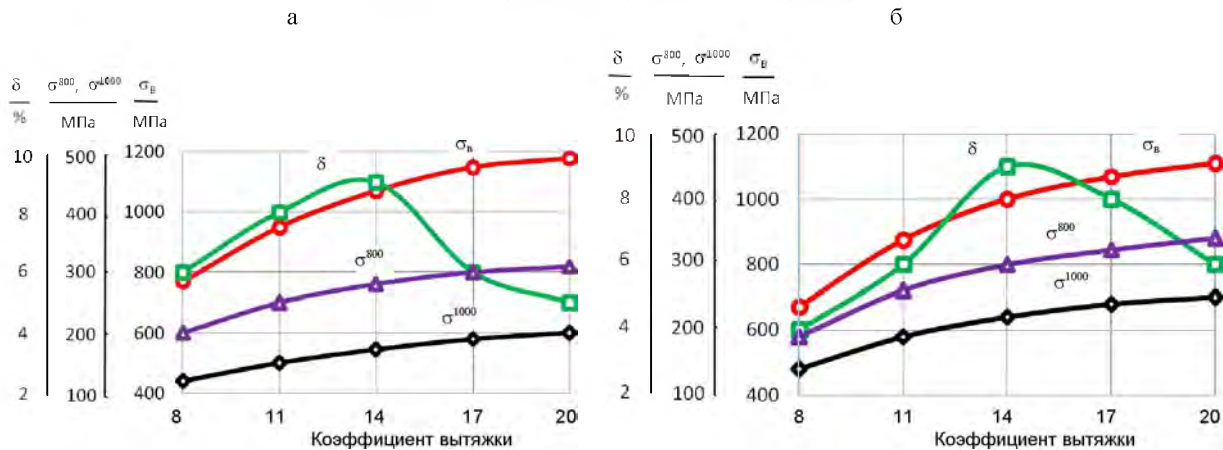


Рис. 4. Влияние коэффициента вытяжки на свойства материала: а – «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)»; б – «Ni – Cr (15 %) – Al (1,2 %) – MoO₃ (2,7 %)»

Исходя из приведенных выше значений характеристик прочности и пластичности можно утверждать, что получение полуфабрикатов путем экструзии холоднопрессованных отожженных брикетов необходимо проводить при следующих параметрах процесса: температура нагрева брикета 1100 °С, коэффициент вытяжки – 20.

Полученные данные явились основой для установления граничных значений изменения факторов при описании области оптимума. Задача решалась с применением центрального композиционного ортогонального планирования второго порядка. Матрица планирования и результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования и результаты эксперимента при описании области оптимума в нихромах при экструзии

Характеристика	Фик- тивная пере- менная	Факторы				Параметры оптимизации				
		Основной		Производные		σ _B , МПа	σ ¹⁰⁰⁰ , МПа	σ _B , МПа	σ ¹⁰⁰⁰ , МПа	
		t _{экст} , °С	ε							
Основной уровень		1100	14							
Интервал варьирова- ния (1)		50	6							
Верхний уровень		1150	20							
Нижний уровень		1050	8							
Код	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ ¹ = x ₁ ² - 2/3	x ₂ ¹ = x ₂ ² - 2/3	ȳ ₁ ¹	ȳ ₁ ²	ȳ ₂ ¹	ȳ ₂ ²

Опыты										
1	+1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	860	140	740	130
2	+1	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	1200	210	1160	270
3	+1	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	1030	140	1040	230
4	+1	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	740	100	660	160
5	+1	+1	0	0	+1/3	-2/3	980	130	960	210
6	+1	-1	0	0	+1/3	-2/3	1120	190	1080	250
7	+1	0	+1	0	-2/3	+1/3	1180	200	1110	250
8	+1	0	-1	0	-2/3	+1/3	770	120	670	140
9	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	1070	170	1000	220

Средние значения параметров оптимизации – пределы прочности при 20 °С (\bar{y}_1) и 1000 °С (\bar{y}_2), приведенные в матрице планирования, получены по результатам двух параллельных опытов. В результате статистической обработки экспериментальных данных (табл. 2 и 3) получены математические модели, адекватно представляющие эксперимент:

- для нихрома с интерметаллидным упрочнением состава «Ni – Cr (20 %) – Al (3 %)»:

предел прочности при растяжении (σ_B , МПа)

$$y_1 = 1056 - 72x_1 + 173x_2 - 13x_1x_2 - 18x_1^2 - 94x_2^2; \quad (1)$$

предел прочности при растяжении при 1000 °С (σ_B^{1000} , МПа)

$$y_2 = 168 - 28x_1 + 28x_2 - 8x_1x_2 - 9x_1^2 - 9x_2^2; \quad (2)$$

- для нихрома с комплексным оксидно-интерметаллидным упрочнением состава «Ni – Cr (15 %) – Al (1,2 %) – MoO₃ (2,7 %)»:

предел прочности при растяжении (σ_B , МПа)

$$y_1 = 1114 - 53x_1 + 207x_2 - 10x_1x_2 + 13x_1^2 - 117x_2^2; \quad (3)$$

предел прочности при растяжении при 1000 °С (σ_B^{1000} , МПа)

$$y_2 = 230 - 10x_1 + 53x_2 - 18x_1x_2 + 7x_1^2 - 34x_2^2. \quad (4)$$

Графическая интерпретация моделей представлена на рис. 5 и 6.

Механически легированные дисперсно-упрочненные нихромы, так же как и дисперсно-упрочненный никель, являются наноструктурными материалами [3–7]. В оптимальном случае основа их имеет микрокристаллический тип структуры (рис. 7) с размерами зерен менее 0,3 мкм, разделенными на блоки величиной не более 50 нм, характеризующийся большой граничной поверхностью, стабилизированной синтезированными в процессе реализации технологии наноразмерными включениями оксидов (Al₂O₃, Cr₂O₃), никелидов (Ni₃Al, Ni₃Mo). Оксиды имеют размер менее 20 нм, интерметаллиды – не более 40 нм. В первом материале преобладающими упрочняющими фазами являются алюминиды никеля, дополнительной – оксид алюминия, содержание которого определяется концентрацией кислорода в шихте. Во втором основное упрочнение обусловлено оксидами алюминия и хрома [4]. Плотность дислокаций в компактных материалах находится в пределах 10⁹–10¹⁰ см⁻². Температура рекристаллизации материалов превышает 1100 °С.

Таблица 2

Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума (материал состава «Ni – 20 % Cr – 3 % Al»)

Параметр	b'_0	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	Δb_0
σ_B , МПа	994	1056	-72	173	-13	-18	-94	±26
σ^{1000} , МПа	157	168	-28	28	-8	-9	-9	±15

Параметр	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ii}	S_y^2	$S_{ад}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{расч}$	$F_{0,05}^{табл}$
σ_B , МПа	±14	±17	±23	424	1268	9	5	2,9	3,5
σ^{1000}	±5	±6	±8	49	164	9	3	3,4	3,9

Результаты статистической обработки экспериментальных данных при описании области оптимума (материал состава «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO₃»)

Параметр	b'_0	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}	Δb_0
σ_B , МПа	936	1114	-53	207	-10	13	-117	± 28
σ^{1000} , МПа	208	230	-10	53	-18	7	-34	± 14

Параметр	Δb_i	Δb_{ij}	Δb_{ii}	S_y^2	$S_{ад}^2$	f_1	f_2	$F_{0,05}^{расч}$	$F_{0,05}^{табл}$
σ_B , МПа	± 13	± 17	± 24	464	604	9	5	1,3	3,5
σ^{1000}	± 7	± 8	± 11	112	273	9	4	2,7	3,6

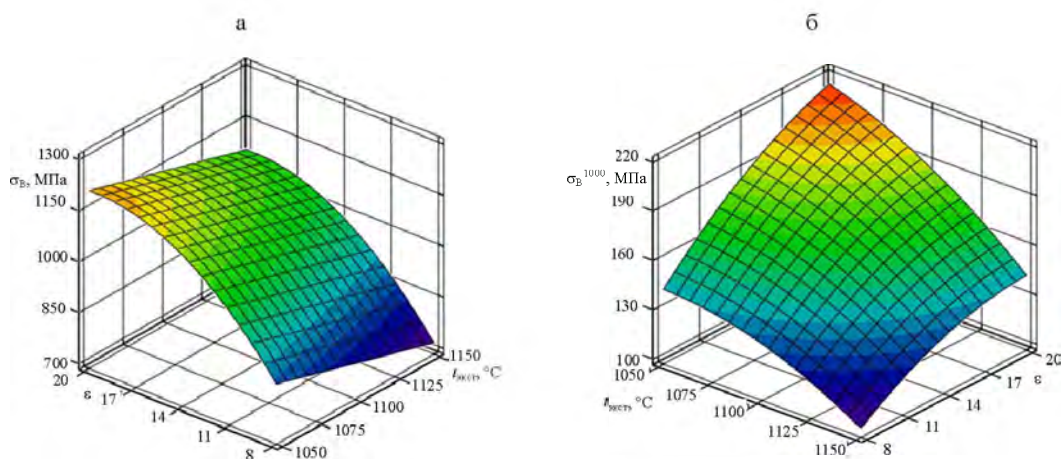


Рис. 5. Зависимость предела прочности при растяжении материала состава «Ni – 20 % Cr – 3 % Al» от коэффициента вытяжки ϵ и температуры нагрева брикетов $t_{экв}$ при экструзии: а – при 20 °С; б – при 1000 °С

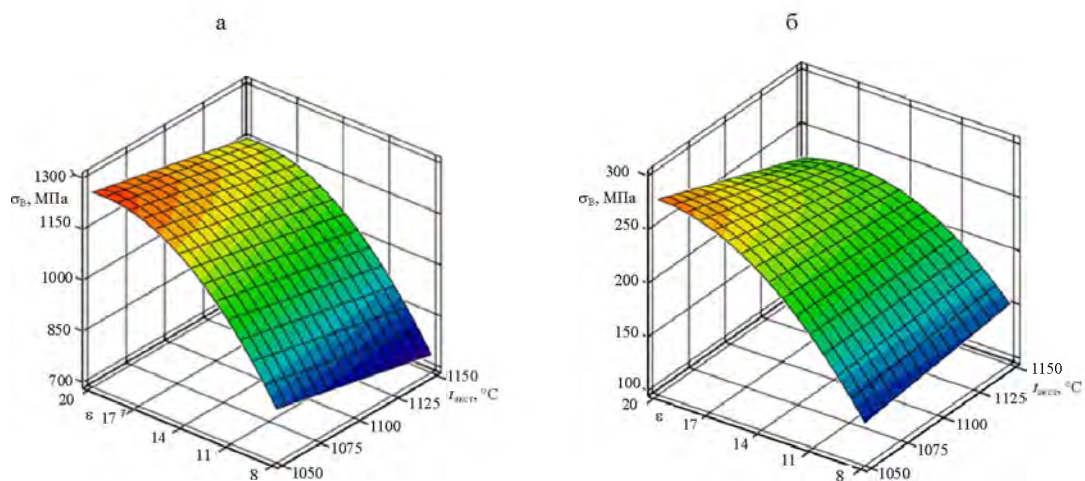


Рис. 6. Зависимость предела прочности при растяжении материала состава «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO₃» от коэффициента вытяжки ϵ и температуры нагрева брикетов $t_{экв}$ при экструзии: а – при 20 °С; б – при 1000 °С

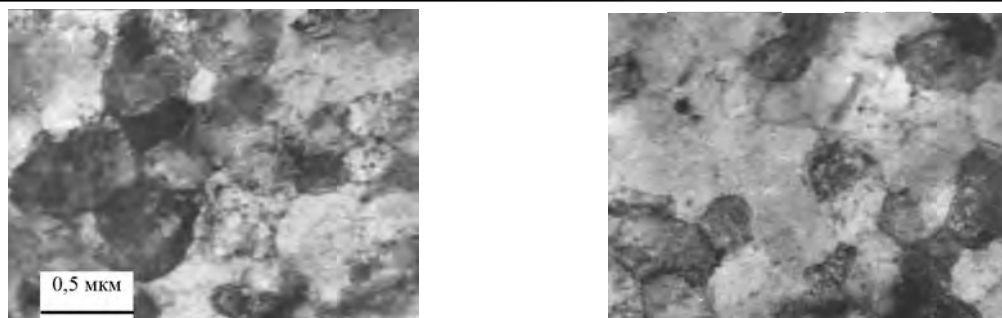


Рис. 7. Структура компактного материала (ПЭМ): а – «Ni – 20 % Cr – 3 % Al»; б – «Ni – 15 % Cr – 1,2 % Al – 2,7 % MoO₃»

Материалы, изготовленные из механически легированных композиций, полученных по оптимальной технологии, являются высокопрочными. Значения их пределов прочности при растяжении при 20 и 1000 °С составляют 1170–1200 и 240–260 МПа соответственно и не уступают механически легированному дисперсно-упрочненному никелю, а также известному высокопрочному сплаву IN-853.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование позволило установить оптимальные условия переработки гранулированных нихромовых композиций в полуфабрикаты, обеспечивающие получение высокопрочных наноструктурных дисперсно-упрочненных нихромов. Оптимальные значения основных технологических факторов операции термической обработки (отжига): продолжительность – 2 ч, температура 900 и 1000 °С для нихромов с интерметаллидным и оксидным упрочнением соответственно; операции горячего компактирования отожженных брикетов (экструзии) с целью получения максимальной прочности как при 20 °С, так и при 1000 °С составляют: коэффициент вытяжки – более 20, температура нагрева брикетов под экструзию 1100 °С. Относительное удлинение при коэффициенте вытяжки, равном 20, у нихрома, упрочненного интерметаллидом (Ni₃Al), равно 8 %, а оксидом (Al₂O₃) – более 5 %.

Механически легированные дисперсно-упрочненные нихромы являются наноструктурными материалами – основа относится к микрокристаллическому типу с размером зерен менее 0,3 мкм, разделенных на блоки величиной не более 50 нм, с наноразмерными включениями оксидов (Al₂O₃, Cr₂O₃), никелидов (Ni₃Al,

Ni₃Mo). Оксиды имеют размер менее 20 нм, интерметаллиды – не более 40 нм.

Материалы, изготовленные из механически легированных композиций, полученных по оптимальной технологии, являются высокопрочными – по прочности при 20 и 1000 °С не уступают известному высокопрочному сплаву IN-853, а также жаропрочными – температура рекристаллизации материалов превышает 1100 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Портной, К. И.** Композиционные материалы на никелевой основе / К. И. Портной, Б. Н. Бабич, И. Л. Светлов. – М.: Metallurgy, 1979. – 264 с.
2. **Портной, К. И.** Дисперсно-упрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. – М.: Metallurgy, 1974. – 200 с.
3. **Ловшенко, Г. Ф.** Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов: монография / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. – Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008. – 679 с.
4. **Ловшенко, Ф. Г.** Оптимизация состава механически легированных дисперсно-упрочненных нихромов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2009. – № 4. – С. 90–99.
5. **Ловшенко, Ф. Г.** Закономерности формирования фазового состава и структуры механически легированных никелевых материалов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2008. – № 4. – С. 96–106.
6. **Ловшенко, Ф. Г.** Оптимизация состава механически легированных дисперсно-упрочненных никелевых материалов / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2009. – № 3. – С. 110–120.
7. **Ловшенко, Г. Ф.** Оптимизация процесса механического легирования при получении высокостойких наноструктурных дисперсно-упрочненных никелевых материалов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2010. – № 1. – С. 61–70.

Поступила 05.05.2010