

УДК 669.018.8

М.М. Карашаев¹, О.А. Базылева¹, А.В. Шестаков¹, С.В. Овсепян¹**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36

Представлены основные подходы к разработке и получению металлических композиционных материалов (МКМ) на основе никеля, армированного интерметаллидными соединениями, такими как NiAl, Ni₃Al, а также оксидом алюминия Al₂O₃. Приведены результаты получения МКМ посредством метода механической активации с последующим формированием монолитного материала системы Ni–Al горячим прессованием. На примере системы NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃ показана принципиальная возможность формирования МКМ, армированных равномерно распределенными оксидными частицами Al₂O₃ в высокотемпературной металлической матрице. Предложены перспективные процессы деформационно-термического воздействия на конечную композиционную смесь, сформированную в результате синтеза исходных композиционных гранул, позволяющие достичь высокой плотности МКМ.

Ключевые слова: металлические композиционные материалы, планетарная мельница, механическая активация, интерметаллид, оксид алюминия, композиционные гранулы.

М.М. Karashaev¹, O.A. Bazyleva¹, A.V. Shestakov¹, S.V. Ovsepyan¹**TECHNOLOGICAL PRINCIPLES FOR THE DEVELOPMENT OF METAL COMPOSITE MATERIALS REINFORCED WITH OXIDE AND INTERMETALLIC PARTICLES**

The article presents the main approaches to the development and production of nickel-based metal composite materials (MCM) reinforced with intermetallic compounds such as NiAl, Ni₃Al, and also Al₂O₃ oxide. The results of obtaining MCM by the method of mechanical activation with the subsequent formation of a monolithic material by hot pressing in the Ni–Al system are given. Using the NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃ system as an example, the fundamental possibility of the formation of MCMs reinforced with oxide particles with a uniform distribution of Al₂O₃ in a high-temperature matrix is shown. There are proposed the promising processes of deformation-thermal impact on the final composite mixture formed due to the synthesis of the initial composite granules, therefore allowing to achieve high density in the MCM.

Keywords: metal composite materials, planetary mill, mechanical activation, intermetallic compound, alumina, composite granules.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Эффективным и принципиально новым направлением достижения более высокого уровня механических свойств конструкционных материалов как при комнатной, так и при высоких температурах является создание композитов, армированных различной объемной долей упрочняющего наполнителя, и разработка оптимальных технологических схем их получения [1–3].

В настоящее время особый интерес представляют металлические композиционные материалы (МКМ) на основе металлических высокотемпературных матриц, упрочненные

частицами оксида алюминия Al₂O₃ или интерметаллидных соединений NiAl, Ni₃Al и др. Подобного рода наполнители, равномерно распределенные в объеме материала, обеспечивают его эффективное упрочнение и высокую термодинамическую стабильность. Это позволяет надеяться на то, что при использовании данного подхода возможно изготовить МКМ, одновременно обладающий высокой прочностью при комнатной температуре и пониженной высокотемпературной ползучестью [4–6].

Целью данной работы является выбор основных подходов к разработке и получению

МКМ систем Ni–Al, NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃, упрочненных интерметаллидными частицами в никелевой матрице, а также частицами оксида алюминия Al₂O₃ в матрицах интерметаллидных соединений.

Материалы и методы

За основу для разработки составов дисперсноупрочненных композиционных материалов систем Ni–Al, NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃ использовали стехиометрические реакции формирования соответствующих соединений в данных системах. Для формирования композиционных частиц состава Ni–20% (объемн.) NiAl необходимо провести шихтовку исходной смеси, формирующей соответствующее интерметаллидное соединение, затем долегировать ее матричным никелевым порошком в количестве 80% (объемн.). Для формирования композиционной смеси системы NiAl (Ni₃Al)–Al₂O₃ следует учитывать базовые реакции формирования матрицы и оксида алюминия Al₂O₃, обладающего различной объемной долей:



Варьирование объемной доли оксида алюминия в конечном композиционном материале достигали путем изменения стехиометрии исходных компонентов и конечного продукта в реакции (2) в случае матрицы композита на основе интерметаллида NiAl и в реакции (3) в случае матрицы на основе соединения Ni₃Al.

Таким образом, расчет шихтовки исходных компонентов основан на соотношении молекулярных масс компонентов базовых реакций, протекающих в полном соответствии со стехиометрией. Например, для формирования матрицы на основе соединения NiAl, армированного оксидом алюминия Al₂O₃, следует вести расчет шихтовки исходных компонентов согласно кислородообменной реакции (1) и реакции синтеза интерметаллида никеля (2). Аналогично ведут расчет для формирования матрицы на основе соединения Ni₃Al, упрочненного оксидом алюминия Al₂O₃, по реакциям (1) и (3).

Основным процессом формирования композиционных гранул является механическая активация исходных смесей. На рис. 1 показано используемое для этого оборудование.

Барабан планетарной мельницы (рис. 1, б) представляет собой металлическую капсулу с герметичной крышкой. Создание вакуума и напуск контролируемой атмосферы (в данном случае аргона) проводят через специальные патрубки. Рабочими телами при высокоэнергетической механоактивационной обработке служили стальные шары, обладающие наиболее высокой твердостью для обеспечения максимальной эффективности процесса активации.

Для проведения механической активации компоненты шихты загружали в барабаны планетарной мельницы объемом 500 мл каждый без предварительного перемешивания. В качестве активатора использовали четырехбарабанную центробежную планетарную мельницу Retsch PM 400 со скоростью от 100 до 300 об/мин. Мелющими телами служили стальные шары диаметром 10 мм и массой



Рис. 1. Оборудование для механической активации исходных смесей: а – планетарная мельница Retsch PM 400; б – барабан мельницы с рабочими телами (крышка снята, на ней видны клапаны вакуумирования и наполнения аргоном)



Рис. 2. Реакции в смеси, лежащей в желобе лабораторной оснастки: *а* – инициация реакции электронагреваемой спиралью; *б* – движение фронта реакции

35 г каждый в количестве 20 шт. Для исследований выбрали режим, способствующий заполнению не более 20% объема мельницы при соотношении мелющих тел и активируемого материала 20:1. Из заполненных барабанов откачивали воздух и наполняли их аргоном для предотвращения окисления.

Механическая активация являлась процессом, способствующим формированию максимально реакционноспособной поверхности между исходными обрабатываемыми компонентами – как системы Ni–Al, так и системы NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃. В качестве критерия активности системы предложено использовать скорость распространения фронта выделения энергии в одномерном организованном процессе самораспространяющегося синтеза [7, 8]. На рис. 2 показано измерение активности смеси.

Конечные смеси на основе композиционного материала с матрицей Ni, армированного 20% (объемн.) NiAl, получали непосредственно в процессе горячего прессования после достижения в системе Ni–NiAl максимальной степени активности исходной смеси за счет механической активации.

Конечную смесь системы NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃, соответствующую композиту, получали с использованием лабораторного вакуумного реактора [5, 9, 10]. Схема реактора представлена на рис. 3.

Лабораторные образцы системы NiAl(Ni₃Al)–Al₂O₃ также получены путем горячего прессования смеси, соответствующей конечному композиту с долей оксида алюминия 40% (объемн.). Прессование проводили в графитовых пресс-формах с круглым отверстием диаметром 12 мм. Использовались пуансоны, выполненные из графита. Давление при прессовании составляло ~30 МПа при температурах 1400–1600 °С и времени выдержки 10 мин.

Результаты и обсуждение

Известно [11], что главной особенностью процесса механической активации исходных компонентов является получение максимальной поверхности твердого вещества при минимальных затратах энергии. В основу этого процесса положены импульсный характер процесса во времени, т. е. чередование процессов возникновения поля напряжения и его



Рис. 3. Схема вакуумного реактора

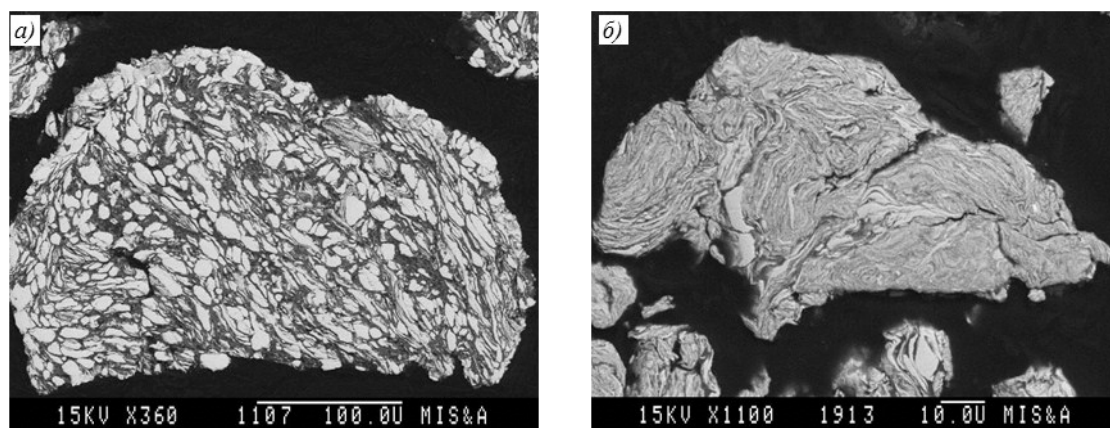


Рис. 4. Микроструктура композиционных гранул системы Ni–Al [8, 12–14] при механической активации в планетарной мельнице исходных композиционных гранул по стехиометрической реакции образования интерметаллида NiAl и продолжительности их обработки 40 (а) и 150 мин (б)

релаксации, а также локальный характер механического воздействия на вещество, что соответствует факту возникновения поля напряжений не во всем объеме твердой частицы, а в зоне ее контакта с другой частицей или рабочим телом. Цель механического легирования – получение конечного соединения или конечной смеси непосредственно в барабане активатора планетарной мельницы.

Для формирования композиционного материала на основе Ni с содержанием интерметаллида NiAl до 20% (объемн.) провели исследования, направленные на процесс структурообразования композиционных гранул системы Ni–Al [8, 12–14].

Поскольку алюминий является более пластичным, чем никель, то в результате высокоэнергетической обработки более пластичные частицы алюминия объединяются на внутренней поверхности барабанов планетарной мельницы, совместно деформируются в относительно крупные пластины путем «раскатки» частиц рабочими телами, к которым затем привариваются более твердые никелевые частицы, формируя композиционные гранулы. На рис. 4 показаны изображения гранул, полученные при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ). По мере появления в зоне воздействия пластин алюминия никелевых частиц они привариваются к пластинам без значительных деформационных изменений. В результате совместная деформация частиц алюминия и никеля приводит к образованию плоских бинарных частиц (рис. 4, а). С увеличением времени механической активации происходит формирование композиционных гранул с чередующимися слоями никеля и алюминия. Размеры гранул стабилизируются и приобретают все более однородную форму. При дальнейшем увеличении времени механической активации слои

никеля в алюминии постепенно утоняются, возрастает удельная реакционная поверхность между исходными компонентами, структура становится все более однородной, что в дальнейшем обеспечивает прохождение реакции по всему объему одновременно.

Степень максимальной реакционной способности исходных компонентов Ni и Al с формированием композиционных гранул определяли путем замера активности системы согласно методике, приведенной в работах [7, 8, 10] и на рис. 2.

После формирования максимально активных композиционных гранул их смешивали с никелевым порошком для формирования состава композиционной смеси, соответствующей конечному композиту в монолитном состоянии.

Аналогичные исследования системы Ni–Al также проведены с формированием композиционных гранул, соответствующих интерметаллидному соединению Ni_3Al . Данные исследования показывают принципиальную возможность формирования дисперсноупрочненного композиционного материала системы Ni–Al по соответствующей технологической схеме (рис. 5).

Все исследования, представленные в данной статье, носят экспериментальный характер и являются лишь разработками основ технологии получения лабораторных образцов для их изучения и дальнейшей оптимизации всех сопутствующих технологических факторов, влияющих на структуру и свойства конечного композиционного материала.

Для разработки технологии создания композиционного материала системы $\text{NiAl}(\text{Ni}_3\text{Al})\text{--Al}_2\text{O}_3$ использовали кислородообменную реакцию (1) для формирования армирующего наполнителя, а именно оксида алюминия Al_2O_3 в объеме конечной композитной матрицы, состоящей

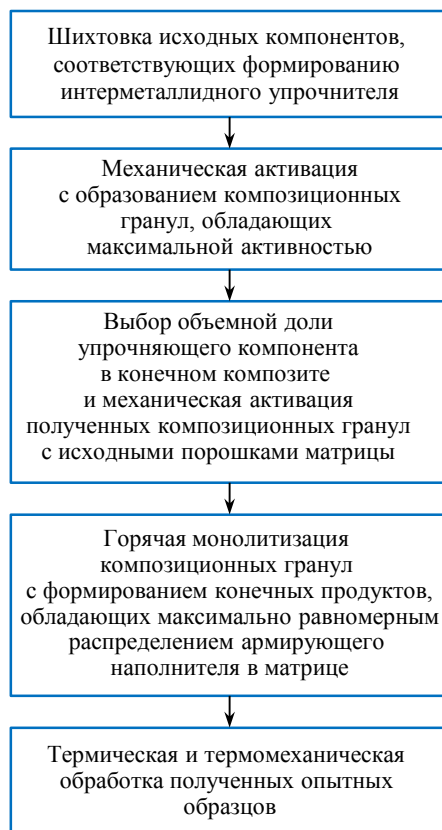


Рис. 5. Технологическая схема формирования дисперсноупрочненного композиционного материала системы Ni–Al

из соответствующего интерметаллидного соединения по реакциям (2) или (3) и армирующего компонента в виде оксида алюминия Al_2O_3 по реакции (1). В отличие от системы Ni–Al, гранулы на основе интерметаллидных матриц для формирования композиционной смеси помещали в вакуумный реактор, показанный на рис. 3 [5].

Подобного рода исследования приведены в работах [9, 10], где показаны принципиальные возможности реализации алюмотермического процесса с формированием композиционных смесей систем Nb– Al_2O_3 , Mo– Al_2O_3 , W– Al_2O_3 , Fe– Al_2O_3 , Ni– Al_2O_3 , упрочненных фиксированной объемной долей оксида алюминия Al_2O_3 в конечном композите. В этих работах, в отличие от существующих методов порошковой технологии, предложено перегревать матричные порошки до состояния расплавления, а армирующий компонент – до испарения с целью их интенсивного перемешивания в газожидкой среде и формирования однородной первично связанной смеси матричных и армирующих частиц. Отмечено также, что совместные конденсация и кристаллизация компонентов при охлаждении позволяют фиксировать высокую степень однородности конечной композиционной

смеси, обеспечивая равномерное распределение армирующего компонента по объему конечного композита.

Таким образом, в данной работе в результате формирования композиционных гранул из исходных смесей, согласно реакциям (1), (2) при создании композита в системе NiAl– Al_2O_3 и согласно реакциям (1), (3) при создании композита в системе Ni_3Al – Al_2O_3 , были выбраны соответствующие режимы механической активации для образования композиционных гранул на основе NiO, Ni и Al. Затем для формирования конечной композиционной смеси требуемого состава полученные гранулы перемещали в вакуумный реактор, схема которого показана на рис. 3, и в результате проведения высокоэнергетической реакции были сформированы конечные порошки определенных составов с долей оксида Al_2O_3 , соответствующей 40% (объемн.). На рис. 6 показаны изображения гранул композиционной смеси, полученные при помощи растрового электронного микроскопа при увеличениях $\times 5000$ и $\times 10000$ соответственно, сформированных в результате протекания высокоэнергетической реакции формирования композита системы NiAl– Al_2O_3 .

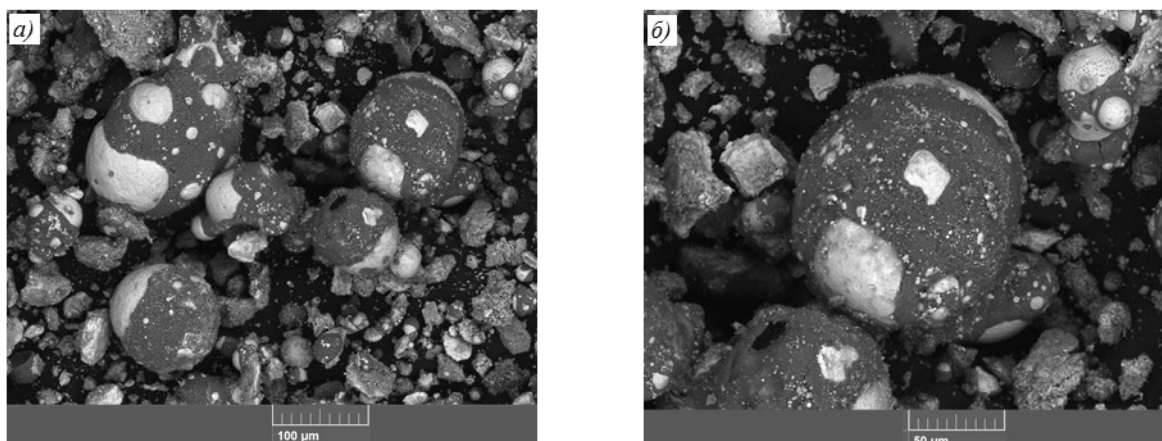


Рис. 6. Внешний вид ($a - \times 5000$; $b - \times 10000$) частиц композиционного порошка состава NiAl–40% (объемн.) Al_2O_3 после проведения высокоэнергетической реакции в вакуумном реакторе

После получения композиционного порошка проведены исследования его микроструктуры на растровом электронном микроскопе, а также локальный химический анализ поверхности композиционных смесей методом МРСА. Установлено, что сформированная в результате высокоэнергетической реакции смесь полностью соответствует композиту состава NiAl–40% (объемн.) Al_2O_3 .

Монолитизацию гранул в компактные лабораторные образцы проводили методом горячего прессования [15, 16] в графитовых пресс-формах. Полученные структуры также исследованы с помощью РЭМ. В результате анализа микроструктуры лабораторных образцов, представленных на рис. 7, можно заключить, что структура полученного композиционного материала представляет собой матрицу на основе интерметаллидного соединения (светлые участки) с равномерным распределением по всему объему оксида алюминия

(темные участки). Результаты исследования также показали принципиальную возможность получения подобного рода материалов, упрочненных частицами оксидов по технологической схеме, представленной на рис. 8.

Однако важнейшим вопросом, требующим проработки в случае дальнейшего развития направления по созданию материалов, является соответствующая деформационная и термическая обработка конечной композиционной смеси, в результате которой возможно получить монолитный материал с плотностью, близкой к теоретической.

Одним из основных критериев формирования монолитных дисперсноупрочненных материалов является дальнейшая проработка структуры конечной композиционной смеси, заключающаяся в деформационном воздействии на конечный материал. Например, в работе [17] предложены методы формирования дисперсноупрочненных композиционных

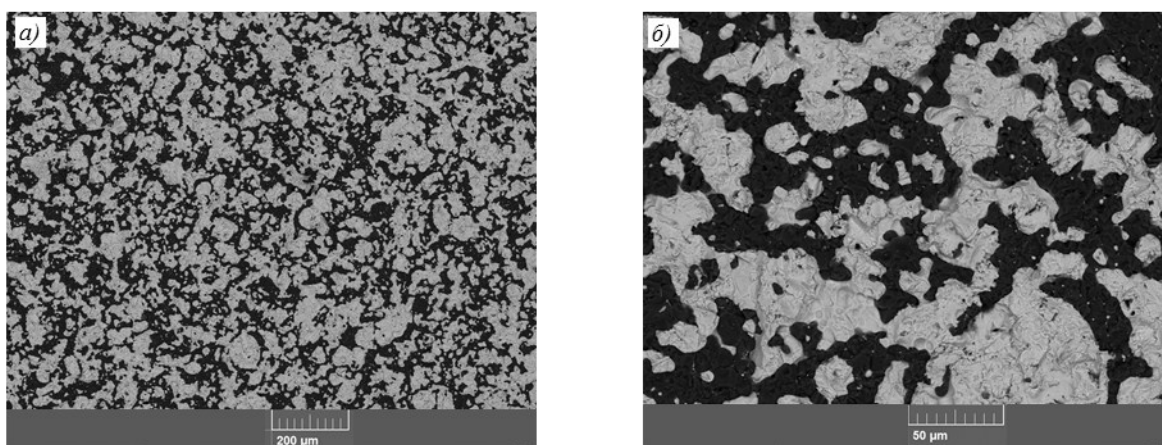


Рис. 7. Микроструктура ($a - \times 2000$; $b - \times 10000$) композиционного материала состава NiAl–40% (объемн.) Al_2O_3

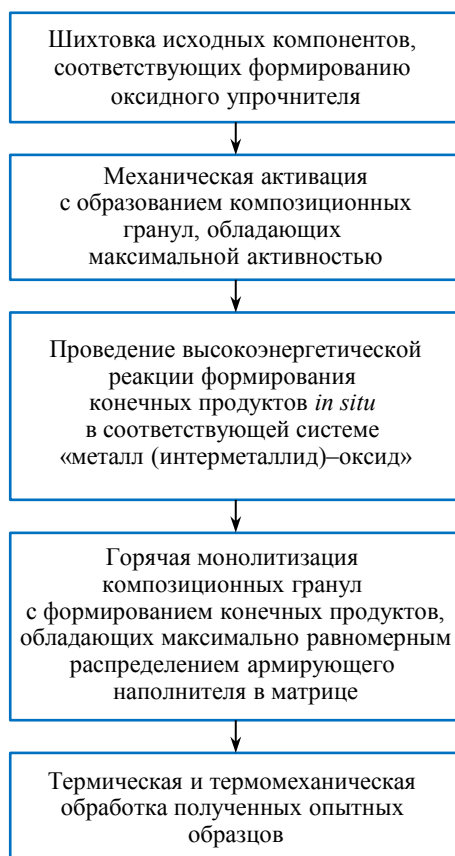


Рис. 8. Технологическая схема формирования дисперсноупрочненного композиционного материала системы $\text{NiAl}(\text{Ni}_3\text{Al})\text{--Al}_2\text{O}_3$

материалов системы $\text{Nb--Nb}_5\text{Si}_3$ путем деформационного воздействия на конечную порошковую смесь, которые предусматривают получение некрупных полуфабрикатов.

В данной работе предложены следующие варианты формирования МКМ:

- горячее изостатическое прессование, прямое прессование (экструдирование) с технологической стеклосмазкой, ковка осаждением; штамповка с макросдвигом и доштамповка (калибровка);

- брикетирование (компактирование с активным сдвигом и по схеме «сдвиг–передвиг»), равноканальное угловое прессование, специальная ковка, штамповка с принудительным глубинным сдвигом.

Заключения

Представлены основные результаты применения технологических подходов получения МКМ, упрочненных интерметаллидны-

ми и оксидными частицами систем Ni--Al и $\text{NiAl}(\text{Ni}_3\text{Al})\text{--Al}_2\text{O}_3$.

На примере данных систем продемонстрировано формирование МКМ по схеме с предварительной механической активацией исходных компонентов и последующей горячей монолитизацией, а также предложена технологическая схема формирования подобного рода материала, обеспечивающего равномерное распределение армирующего компонента по всему объему матрицы соответствующего композиционного материала.

Следует отметить, что все исследования, представленные в данной работе, носят экспериментальный характер и являются разработками технологии получения лабораторных образцов для их изучения и дальнейшей оптимизации всех сопутствующих технологических факторов, влияющих на структуру и свойства конечного композиционного материала.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСиС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Абузин Ю.А., Шавнев А.А., Ефимочкин И.Ю. Технологическая база для исследования, разработки и производства металлических композиционных материалов // *Авиационные материалы*. 75 лет. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ, 2007. С. 249–255.
4. Карашаев М.М., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Летников М.Н. О технологических подходах к созданию композиционных материалов на основе моноалюминидов никеля NiAl (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №12 (84). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-55-66.
5. Абузин Ю.А., Карашаев М.М., Росляков С.И. Разработка основ технологии получения и методов управления структурой композиционного материала системы Nb–Al₂O₃ // *Технология легких сплавов*. 2017. №1. С. 60–67.
6. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б. Фазовые и структурные превращения при направленной кристаллизации с плоским фронтом интерметаллидных эвтектических сплавов на основе никеля // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №3 (87). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
7. Abuzin Yu.A., Kulikova M.N., Levchenko V.S., Sagalova T.B., Gavrilova A.G., Smirnov N.B. Structure formation and changes in the reactivity of composite granules of the Nb–Si system in mechanical activation // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2014. Vol. 5. Is. 3. P. 213–221. DOI: 10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v.5.i.3.50.
8. Абузин Ю.А., Горячева С.С., Никитин Н.Ю. Саморазогрев механоактивированных гранул системы Ni–Al–NiO при отжиге // *Металлургия машиностроения*. 2012. №2. С. 41–46.
9. Абузин Ю.А., Карашаев М.М., Росляков С.И. Высокотемпературный композиционный материал на основе Nb, армированного Al₂O₃ // *Успехи современной науки*. 2016. Т. 3. №6. С. 6–12.
10. Абузин Ю.А., Карашаев М.М. Исследование алюмотермических реакций в порошковых системах Nb₂O₅ (WO₃; MoO₃; Fe₂O₃; NiO)–Al после механической активации // *Международный исследовательский журнал*. 2016. №7 (49), ч. 4. С. 6–9. DOI: 10.18454/IRJ.2016.49.036.
11. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. №3. С. 203–216.
12. Abuzin Yu.A., Karashaev M.M., Sokolov R.A. Evaluation of Energy Efficiency of the Aluminothermic Process of Producing Metal Composite Materials by the Criteria of the Maximum Self-Heating Temperature and the Aggregate State of Oxygen Exchange Reaction Products // *Nanomechanics Science and Technology*. 2015. No. 6 (4). P. 299–304.
13. Shahzad A., Abuzin Yu., Karashaev M. In situ fabrication of Ni_xAl_x intermetallic reinforcement particles and of Al-matrix composite reinforced with those particles // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2017. Vol. 8 (3). P. 211–222.
14. Lurie S., Abuzin Yu., Sokolov R., Karashaev M., Belov P. Experimental and Theoretical Study of Mass Transport during Annealing of Mechanically Activated Composite Granules of Ni–Al System // *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2014. Vol. 4. Is. 5. P. 194–200.
15. Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Журавлева П.Л. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №2 (86). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59.
16. Трофименко Н.И., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC–Co (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №1 (85). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100.
17. Карашаев М.М., Базылева О.А., Бережной В.Л., Артеменко Ю.В. О формировании состава дисперсноупрочненного композиционного материала на основе ниобия и изготовлении полуфабрикатов из него по схемам с системой деформирующих воздействий // *Технология легких сплавов*. 2018. №4. С. 92–102.