

УДК 621.762.2

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-63-68

ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЧЕННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiAl

Часть 1. Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr и его свойства

© 2015 г. **А.В. Касимцев, С.Н. Юдин, Т.А. Свиридова, А.В. Маляров, А.А. Зайцев, Ж.А. Сентюрин, Ю.Ю. Капланский, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов**

ООО «Метсинтез», г. Тула

Тульский государственный университет (ТулГУ)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 07.05.15 г., подписана в печать 27.05.15 г.

Гидридно-кальциевым методом получен порошок сплава, отвечающий составу, ат.-%: Ti–47Al–2Nb–2Cr, со структурой TiAl (60 мас.%) и Ti₃Al (40 мас.%). Оптимизация режима гидридно-кальциевого синтеза проведена на модельном сплаве Ti–50ат.-%Al. В результате исследований установлено, что температура восстановления должна быть не менее 1100 °С, а избыток восстановителя CaH₂ – 15 мас.%. С использованием современных методов анализа определены основные физико-химические и технологические свойства синтезированного порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr, которые обеспечивают получение плотных компактов при последующих процессах его консолидации.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый метод, интерметаллиды, получение, свойства, порошок.

Alloy powder of the Ti–47Al–2Nb–2Cr composition (at.%) with the structure of TiAl (60 wt.%) and Ti₃Al (40 wt.%) is prepared by the calcium-hydride method. The mode of the calcium-hydride synthesis is optimized for the Ti–50Al (at.%) model alloy. It is established that the reduction temperature should be no lower than 1100 °C, while the excess of the CaH₂ reducing agent should be no lower than 15 wt.%. The main physicochemical and manufacturing properties of the synthesized Ti–47Al–2Nb–2Cr powder alloy, which provide the formation of dense compacts during its subsequent consolidation processes, are determined using modern analytical methods.

Keywords: calcium-hydride method, intermetallic compounds, preparation, properties, powder.

Введение

В настоящее время основным жаропрочным материалом для двигателестроения являются никелевые суперсплавы, которые, однако, исчерпали свой

ресурс дальнейшего улучшения свойств [1]. В качестве новых и перспективных жаропрочных материалов активно разрабатываются сплавы на основе

Касимцев А.В. – докт. техн. наук, директор ООО «Метсинтез» (300041, г. Тула, ул. Фрунзе, 9), профессор кафедры физики металлов и материаловедения (ФММ) ТулГУ. Тел.: (4872) 36-88-75. E-mail: metsintez@yandex.ru.

Юдин С.Н. – инженер, аспирант кафедры ФММ ТулГУ (300012, г. Тула, пр-т Ленина, 92). E-mail: Sergey-USN@mail.ru.

Свиридова Т.А. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

Маляров А.В. – инженер ООО «Метсинтез». E-mail: vascko.andr@yandex.ru.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Сентюрин Ж.А. – инженер, аспирант НУЦ СВС. Тел.: (495) 955-22-26. E-mail: sentyurina_misis@mail.ru.

Капланский Ю.Ю. – лаборант НУЦ СВС. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, директор НУЦ СВС, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

алюминидов титана и никеля: $TiAl$, Ti_2NbAl , Ti_3Al , Ni_3Al , $NiAl$ [1, 2].

Важным фактором быстрого и широкого внедрения новых сплавов в промышленность является технология получения из них готового изделия. В данный момент в промышленном производстве активно распространяется такой метод создания полуфабрикатов и/или готовых изделий, как послойное лазерное спекание порошковых материалов, относящийся к аддитивным технологиям (АТ). Такая технология позволяет «выращивать» готовое изделие, например из металлического порошка, и при этом происходит заметное сокращение технологических переходов на пути от сырья к готовому продукту [3, 4].

Основным способом получения металлических порошков, имеющих сферическую форму частиц, необходимую для АТ, является распыление расплавов инертными газами. Однако данным методом практически невозможно получать порошки химически активных металлов, таких как титан и его сплавы. Для получения сферических порошков, например алюминидов титана, можно использовать технологию гранульной металлургии, заключающуюся в распылении вращающегося электрода на установках центробежного распыления [5, 6]. Такие электроды изготавливаются методами литья и порошковой металлургии (прессование + спекание, горячее изостатическое прессование).

В настоящей работе рассматривается вопрос гидридно-кальциевого синтеза порошка сплава состава, ат. %: $Ti-47Al-2Nb-2Cr$ для производства электродов, используемых в установках центробежного распыления.

Методики исследования

Метод гидридно-кальциевого синтеза заключается в следующем. Шихта, состоящая из порошков оксидов (TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3) и гидрида кальция (CaH_2), перемешивается до однородного состояния и загружается в металлический контейнер, который устанавливается в шахтную печь. В качестве компонентов шихты использовались:

- TiO_2 марки Sumtitan R202 (содержание $TiO_2 \geq 93,0 \%$);
- Al_2O_3 марки Г-0, ГОСТ 30558-98 ($\geq 98,0 \%$);
- Nb_2O_5 марки ТС, ТУ 1763-017-00545484-97 (99,5 %);
- Cr_2O_3 марки ОПХ-1, ГОСТ 2912-79 ($\geq 99 \%$);
- CaH_2 , ТУ 14-1767-76 ($\geq 93 \%$).

Процесс восстановления проводили при температурах $t = 900 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой $\tau \geq 2 \text{ ч}$. Удаление оксида кальция из продуктов реакции осуществляли в ходе обработки — сначала водой, а затем раствором соляной кислоты.

Для оценки химического состава сплавов использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра «Optima 4200DV». Газовый анализ осуществляли по стандартным методикам на оборудовании фирмы «Лесо»: ТС-600 для определения азота и кислорода, CS-400 — углерода и RHEN-602 — водорода.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400 производства «Hitachi». Насыпную плотность, плотность после утряски, текучесть и уплотняемость определяли по ГОСТ 19440-94, 25279-93, 20899-98, 25280-90 соответственно. Гранулометрический состав оценивали на приборе Analysette 22 MicroTec plus фирмы «Fritsch» по стандартной методике.

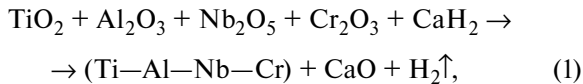
Теоретическое обоснование и экспериментальная часть

Разнообразные аспекты гидридно-кальциевого метода показаны в работах [7–10]. В ходе процесса синтеза сплавов, состоящих из нескольких компонентов, протекает ряд элементарных превращений. При нагреве шихты вначале происходит разложение CaH_2 на металлический кальций и атомарный водород, по достижении температуры $\sim 830 \text{ }^\circ\text{C}$ кальций технической чистоты плавится с образованием расплава. С момента его появления активируется процесс восстановления исходных оксидов. Далее происходит растворение восстановленных металлов в жидком кальции, где начинается взаимодействие компонентов друг с другом с образованием твердых частичек требуемого сплава. Особенностью гидридно-кальциевой технологии является то, что синтез веществ происходит при $t \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, что меньше температуры плавления синтезируемого вещества. Определяющую роль при этом играет жидкий кальций, который является, с одной стороны, восстановителем оксидов, а с другой — средой, в которой происходит синтез сплавов [7].

Гидридно-кальциевый метод уже зарекомендовал себя как промышленный способ получения

порошковых материалов (металлов, твердых растворов, интерметаллидов, композиционных материалов) с гомогенными фазовым и химическим составами, а также относительно низким уровнем газообразующих примесей (O, N, C) [7, 11, 12].

Применительно к синтезу сплава Ti—47Al—2Nb—2Cr гидридно-кальциевую реакцию можно представить в виде

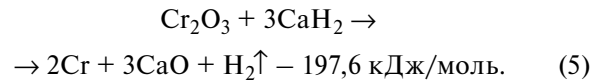
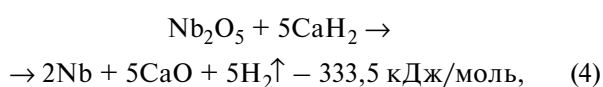
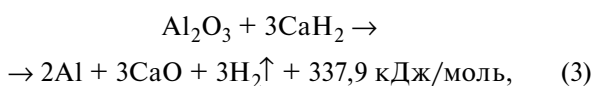
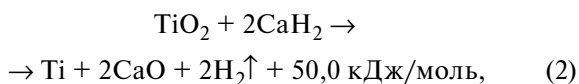


причем CaH₂ всегда берется с некоторым избытком.

Как показано выше, общая схема (1) включает в себя несколько элементарных процессов, протекание которых способствует трансформации исходного оксидного сырья в требуемый сплав. При этом качество порошка Ti—47Al—2Nb—2Cr, получаемого таким образом, будет лимитироваться в первую очередь стадией восстановления, так как на этом этапе в ходе окислительно-восстановительных процессов происходит перераспределение кислорода из оксидов металлов, содержащих в среднем около 40 мас.% O, в CaO. При этом количество кислорода в готовом порошковом сплаве Ti—47Al—2Nb—2Cr должно быть как можно меньше — не более 0,2 мас.% согласно требованиям ГОСТ 19807-91 на химический состав сплавов на основе титана.

Немаловажным для металлургических процессов является знание тепловых эффектов (ΔH) реакций восстановления, приходящихся на 1 кг исходной шихты и определяющих термичность процесса в целом, так как восстановление некоторых оксидов гидридом кальция может происходить настолько активно, что возможен взрыв [7].

Ниже приведены реакции восстановления оксидов Ti, Al, Nb и Cr гидридом кальция с указанием их тепловых эффектов. Величину ΔH вычисляли как разность между теплосодержаниями продуктов реакции и реагирующих веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов) [13, 14]:



Положительные величины ΔH реакций (2) и (3) говорят об их эндотермическом типе ($Q < 0$), т.е. процесс восстановления протекает в спокойном, контролируемом режиме. Реакции (4) и (5) из-за небольшого по сравнению с Ca сродства Nb и Cr к кислороду, напротив, имеют экзотермический тип ($Q > 0$ и отрицательное значение ΔH), что указывает на активный характер взаимодействия CaH₂ с Nb₂O₅ и Cr₂O₃.

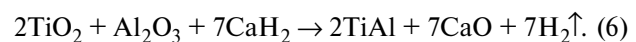
Удельный тепловой эффект общего процесса синтеза сплава Ti—47Al—2Nb—2Cr, рассчитанный по реакциям (2)—(5) с учетом количества основных и легирующих компонентов сплава, составляет 489 кДж/кг, а значит, реакция (1) эндотермическая, протекает в спокойном режиме и ее скорость контролируется скоростью нагрева печи.

Анализ гидридно-кальциевого процесса показывает, что на полноту его протекания, которую оценивали по содержанию кислорода в готовом порошке сплава, существенное влияние могут оказывать два основных технологических фактора:

- температура восстановления (t_b);
- количество избытка восстановителя (C_{CaH_2}).

Оценку их влияния на концентрацию кислорода в конечном продукте проводили на модельном сплаве Ti—50ат.%Al, не содержащем Nb и Cr. Такая замена не внесет существенной ошибки, поскольку в ряду металлов Ti, Al, Nb и Cr наибольшим сродством к кислороду, определяющимся энергией Гиббса образования соответствующего оксида, отличается алюминий с $\Delta G_f^0 = -527,8$ кДж/г-атом O, тогда как у титана, ниобия и хрома значения ΔG_f^0 соответственно равны $-444,1$, $-379,6$ и $-380,4$ кДж/г-атом O. В результате полнота реакции восстановления будет лимитироваться глубиной восстановления наиболее термодинамически прочного оксида, которым является Al₂O₃.

Расчет шихты для синтеза интерметаллида TiAl проводили согласно реакции



Для оценки влияния температуры восстановления были получены экспериментальные партии порошков сплава Ti—50Al при $t = 900 \div 1200$ °С. При этом избыток гидрида кальция во всех случаях составлял 50 мас.%.

Результаты содержания кислорода в порошках сплава Ti—50Al представлены на рис. 1. Как видно из его данных, восстановление при $t = 900 \div 1050$ °С

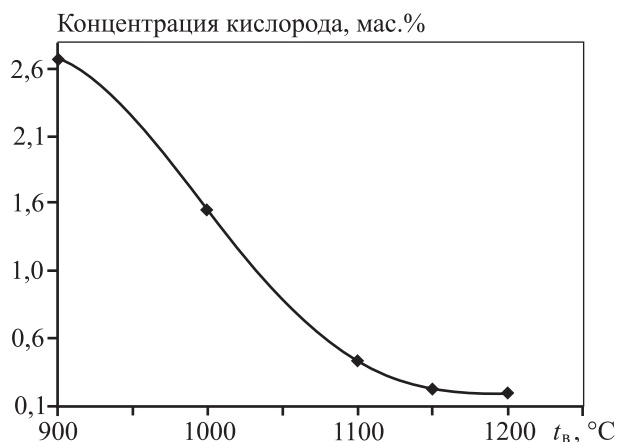


Рис. 1. Влияние температуры восстановления на концентрацию кислорода в порошке Ti-50at.%Al

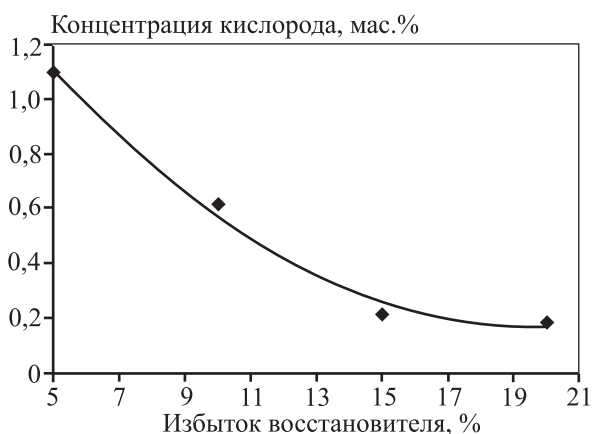


Рис. 2. Влияние количества избытка восстановителя CaH₂ на концентрацию кислорода в порошке Ti-50Al

приводит к достаточно высокой остаточной концентрации кислорода в готовом порошке Ti-50Al, а при $t = 1100\div 1200$ °C она находится на приемлемом уровне — около 0,2 мас.%.
 Для оценки влияния количества восстановителя на полноту процесса восстановления были получены экспериментальные партии порошков сплава Ti-50Al при температуре 1200 °C и различном избытке CaH₂ в шихте. На рис. 2 представлены результаты этих исследований. Рост избытка CaH₂ по сравнению со стехиометрическим количеством согласно реакции (6) приводит к увеличению полноты восстановления оксидов, и наиболее оптимальное его значение должно составлять не менее 15 %.

Таким образом, согласно данным рис. 1 и 2 оптимальную концентрацию кислорода в готовом порошке (0,2 мас.%) удастся получить при температуре ≥ 1100 °C и избытке CaH₂ более 15 %. Используя этот режим, была получена опытная партия порошка

сплава Ti-47Al-2Nb-2Cr, химический состав которого приведен ниже, мас.%:

Ti	основа	Fe	0,12
Al	30,7	O	0,26
Nb	4,25	N	0,053
Cr	1,9	C	0,032
Ca	0,1		

На рис. 3 представлена его дифрактограмма с расшифровкой фазового состава. Видно, что сплав состоит из смеси двух фаз TiAl и Ti₃Al, и это хорошо согласуется с данными двойной диаграммы состояния Ti-Al для концентрации алюминия ~31 мас.%. (рис. 4) [15]. С учетом этих результатов можно сде-

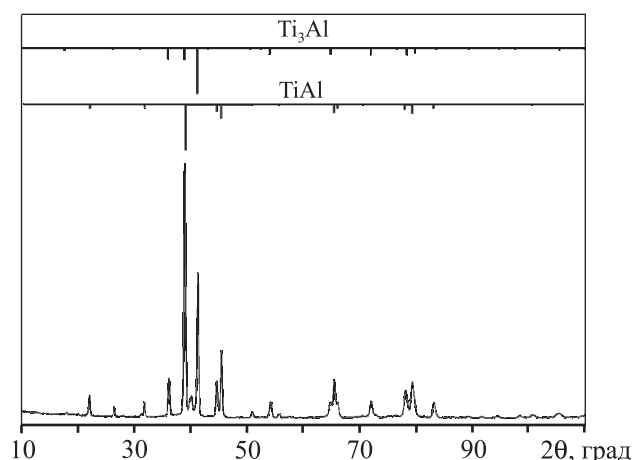


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного порошка сплава Ti-47Al-2Nb-2Cr и его фазовый состав

Фаза	Структурный тип	Кол-во, мас.%	Периоды, нм
TiAl	<i>tP2/1</i>	60	$a = 0,2831, c = 0,4073$
Ti ₃ Al	<i>hP8/3</i>	40	$a = 0,5766, c = 0,4631$

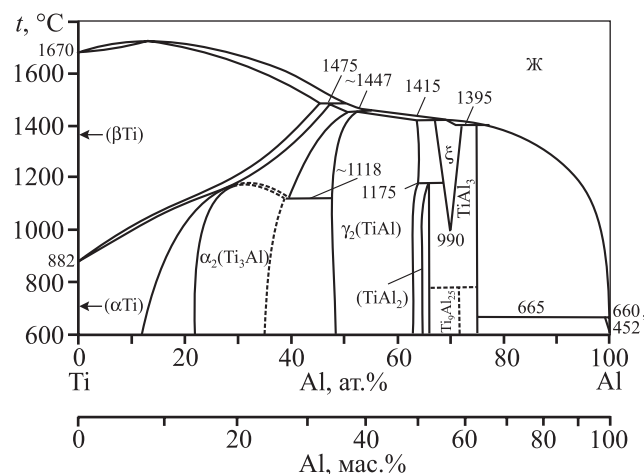


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Ti-Al [15]

Цифры у кривых — $t, ^\circ\text{C}$

лать вывод, что легирование сплава Ti–Al ниобием и хромом не приводит к изменению фазового состояния. При этом периоды решетки фаз TiAl и Ti₃Al заметно отличаются от табличных значений [15]: $a = 0,3988$, $c = 0,4076$ и $a = 0,5793$, $c = 0,4655$ нм соответственно, что связано с растворением Nb и Cr в интерметаллидах.

На рис. 5 показаны микрофотографии порошка Ti–47Al–2Nb–2Cr, иллюстрирующие морфологию его частиц. Порошинки имеют как равноосную, так и разветвленную формы, также присутствуют агломераты из спекшихся частиц.

Исследование гранулометрического состава порошка на приборе Analysette 22 MicroTec plus показало

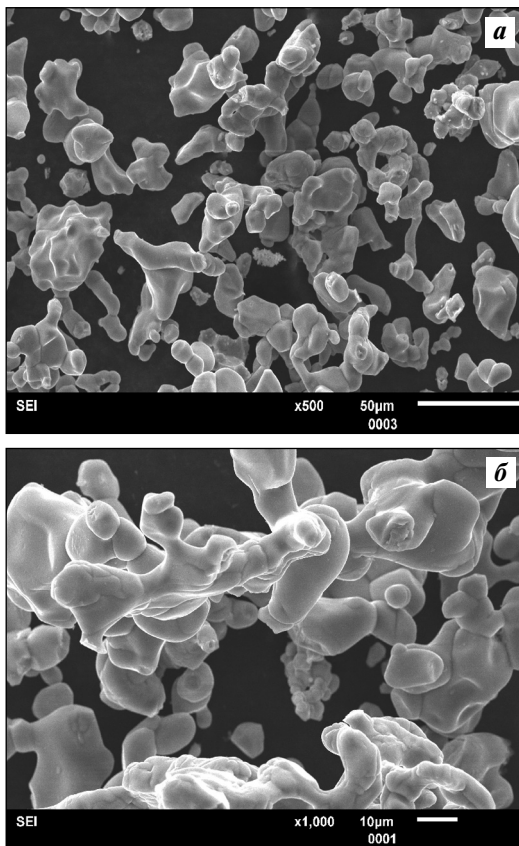


Рис. 5. Морфология частиц порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr (*a* – 500 \times ; *б* – 1000 \times)

ло довольно узкое распределение частиц по размерам: ~90 % входят в диапазон от 10 до 100 мкм (рис. 6).

Кроме того, были определены технологические свойства изучаемого порошка. Насыпная плотность составила 1,25 г/см³, плотность после утряски – 1,57 г/см³. Испытания на текучесть показали, что порошок не течет.

Уплотняемость порошков оценивали по плотности (ρ) прессовок, изготовленных при давлениях $p = 100, 200, 300, 400, 500, 600$ и 700 МПа в цилиндрической пресс-форме. Исходя из плотности материала порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr, масса навески составила 4,55 г. На рис. 7 показан график зависимости $\rho(p)$.

Под прессуемостью порошка понимают его способность образовывать под воздействием давления тело, имеющее заданные размеры, форму и плотность. В таблице представлены результаты испытаний порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr на этот показатель при различных нагрузках.

Данные рис. 7 и таблицы свидетельствуют, что полученный порошковый материал имеет относительно хорошую уплотняемость, и прессование при давлениях выше 100 МПа позволяет формировать относительно прочные прессовки для дальнейших операций по консолидации, например спеканием.

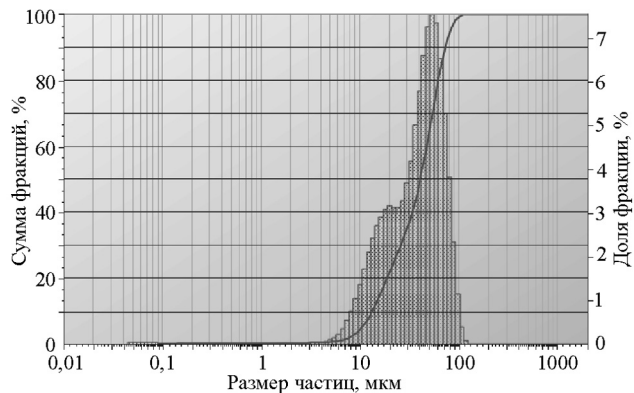


Рис. 6. Гранулометрический состав порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr

Результаты испытаний на прессуемость порошка сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr

Нагрузка, МПа		
100	200	300–700
Образец сохраняет форму цилиндра, но происходит осыпание кромок и цилиндрической поверхности. Образец разрушился при незначительном усилии	Образец сохраняет форму. Осыпания кромок нет. Цилиндрическая поверхность частично выкрашивается. Образец разрушился при значительном усилии	Образец сохраняет форму. Осыпания кромок нет. Большая часть цилиндрической поверхности матовая, меньшая – блестящая. Образцы прочные

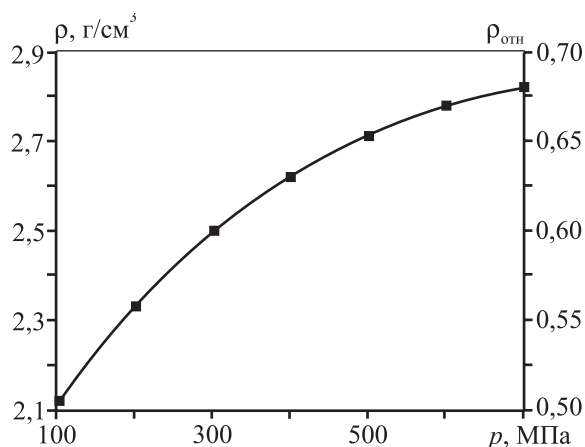


Рис. 7. Уплотняемость порошка сплава Ti-47Al-2Nb-2Cr

Выводы

1. Гидридно-кальциевым методом получен порошок сплава на основе интерметаллида TiAl, имеющий следующий химический состав, ат. %: Ti-47Al-2Nb-2Cr. Согласно результатам РФА материал состоит из соединений TiAl (60 мас. %) и Ti₃Al (40 мас. %).

2. На модельном сплаве Ti-50Al определен оптимальный режим синтеза сплава Ti-47Al-2Nb-2Cr: температура восстановления не менее 1100 °С и избыток восстановителя (CaH₂) не менее 15 мас. %.

3. Изучены физико-химические и технологические свойства гидридно-кальциевого порошка сплава Ti-47Al-2Nb-2Cr: насыпная плотность, плотность утряски, текучесть, прессуемость и уплотняемость. Показано, что он имеет хорошие показатели уплотняемости и прессуемости, позволяющие получать плотные компакты при последующих процессах консолидации порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI57814X0040, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.

Литература

1. Поварова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // *Материаловедение*. 2007. № 12. С. 20–27.
2. Польшкин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // *Технология легких сплавов*. 2010. № 2. С. 5–15.

3. Robinson L., Scott J. Layers of Complexity: Making the Promises Possible for Additive Manufacturing of Metals // *JOM*. Vol. 66, № 11. P. 2194–2207.
4. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms // *Inter. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57, № 3. P. 133–164.
5. Береснев А.Г., Логунов А.В., Логачёва А.И., Богданова Т.Г., Логачёв А.В. Жаропрочные сплавы, получаемые методом металлургии гранул // *Авиакосмическая техника и технология*. 2008. № 2. С. 35–40.
6. Логунов А.В., Береснев А.Г., Логачёва А.И. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники // *Двигатель*. 2008. № 2. С. 8–10.
7. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012.
8. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Маркова Г.В., Свиридова Т.А., Шуйцев А.В. Физико-химические и технологические характеристики порошка интерметаллида Nb₃Al, полученного гидридно-кальциевым методом // *Изв. ТулГУ. Технические науки*. 2014. Вып. 3. Ч. 2. С. 139–150.
9. Kasimtsev A.V., Tabachkova N.Yu., Voldman G.M., Yudin S.N. Metal-thermal synthesis and properties of ultra- and nanopowders of titanium carbide // *Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals)*. 2014. № 7. P. 54–58.
10. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Логачёва А.И., Свиридова Т.А. Свойства интерметаллида Nb₃Al, полученного гидридно-кальциевым методом // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 1, № 1. С. 49–56.
11. Касимцев А.В., Свиридова Т.А. Особенности кристаллического строения интерметаллидов, полученных гидридно-кальциевым методом // *Металлы*. 2012. № 3. С. 93–104.
12. Дзнецладзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. и др. Порошковая металлургия сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1978.
13. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
14. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия М.: Металлургия, 1982.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.