

Исследование структуры и свойств наплавленного алюминида никеля Ni_3Al , легированного нанодисперсными карбидами вольфрама

И. В. Зорин, Г. Н. Соколов, Ю. Н. Дубцов, В. И. Лысак,
А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков

Показано, что легирование в процессе электрошлаковой наплавки (ЭШН) сплава на основе Ni_3Al нанодисперсной вольфрам-углеродной композицией способствует формированию в наплавленном металле структуры искусственного композита, содержащей как микроразмерные выделения карбидов вольфрама, так и агрегаты наноразмерных частиц смеси $\text{W} - \text{C}$. Установлено, что легирование алюминидов никеля небольшим количеством нанодисперсного монокарбида вольфрама обуславливает повышение высокотемпературных свойств наплавленного металла.

Ключевые слова: алюминид никеля, плазменная технология, вольфрам-углеродная композиция, нанодисперсные карбиды вольфрама, наплавленный металл, электрошлаковая и дуговая наплавка.

It is shown that alloying in the process of electroslag surfacing alloy based on Ni_3Al nanodispersed tungsten-carbon composite contributes to the formation of the structure of artificial composite, containing both micro sized selection of tungsten carbides, as well as aggregates of nanosized particles of the mixture $\text{W} - \text{C}$. Established that alloyed a small amount of nickel aluminides nanodispersions monocarbide tungsten associated with increased high-temperature properties of surface metal.

Key words: nickel aluminide, plasma technology, tungsten-carbon composite, nanodispersed tungsten carbide, surface metal, electroslag and arc surfacing.

Введение

Современные жаропрочные до 1200°C сплавы на основе $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ серии ВКНА (“ВИАМ” ГНЦ РФ и “ИМЕТ” РАН), получаемые методами высокоградирентной направленной кристаллизации, содержат большое количество тяжелых и дорогостоящих легирующих элементов [1], что приводит к росту удельной массы и стоимости изготавливаемых из них деталей газотурбинных двигателей и другой техники специального назначения. Дальнейшее повышение эксплуатационных характеристик таких изделий осуществляется в настоящее время путем формирования в литейных γ -сплавах наноструктур стабилизированных наночастицами соединений тугоплавких и редкоземельных металлов [2, 3]. Возможность изготовления и ремонта изделий из таких сплавов с использованием процессов сварки и наплавки связана с созданием новых материалов, обладающих пони-

женной относительной массой. Одним из путей получения более легких жаропрочных материалов с интерметаллидной основой является модифицирование их структуры небольшим количеством нанодисперсных частиц тугоплавких химических соединений, имеющих превосходную термическую стабильность в условиях дуговой и электрошлаковой сварки и ЭШН [4 – 6].

Цель настоящей работы — исследование влияния малых количеств (до 0,2 масс.%) нанодисперсного порошка карбида вольфрама на формирование структуры и свойства наплавленного металла на основе нелегированного алюминида никеля.

Материалы и образцы

В качестве нанодисперсных компонентов использовали порошки монокарбида вольфрама WC и вольфрам-углеродной композиции $\text{W} - \text{C}$, получен-

ные с использованием плазменной установки мощностью 25 кВт, разработанной в ИМЕТ РАН [7–9]. Нанопорошки композиции W – C (в масс. %): W — 10–20 %, W₂C — 25–35 %, WC_{1-x} — 45–55 % и C_{свободн} — 2–3 %, получены при взаимодействии триоксида вольфрама и метана в струе азотоводородной термической плазмы электродугового плазмотрона. Содержание общего углерода в вольфрам-углеродной композиции составляло 6,0–6,7 масс. % при содержании общего кислорода не более 0,5 масс. %. Нанопорошки имели удельную поверхность 30–40 м²/г и состояли из частиц с размером 10–50 нм.

Порошок монокарбида вольфрама WC со средним размером частиц от 30 до 80 нм получали в результате термохимической обработки нанодисперсной композиции W – C.

Материалом, транспортирующим нанодисперсные частицы WC, служил микропорошок никеля (99,9 % Ni) с размером частиц до 50 мкм. Полученные в результате совместной обработки порошков в планетарной мельнице никелевые гранулы содержали до 50 масс. % частиц WC. Никелекарбидные гранулы вводили в экспериментальные композиционные стержни, имеющие никелевую оболочку и наполнитель, внутри которого размещали сердечник. Использовали сердечники двух типов. Один из них был в виде алюминиевой проволоки АД00 ГОСТ 4784 диаметром 1,8 мм, а второй — представлял собой никелевую трубку с диаметром 1 мм и толщиной стенки 200 мкм, внутри которой размещали вольфрам-углеродную композицию (рис. 1б). Порошковую

смесь Ni + WC наносили на поверхность сердечников первого типа. В качестве вещества, связующего микрогранулы, использовали 96 % раствор этилового спирта. Для обеспечения стехиометрического соотношения масс компонентов в интерметаллическом соединении Ni₃Al в наполнитель вводили микропорошки никеля электролитического и алюминия А99. Массы вводимых компонентов контролировали с точностью до 0,1 мг на цифровых аналитических весах.

Экспериментальные образцы изготавливали наплавкой электронейтральных композиционных стержней на сталь 20 неплавящимся электродом в гелии и электрошлаковым способом. Поверхность шлаковой ванны, полученной при расплавлении флюса АНФ-6, защищали аргоном. С целью реализации направленной кристаллизации металла в процессе ЭШН в токоподводящем кристаллизаторе [10] использовали охлаждаемую подложку (рис. 1а). Градиент температур в участке, расположенном вблизи поверхности фронта кристаллизации наплавленного металла, составлял 20–50 °С/см.

Методы исследований структуры и свойств наплавленного металла

Структуру, микроморфологию и элементный состав наплавленного металла изучали с помощью оптической (цифровой микроскоп Axiovert 40 MAT), электронной (растровый двухлучевой электронный микроскоп Quanta 3D FEG) и атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп

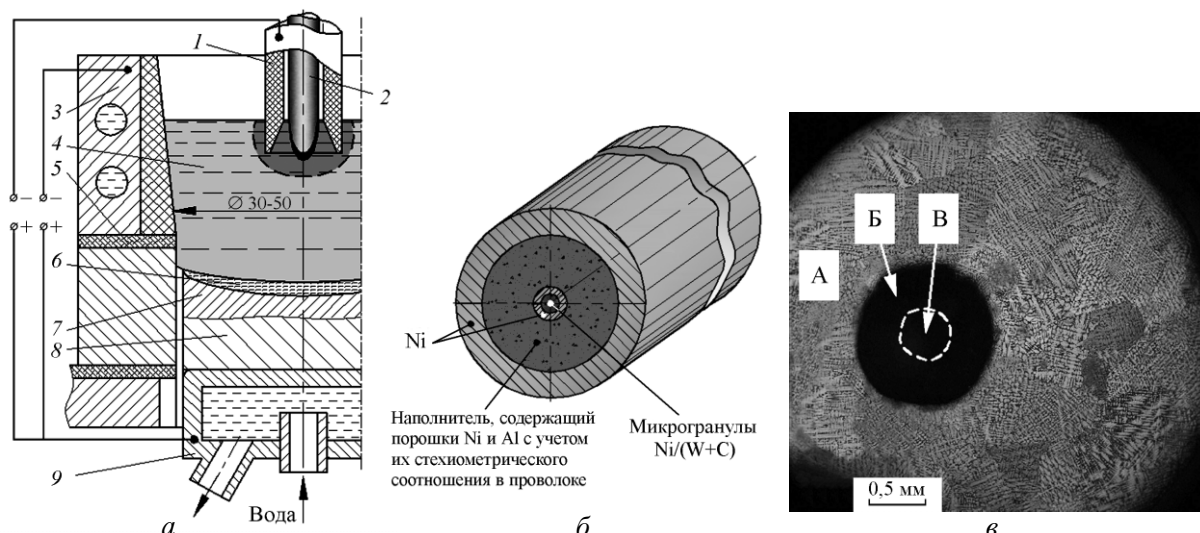


Рис. 1. Схема ЭШН в токоподводящем кристаллизаторе (а), конструкция композиционного стержня, содержащего 0,2 масс. % WC (б) и макроструктура металла его расплавленного торца (в). 1 — полый графитовый электрод; 2 — композиционный стержень; 3 — токоподводящая секция кристаллизатора; 4 — шлаковая ванна; 5 — электроизолирующий слой; 6 — расплавленный металл; 7 — наплавленный металл; 8 — стальная подложка; 9 — устройство охлаждения.

Solver PRO-M). Микрорентгеноспектральный анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра (Genesis EDAX) в режиме использования сигналов вторичных электронов и электронов обратного рассеяния. Фазовый состав металла определяли рентгеноструктурным анализом в медном излучении на дифрактометре ДРОН-3М.

Высокотемпературную износостойкость наплавленного металла оценивали с помощью склерометрических испытаний поверхности образцов, нагретых до температуры 1050 °С при нагрузке на индентер Роквелла 4,5 Н. Анализ топографии полученных треков от индентора проводили по их двух- и трехмерным изображениям и по профилограммам, полученным в сечениях треков с использованием компьютерной программы Image Analysis. Критерием износостойкости наплавленного металла служил объем деформированного индентером металла на участке длиной 10 мм.

Результаты и их обсуждение

Исследованиями сечения оплавившейся части стержня, извлеченного в процессе наплавки из шлака (рис. 1б), установлено, что на стадии его расплавления

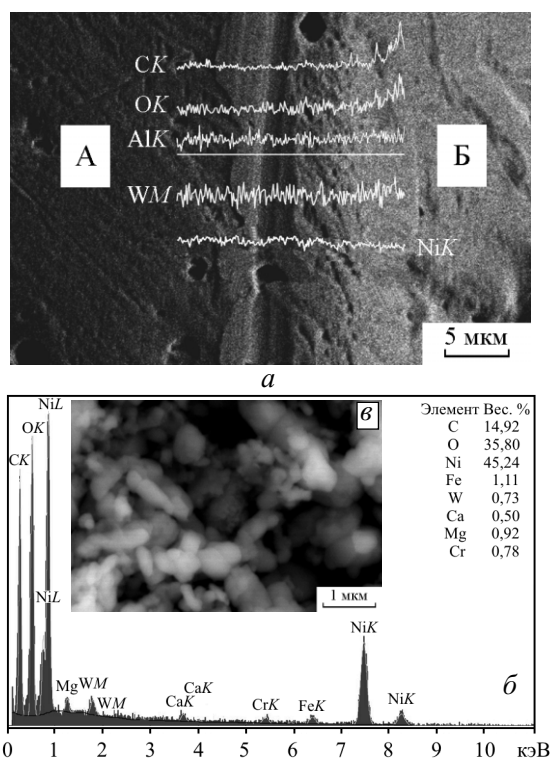


Рис. 2. Распределение элементов на межфазной границе участков (рис. 1а) “А” и “Б” и фрагмент электронного изображения участка “В” с элементным составом (в).

идет взаимодействие между компонентами наполнителя: сердечником, содержащим никелевые гранулы с композицией W – С, а также расплавом порошковой смеси никеля и алюминия. После оплавления никелевой оболочки и смеси порошков никеля и алюминия вблизи межфазной границы участков “А” и “Б” (рис. 1в) образуется диффузионная зона, в которой изменяется химический состав расплава, а затем в него диффундируют вольфрам, углерод и никель (рис. 2а). В прилегающих к этой межфазной границе объемах достигается гетерогенное равновесие по никелю, алюминию и вольфраму (рис. 2а). Повышение содержания кислорода в периферийных областях расплава сердечника

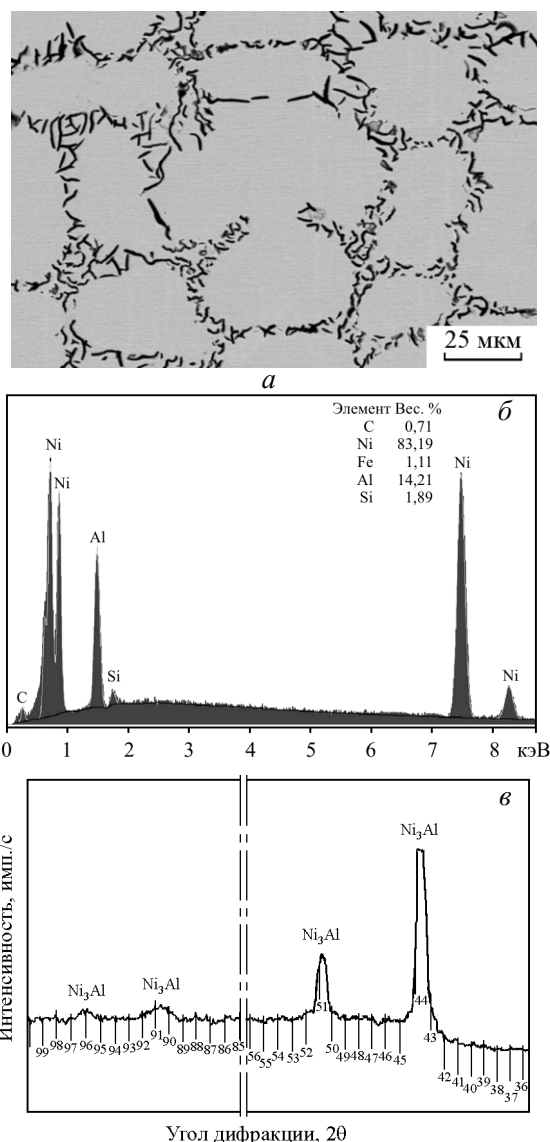


Рис. 3. Структура (а), элементный (б) и фазовый составы (в) наплавленного ЭПН металла на основе Ni₃Al.

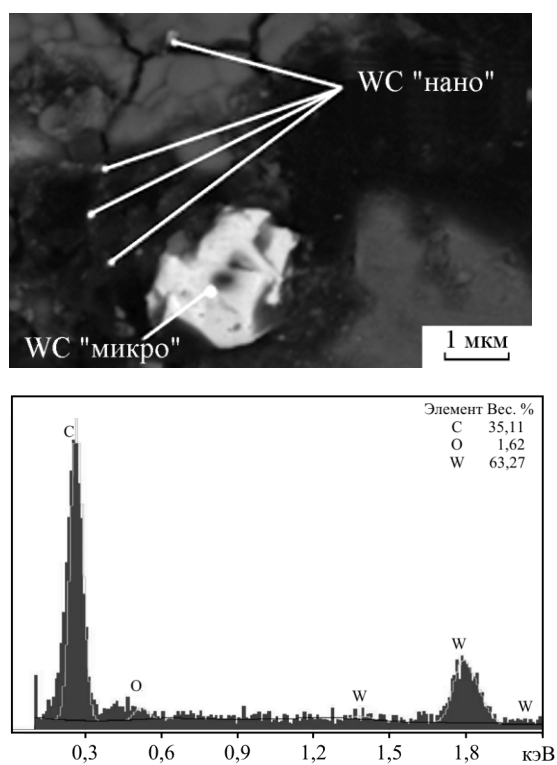


Рис. 4. Структурная модификация микроразмерного карбида вольфрама.

обусловлено его интенсивным взаимодействием с атмосферой в момент охлаждения и кристаллизации металла при изъятии стержня из шлака. Возрастание в этих же участках содержания углерода связано с его переходом из науглероженного объема шлака, контактирующего с поверхностью графитового электрода. В участке "В" (рис. 2б) содержатся частицы нанодисперсной вольфрам-углеродной композиции. Формирование такой плотной структуры обусловлено стремлением наночастиц к агрегированию [11]. Наличие в сердечнике стержня в виде агрегатов (композиции W – C), имеющих размер от 250 – 500 нм, позволяет прогнозировать возможность их перехода в расплавленный металл при минимальном взаимодействии с перегретым шлаком.

Установлено, что наплавленный электрошлаковым способом металл характеризуется крупнозернистой структурой γ -твердого раствора (рис. 3а, б). По границам дендритов Ni_3Al расположены микрокарбиды вольфрама (рис. 4) разных структурных модификаций [12], выделившиеся в процессе кристаллизации из расплава. В отличие от результатов [5] в структуре металла отсутствуют оплавившиеся никелевые гранулы, что объясняется повышенным

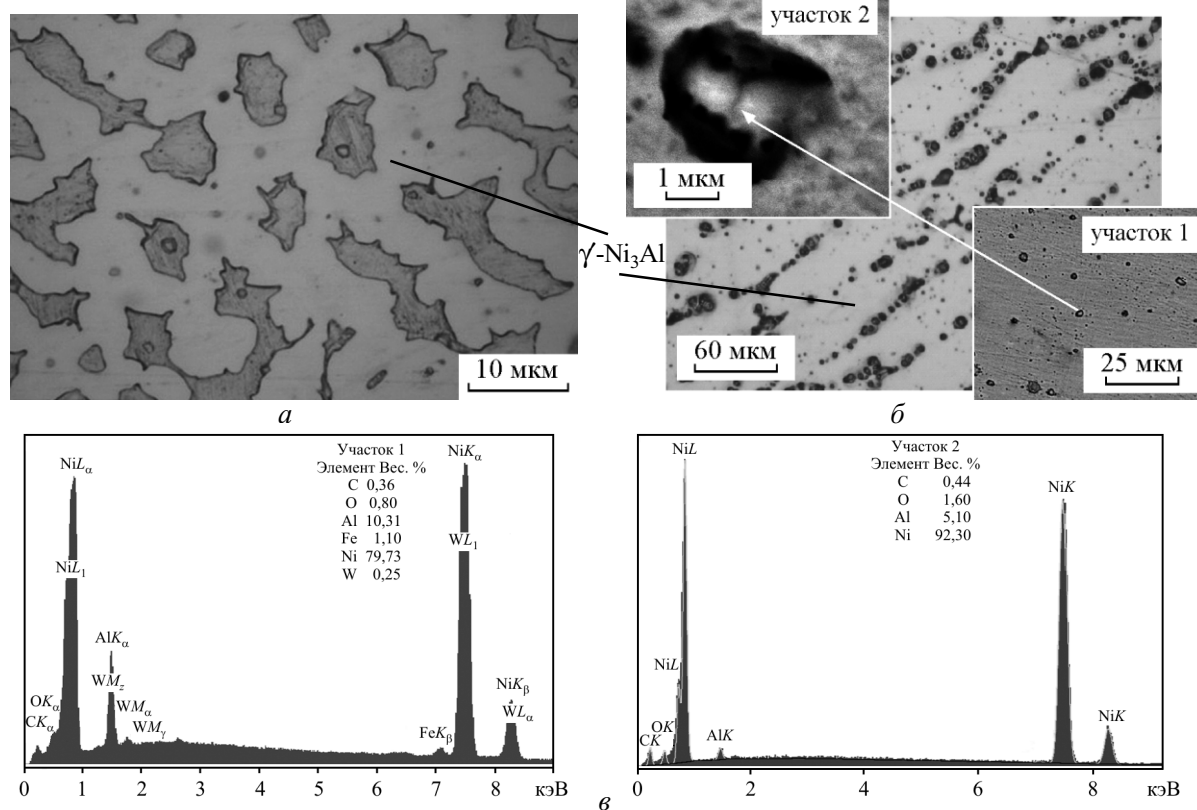


Рис. 5. Структуры наплавленного металла на основе нелегированного алюминида никеля (а) и алюминида, модифицированного 0,2 масс.% нанодисперсного WC (б) с элементным составом в характерных участках (в).

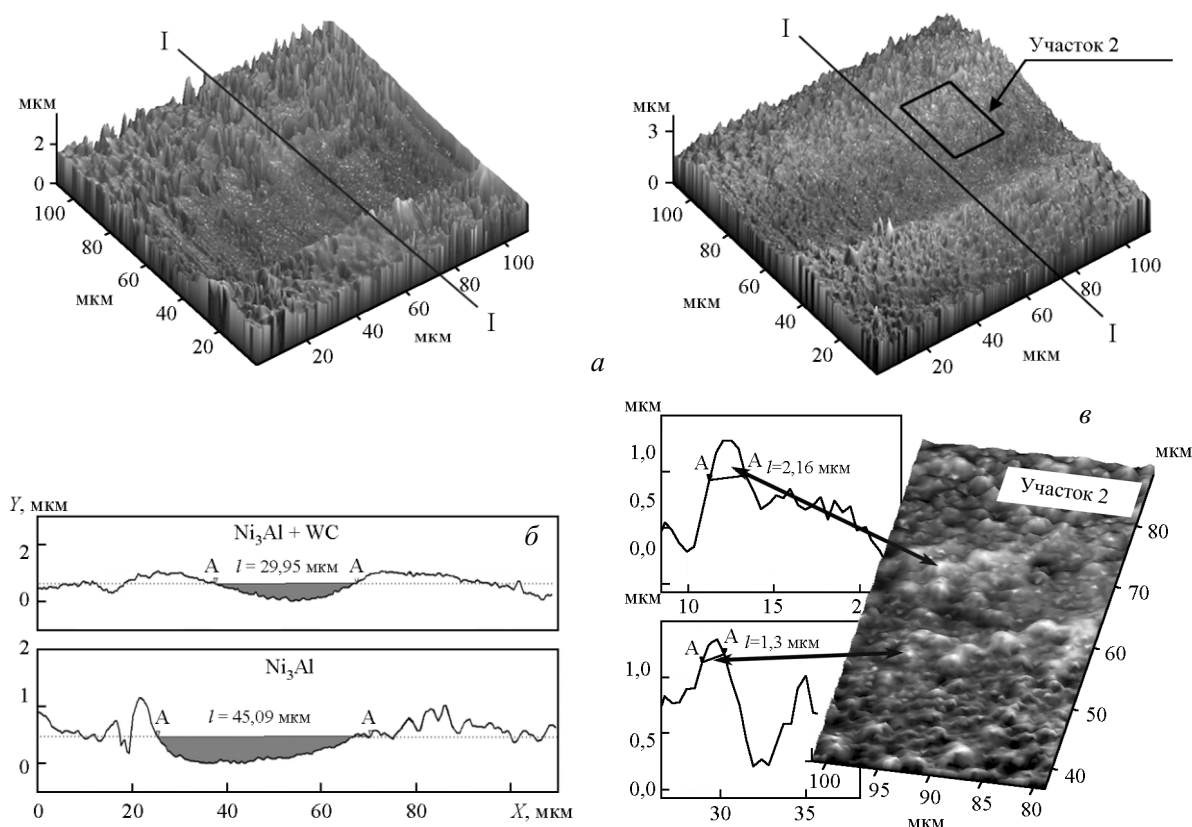


Рис. 6. Изображение участка поверхности деформированного металла (а) и профиля его сечения по линии I-I (б) с топографией поверхности, содержащей ультрадисперсные $\gamma'_{\text{вт}}$ -фазы (в).

градиентом температуры в шлаке, формирующимся под полым графитовым электродом. В близлежащих к микрокарбидам участках зафиксированы частицы с размером около 150 нм, происхождение которых может быть связано с агрегированием нескольких карбидов вольфрама различного химического состава, идентифицировать которые с помощью энергодисперсионного анализа не удастся по причине низкого спектрального разрешения. Такая морфология карбидных выделений способствует формированию композитной структуры металла.

Структура металла на основе Ni_3Al , наплавленного дуговым способом в гелии, представляет собой дендритообразный твердый раствор на основе γ' -фазы, ориентированный в направлении теплоотвода (рис. 5а). Более светлые участки структуры представляют собой твердый раствор алюминия в никеле, а более темные — эвтектические выделения γ' -фазы Ni_3Al . Они имеют размер от 10 до 30 мкм и неправильную форму. При введении в состав композиционного стержня нанодисперсного карбида вольфрама WC морфология γ' -фазы изменяется — она приобретает волокнистую текстуру (рис. 5б).

При анализе результатов растровой электронной микроскопии и сканирования поверхности наплавленного металла с помощью зондовой микроскопии в структуре наплавленного металла выявлено небольшое количество оплавленных никелевых гранул размером до 3 мкм (рис. 5б — участок 2) и многочисленные плотно расположенные ультрадисперсные вторичные выделения $\gamma'_{\text{вт}}\text{-Ni}_3\text{Al}$ размером до

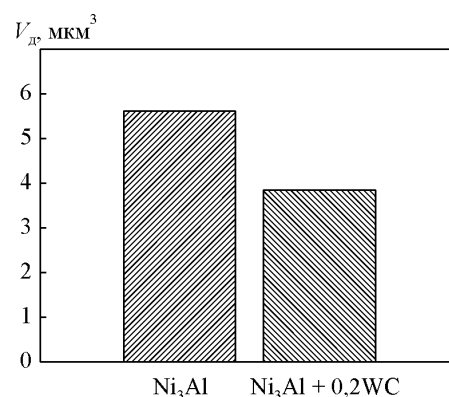


Рис. 7. Объем деформированного при склерометрических испытаниях металла: 1 — сплав Ni_3Al ; 2 — Ni_3Al модифицированный WC (0,2 масс. %).

0,6 – 1,5 мкм (рис. 6в). Возможно, что центры кристаллизации для этих фаз — нанодисперсные частицы WC.

Малый объем деформированного при склерометрических испытаниях металла на основе Ni_3Al , модифицированного нанодисперсным WC (рис. 6а, б), свидетельствует о его повышенном сопротивлении деформированию (рис. 7), что достигается за счет большего содержания равномерно распределенных в металле ультрадисперсных упрочняющих частиц $\gamma'_{\text{вт}}$.

Выводы

1. Легирование сплава на основе Ni_3Al нанодисперсной вольфрам-углеродной композицией при ЭШН способствует формированию металла со структурой искусственного композита, содержащей как микроразмерные выделения карбидов вольфрама, так и агрегаты наноразмерных частиц композиции W – C.

2. Модифицирование наплавленного металла на основе нелегированного алюминид никеля частицами нанодисперсного монокарбида вольфрама обеспечивает повышение его высокотемпературных свойств за счет интенсификации выделения ультрадисперсных вторичных фаз $\gamma'_{\text{вт}}\text{-Ni}_3\text{Al}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта Минобрнауки № 16.740.11.0017.

Литература

1. Поварова К. Б., Бунтушкин В. П. Особолегкие жаропрочные наноструктурированные сплавы на основе Ni_3Al для авиационного двигателестроения и энергетического машиностроения. Вопросы материаловедения, 2008, № 2, с. 85 – 93.
2. Каблов Е. Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2005, т. 46, № 3, с. 155 – 167.
3. Поварова К. Б., Дроздов А. А., Базылева О. А. и др. Изучение влияния редкоземельных металлов на жаропрочность сплавов на основе Ni_3Al . Металлы, 2011, № 1, с. 55 – 64.
4. Ющенко К. А., Задерий Б. А., Савченко В. С., Звягинцева А. В., Гах И. С., Карасевская О. П. Сварка и наплавка жаропрочных никелевых сплавов с монокристаллической структурой. Автоматическая сварка, 2008, № 11, с. 217 – 222.
5. Соколов Г. Н., Лысак В. И., Трошков А. С., Зорин И. В., Горемыкина С. С., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. Модифицирование наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама. Физика и химия обработки материалов, 2009, № 6, с. 41 – 47.
6. Панов В. С., Гольдберг М. А. Характер взаимодействия карбида вольфрама с никелидом алюминия Ni_3Al . Порошковая металлургия, 2009, № 7/8, с. 100 – 104.
7. Благовещенский Ю. В., Алексеев Н. В., Самохин А. В., Мельник Ю. И., Цветков Ю. В., Корнев С. А. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама. Патент РФ № 2349424, 2009 г.
8. Цветков Ю. В. Термическая плазма в нанотехнологиях. Наука в России, 2006, № 2, с. 4 – 9.
9. Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов. Химия высоких энергий, 2006, т. 40, № 2, с. 120 – 126.
10. Соколов Г. Н., Зорин И. В., Цурихин С. Н., Арисова В. Н., Лысак В. И. Электрошлаковая наплавка термостойкого сплава на основе Ni_3Al на сталь с целью упрочнения инструмента для горячего деформирования сталей. Вопросы материаловедения, 2004, № 2, с. 87 – 98.
11. Дзидзигури Э. Л. Размерные характеристики нанопорошков. Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, № 11 – 12, с. 143 – 151.
12. Курлов А. С., Гусев А. И. Фазовые равновесия в системе W–C и карбиды вольфрама. Успехи химии, 2006, т. 75, № 7, с. 687 – 708.

Зорин Илья Васильевич — Волгоградский государственный технический университет (г. Волгоград), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области электрошлаковых процессов наплавки износостойких сплавов. E-mail: zorin.iv@gmail.com.

Соколов Геннадий Николаевич — Волгоградский государственный технический университет (г. Волгоград), доктор технических наук, профессор. Специалист в области металлургии процессов дуговой и электрошлаковой наплавки износостойких сплавов. E-mail: gnsokolov@yandex.ru.

Дубцов Юрий Николаевич — Волгоградский государственный технический университет (г. Волгоград), аспирант. Специалист в области компьютерного проектирования композиционных наплавочных материалов. E-mail: dubcow@mail.ru.

Лысак Владимир Ильич — Волгоградский государственный технический университет (г. Волгоград), член-корреспондент РАН, первый проректор — проректор по научной работе, заведующий кафедрой, доктор технических наук, профессор. Специалист в области сварки композиционных материалов. E-mail: lysak@vstu.ru.

Самохин Андрей Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области плазмохимического синтеза порошковых наносистем элементов и соединений. E-mail: samokhin@imet.ac.ru.

Алексеев Николай Васильевич — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области плазмохимического синтеза, термодинамики, кинетики и механизма взаимодействия термической плазмы с веществом в различных агрегатных состояниях. E-mail: nvalexeev@yandex.ru.

Цветков Юрий Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (г. Москва), академик РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией. Ведущий специалист в области термодинамики, кинетики и механизма процессов диссоциации, испарения и восстановления в металлургических системах при высоких температурах; физикохимии и технологии получения конструкционных и функциональных материалов с особыми свойствами, в том числе наноматериалов, методами плазмохимического восстановления и синтеза. E-mail: tsvetkov@imet.ac.ru.