

Гранульные композиты и эффективность их применения

Москвичев Ю.П., Панин В.И., Агеев С.В., (ООО «Сферамет»).

В докладе кратко изложено состояние гранульной металлургии – перспективного направления современного материаловедения.

Рассмотрено качество быстрозакаленных со скоростью $10^3 - 10^6$ град/с сферических гранул и структура гранул сферического релита.

Представлена конструкция установки центробежного распыления для получения бездефектных сферических гранул в режиме капельного распыления, разработанная, изготовленная и запатентованная авторами. Отмечены преимущества данной установки в сопоставлении с применяющимися установками в России и за рубежом.

Рассмотрен способ конструирования гранульных композитов, заключающийся в формировании комбинации гранул различного химического, фазового и фракционного составов в необходимых пропорциях, основанный на заполнении пустот в плотнейших шаровых упаковках, с целью создания гранульных композитов с заранее заданными свойствами.

Рассмотрены технологические переделы, позволяющие сформировать из комбинации гранул монолит, и идеализированные микроструктуры, получаемые в компактном гранульном композите.

Приведены направления возможного использования гранульных композитов на основе сплавов титана и его интерметаллидов.

Гранульные композиты и эффективность их применения

Москвичев Ю.П., Панин В.И., Агеев С.В., (ООО «Сферамет»).

Все стали и сплавы представляют собой монолитную структурированную кристаллическую смесь фаз различного химического состава и размеров.

В классической металлургии монолитную смесь фаз получают из расплава, в котором растворены химические элементы соответствующего состава. Фазы выделяются при кристаллизации, охлаждении полученного кристаллического монолита – слитка и последующих термомеханических операций. Полученный методом классической металлургии слиток является носителем большого количества дефектов. При кристаллизации слитка с невысокой скоростью, порядка 1°C в секунду, происходит рост зерна, чаще в виде дендритов, и фазовых выделений. Появляются ликвация химического состава, рыхлоты, пористость, усадочная раковина и др.

В дальнейшем слиток, для повышения механических свойств, претерпевает различные технологические переделы: нагревы, деформации, регламентированные охлаждения, направленные на ликвидацию дефектов кристаллизации, и для создания внутри монолита структуры в виде зёрен и внутризеренных фазовых выделений, обеспечивающих максимально возможные свойства стали или сплава, например, соотношение прочности и пластичности. Но даже длительные энергетически затратные переделы не позволяют получить механические свойства, близкие к теоретически возможным свойствам.

Композиционные материалы это - материалы будущего, поскольку их можно создавать с любыми заданными свойствами в соответствии с конструктивными требованиями. Необходимо лишь найти простые и дешёвые технологии производства. В противном случае они будут использоваться только в дорогих и ответственных сферах техники - авиации, космосе, подводных системах и т.д. Металлические композиты выпускаются давно, преимущественно в виде биметаллов или многослойных металлов [1].

Авторы предлагают конструировать металлические композиты из сферических гранул разного химического состава, произведённых методом высокоскоростной кристаллизации. При высокоскоростной кристаллизации обеспечивается получение мелкозернистой структуры сталей и сплавов без дефектов кристаллизации.

За рубежом развита технология получения сферических гранул методом распыления струи расплава высокоскоростным потоком инертного газа. Главным недостатком этого метода является захват инертного газа в центр сферической гранулы и большое количество несферических частиц. Струя расплава под воздействием высокоскоростного газового

потока дробится сначала на плёнки, а затем плёнка расплава под действием сил поверхностного натяжения захлопывается и при формировании капли происходит захват инертного газа внутрь частицы. Пузырёк внутри частицы является концентратором напряжения. Сокращению внутренней пористости способствует уменьшение диаметра получаемых сферических гранул.

В России наибольший вклад в развитие гранульной металлургии внесли: Всесоюзный институт лёгких сплавов (ВИЛС), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ) и академик А.Ф. Белов. В семидесятые годы прошлого века были созданы установки центробежного распыления с горизонтальным расположением распыляемого электрода, типа УЦР, и разработаны основные принципы гранульной металлургии.

Однако гранулирование из твёрдого вращающегося электрода имеет существенное ограничение так как сплавы, имеющие жидко-твёрдую фазу в диапазоне более 20-30 °С, подвержены значительной химической ликвации при гранулировании. Одновременно происходит образование гранул с химическим составом, соответствующим точке солидус, точке ликвидус и промежуточного химического состава.

Учитывая недостатки гранулирования из твёрдого вращающегося электрода, фирма «Сферамет» разработала технологию и установку получения сферических гранул металлов и сплавов методом центробежного распыления расплава из гарнисажного тигля, вращающегося с регулируемой скоростью [4]. Схема гранулирования на установке фирмы «Сферамет» представлена на рисунке 1.

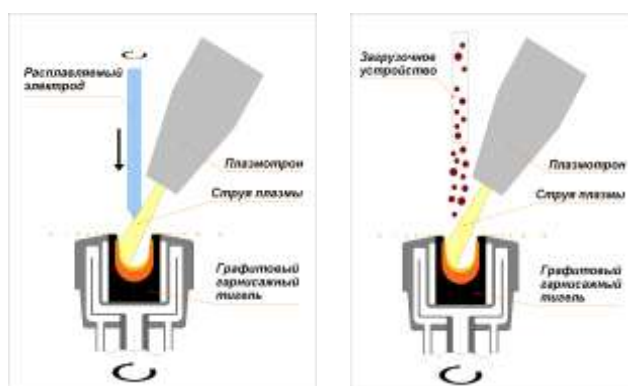


Рисунок 1. Схема получения гранул методом центробежного распыления на установке Р-1 из расходуемой штанги и порошка.

На рисунке 2 представлена установка Р-1, изготовленная и испытанная на ОАО «Электромеханика», г. Ржев.



Рисунок 2. Установка Р-1 фирмы «Сферамет»

В технологии гранулирования фирмы «Сферамет» реализован капельный метод образования гранул, исключающий захват инертного газа и образование внутренних пустот в сферической грануле. Скорость кристаллизации летящей в инертном газе капли расплава составляет 10^3 – 10^6 °C/с [5]. Диаметр рабочей камеры установки (2000 мм) позволяет гранулировать практически все металлы, сплавы и интерметаллиды, получая бездефектные сферические гранулы размером от 10 до 800 мкм с мелкозернистой структурой, в том числе с наноразмерными фазовыми выделениями. Такие гранулы авторы предлагают использовать в конструировании гранульных композитов.

Работоспособность установки проверена при гранулировании карбида вольфрама с содержанием углерода 3,8 мас.% с температурой плавления порядка 2550 °C [4].

Структура гранул релита очень интересна, так как показывает характер кристаллизации капли расплава двухфазного сплава при высоких скоростях кристаллизации. Характер кристаллизации был выявлен только при исследовании разлома гранулы.

На рисунках 3 и 4 представлена структура разлома гранулы релита, полученной на установке Р-1. В грануле наблюдаются две зоны: поверхностный слой и центральная часть гранулы.

Поверхностный слой представляет собой не структурированную на зерна область пластинчатых выделений фаз WC и W₂C. Такой характер структуры позволяет предположить что первоначально поверхностный слой затвердевал в виде аморфной структуры с высокой скоростью кристаллизации порядка 10^5 – 10^6 °C/с, а при остывании распался на фазы WC и W₂C с толщиной пластин в несколько микрон (рисунок 5).

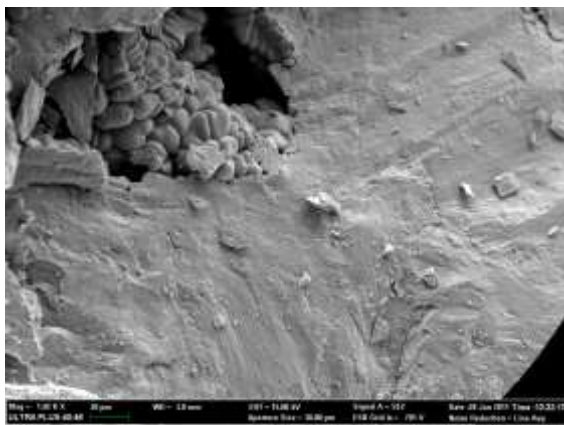


Рисунок 3. Структура разлома гранулы релита.

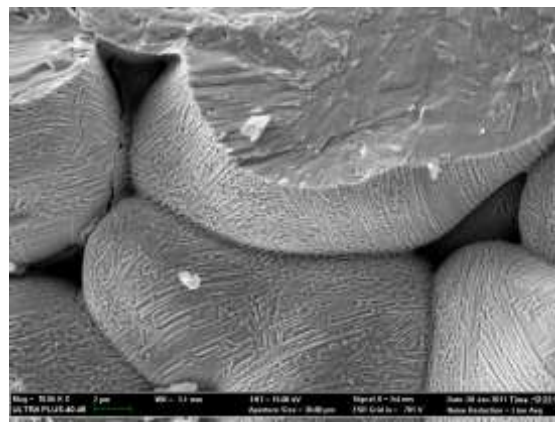


Рисунок 4. Структура центральной части гранулы.

Центральная часть гранулы кристаллизуется с меньшей скоростью, порядка 10^3 - 10^4 °C/с. При этих скоростях при кристаллизации образуются зерна и начинает появляться микроусадочная пористость, которая хорошо видна на рисунке 4. Характерный размер пор составляет 2-4 мкм. Внутриверенная структура релита представляет собой пластинчатые выделения фаз WC и W₂C с наноразмерной толщиной пластин (рисунок 6).

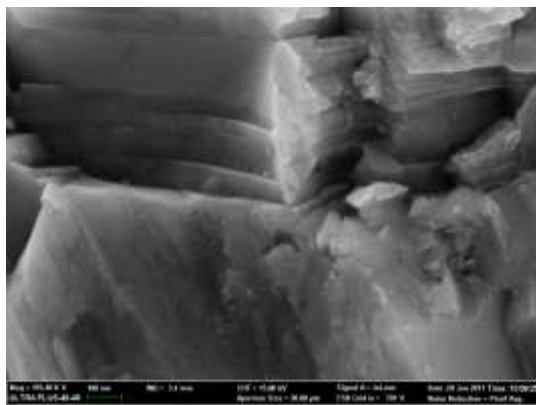


Рисунок 5. Пластинчатая структура поверхностного слоя гранулы.

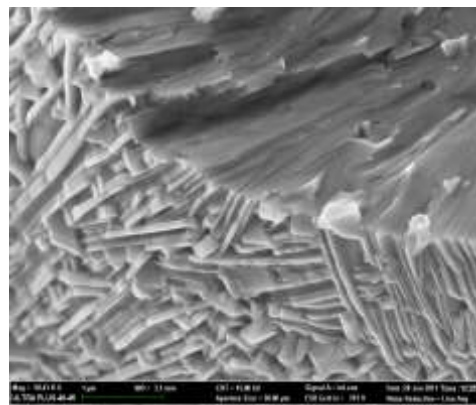


Рисунок 6. Пластинчатая структура зерна в центральной зоне гранулы.

Настоящая работа является попыткой обоснования перспективности развития нового материаловедческого направления, сущность которого заключается в объединении достоинств гранульной металлургии и принципов создания объёмных композиционных материалов из гранул – гранульных композиционных материалов с заранее заданными свойствами.

Принцип построения гранульных композитов с заранее заданными свойствами заключается в формировании комбинации гранул различного химического, фазового и фракционного составов в необходимых пропорциях [6] и базируется на методах кристаллографии металлов и сплавов – формировании плотнейших упаковок шаров и пустот в них.

Плотнупакованный слой шаров *A* представляет собой 7 шаров (сферических гранул), в которых имеют место ямки *B* и *C* [7] (рисунки 7а, б, в).

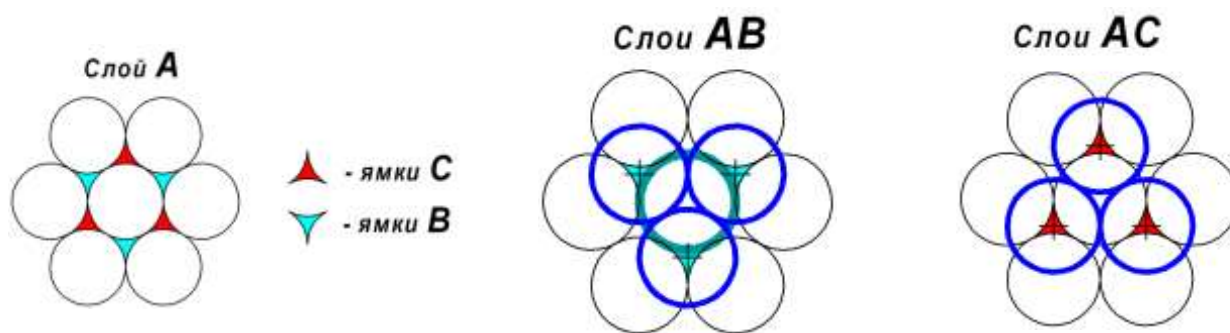


Рисунок 7а. Плотнупакованный слой шаров.

Рисунок 7б. Комбинация слоев *A* и *B*.

Рисунок 7в. Комбинация слоев *A* и *C*.

Каждый следующий слой гранул располагается либо в ямках *B*, либо в ямках *C*. Такая структура гранул образуется при свободной засыпке гранул. Комбинация слоёв *ABABAB* приводит к формированию гексагональной плотнейшей упаковки с пустотами в них, в которых размещены гранулы 2, 3 и 4 порядков (рисунок 8а).

Комбинация слоёв *ABCABCABC* приводит к формированию кубической плотнейшей упаковки с пустотами в них, в которых размещены гранулы 2, 3 и 4 порядков (рисунок 8б).

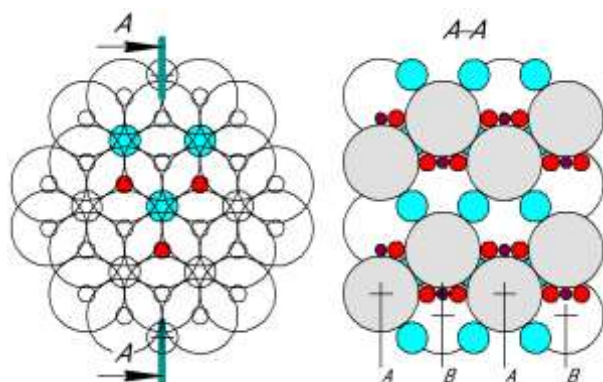


Рисунок 8а. Гексагональная плотнейшая упаковка гранул 4-х порядков.

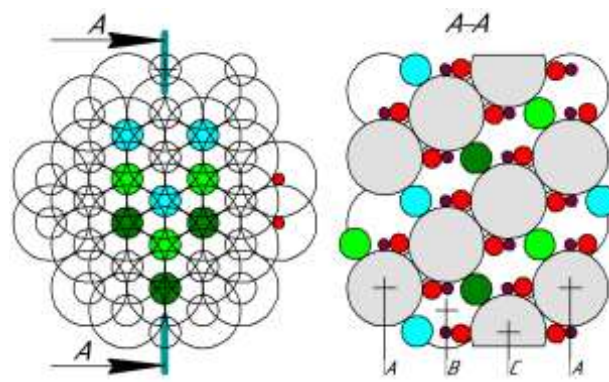


Рисунок 8б. Кубическая плотнейшая упаковка гранул 4-х порядков.

При свободной засыпке гранул реальная структура представляет собой смешение гексагональной и кубической плотнейших упаковок, например, *ABABABCABC* и т.д. Плотность этих упаковок размер и форма пустот, в которых располагаются гранулы второго D_2 , третьего D_3 и других порядков - одинаковы.

В таблице 1 представлены параметры гексагональной и кубической плотнейших упаковок из гранул 4-х порядков.

Таблица 1 - Параметры гексагональной и кубической плотнейших упаковок из гранул 4-х порядков.

| Порядок гранул | Диаметр гранул | Объем фракций, % | Относительный объем фракций, % |
|--------------------|----------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | d_1 | 74,05 | 90,52 |
| 2 | $0,414 d_1$ | 5,25 | 6,40 |
| 3 | $0,225 d_1$ | 1,69 | 2,08 |
| 4 | $0,155 d_1$ | 0,81 | 1,00 |
| Плотность упаковки | | 81,8% | 100 |

Максимальная плотность упаковки – 81,8% от теоритической плотности. Для сравнения плотность свободной засыпки гранул одного химического состава одного распыла без разделения по фракциям не превышает 0,65%.

Гранулы первого порядка вносят в комбинацию гранул наибольший вклад и образуют матрицу гранульного композита. Гранулы матрицы могут состоять из одного или нескольких материалов разного химического состава, также как и гранулы других порядков. Это позволяет составлять гранульные комбинации в широком диапазоне химического состава композита.

Если диаметр гранулы второго порядка увеличивать более $0,414D_1$ то идеальность плотнейшей гексогональной упаковки нарушается, а при $D_2 \sim 0,6D_1$ упаковка превращается в искаженную объемно-центрированную кубическую упаковку. Идеальная упаковка наступает при $D_2 = 0,732D_1$.

Параметры объемно-центрированной кубической упаковки представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры объемно-центрированной кубической упаковки

| Порядок гранул | Диаметр гранул | Объем фракций, % | Относительный объем фракций, % |
|--------------------|----------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | d_1 | 68,02 | 93,98 |
| 2 | $0,732 d_1$ | 3,00 | 4,14 |
| 3 | $0,291 d_1$ | 0,97 | 1,34 |
| 4 | $0,154 d_1$ | 0,39 | 0,54 |
| Плотность упаковки | | 72,38% | 100 |

Для примера на рисунке 9 представлено объемное графическое изображение гексагональной плотнейшей упаковки сферических гранул 4-х порядков.

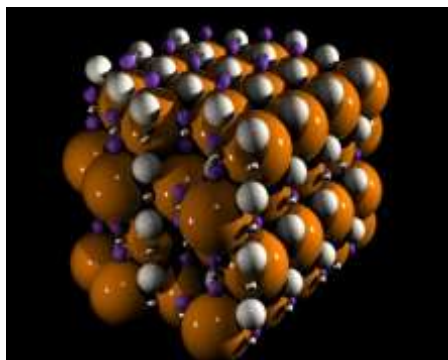


Рисунок 9. Объемная упаковка сферических гранул 4-х порядков.

Сферические гранулы могут быть разделены по фракциям на гранулы, которые используют для формирования пластичной матрицы и на гранулы, которые используют для формирования упрочняющих добавок. При этом реализуется возможность создания материала с заранее заданными повышенными пластическими свойствами при высоком уровне прочностных и других свойств.

Сферические гранулы могут быть разделены по фракциям на гранулы, которые используют для формирования прочной матрицы и на гранулы, которые используют для формирования пластичных добавок. При этом реализуется возможность создания материала с заранее заданными повышенными прочностными, жаропрочными или другими свойствами при необходимом уровне пластичных свойств.

Для примера рассмотрим сборку гранульного композита из гранул 4-х порядков и 4-х химических составов, причём 50% гранул 1 порядка имеют химический состав гранул 2 порядка:

- Объем гранульной засыпки $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$,

где V_1, V_2, V_3, V_4 - относительный объем фракций 1, 2, 3 и 4 порядков.

- Масса гранульной засыпки $M = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 = 0,5V_1\rho_1 + 0,5V_1\rho_2 + V_2\rho_2 + V_3\rho_3 + V_4\rho_4$,

где $m_1, m_2, m_3, m_4, \rho_1, \rho_2, \rho_3$ и ρ_4 - массы и плотности гранул разного порядка.

В идеальном построении комбинации гранул минимальная повторяющаяся ячейка включает 21 гранулу первого порядка 21 гранулу второго порядка и 42 гранулы третьего порядка [7].

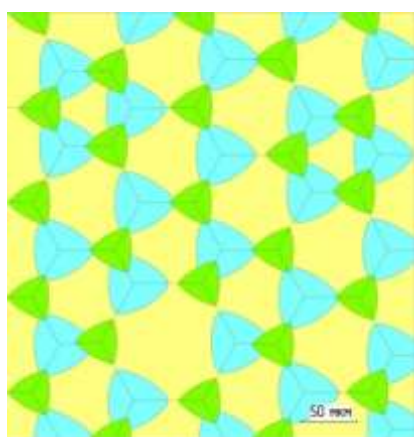
Неоднородность структуры присуща композиционным материалам и, чаще всего, приводит к анизотропии свойств. Гранульная неоднородность не препятствует получению изотропных гранульных композитов.

Плотнейшая упаковка шаров является самоорганизующейся системой. Гранулы 2-4 порядков, попав в соответствующую пустоту, занимают положение энергетической ямы. Формирование гранульной сборки из сферических гранул n-порядков, близкой к идеальной плотнейшей упаковке, требует дополнительных технологических операций.

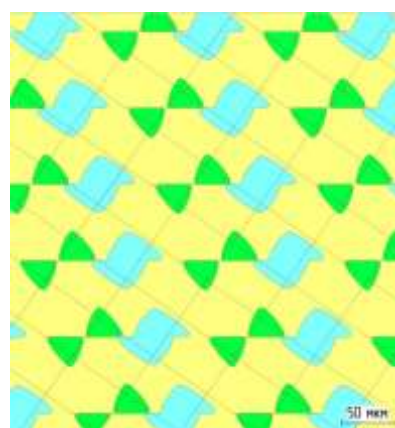
Для компактирования гранульных композиций наиболее предпочтительным представляется компактирование с помощью изостатического прессования, гидростатического или газостатического, при температурах, обеспечивающих уплотнение без пористости и твердофазное диффузионное соединение в области существования фазовых составляющих.

Воздействие на сборку переменного вибрационного поля с изменяющимися частотами и амплитудами позволяет упорядочить гранульные сборки.

На рисунках 10 и 11 представлены идеализированные микроструктуры гранульных композитов, получаемых компактированием в газостате в виде цилиндрической заготовки. При компактировании идёт деформация гранул с заполнением пустот, причём происходит деформация всех гранул в соответствии с их пластическими свойствами.



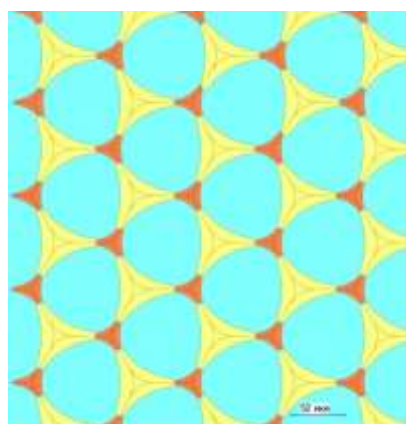
а). Поперечное сечение



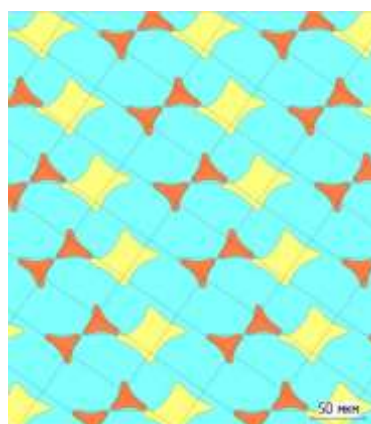
б). Продольное сечение

Рисунок 10. Пластичная матрица и мало пластичные гранулы 2 и 3 порядков.

Пластичная матрица подвергается большей деформации. На микроструктурах видна скруглённая форма менее пластичных гранул 2 и 3 порядков.



а). Поперечное сечение



б). Продольное сечение

Рисунок 11. Мало пластичная матрица и пластичные гранулы 2 и 3 порядков.

Мало пластичная матрица деформируется в меньшей степени. На микроструктурах гранулы матрицы имеют скруглённую форму, а пластичные гранулы 2 и 3 порядков имеют растёкшийся вид.

Гранульный композит после компактирования может быть, дополнительно, подвергнут деформации: экструзии, прокатке, ковке и др. для получения структуры с требуемыми свойствами. Таким образом, подбирая гранулы различного химического и фракционного составов, подвергая гранульные сборки деформационным и термическим обработкам, возможно получение гранульных композитов с заранее заданными свойствами, наиболее полно отвечающими эксплуатационным параметрам работы изделия.

В рамках настоящей конференции наибольший интерес представляют гранульные композиты из жаропрочных титановых сплавов и интерметаллидов титана: Ti_3Al (α_2 -фаза), Ti_2AlNb (O-фаза) и $TiAl$ (γ -фаза). Титан и его интерметаллиды обладают низкой плотностью и высокой жаропрочностью, и позволяют создавать гранульные композиты для деталей, работающих в различных диапазонах температур с повышенными жаропрочными свойствами при снижении их массы [3].

В таблице 3 представлены возможные составы гранульных композитов с различной жаропрочностью.

Таблица 3 - Химические составы сплавов для получения жаропрочных гранульных композитов.

| Марка сплава | Содержание легирующих элементов, мас. % | | | | | | | | | |
|--|---|---------|---------|---------|-----|------|---------|-----|----------|-----|
| | Al | Mo | Zr | Nb | V | Ti | Sn | W | Si | C |
| Исполнение №1 - Жаропрочность до 650 °С | | | | | | | | | | |
| BT 9 ($\alpha+\beta$) | 5,8-7,0 | 2,8-3,8 | 1,0-2,0 | - | - | Ост. | - | - | 0,2-0,35 | - |
| Ti_3Al (α_2 -фаза)* | 25,0 | - | - | - | - | Ост. | - | - | - | - |
| Исполнение №2 - Жаропрочность до 750 °С | | | | | | | | | | |
| Сплав на основе Ti_3Al (α_2 -фаза)* | 24,0 | - | - | 11,0 | - | Ост. | - | - | - | - |
| BT 18У (псевдо- α) | 6,2-7,3 | 0,4-1,0 | 3,5-4,5 | 0,5-1,5 | - | Ост. | 2,0-3,0 | - | 0,15 | - |
| Исполнение №3 - Жаропрочность до 800 °С | | | | | | | | | | |
| Сплав на основе Ti_2AlNb (O-фаза)* | 23 | - | 0,6 | 22,7 | 1,1 | Ост. | - | - | 0,14 | 0,3 |
| $TiAl$ (γ -фаза)* | 48 | - | - | - | - | Ост. | - | - | - | - |
| Исполнение №4 - Жаропрочность до 900 °С | | | | | | | | | | |
| Сплав на основе $TiAl$ (γ -фаза)* | 46 | - | - | 5,0 | - | Ост. | - | 1,0 | - | - |
| Сплав на основе Ti_2AlNb (O-фаза)* | 23 | - | 0,6 | 22,7 | 1,1 | Ост. | - | - | 0,14 | 0,3 |

*) – химический состав в атом. %.

Для разработки комбинаций гранульных композита с требуемой жаропрочностью необходимо проведение большого количества экспериментов и исследований.

Авторы на основе известных физико-механических свойств титановых сплавов и интерметаллидов [2, 3] рассчитали возможные свойства гранульных композитов из условий аддитивного вклада компонентов. Расчёт следует считать оценочным, так как на данном этапе невозможно учесть, например, влияние границ раздела и ряда других факторов. Результаты расчёта представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Свойства жаропрочных гранульных композитов

| Физико-механические свойства | | Варианты исполнения | | | |
|--|--------|---------------------|-------|------|------|
| | | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 |
| Плотность (ρ), г/см ³ | | 4,42 | 4,23 | 5,0 | 4,18 |
| Предел текучести ($\sigma_{0,2}$), МПа: | 20 °C | 1060 | 840 | 955 | 850 |
| | 650 °C | 530 | 670 | - | - |
| | 750 °C | - | 510 | 525 | - |
| | 800 °C | - | - | 470 | 590 |
| | 900 °C | - | - | - | 530 |
| Модуль упругости (E), ГПа: | 20 °C | 119 | 142,5 | 127 | 160 |
| Циклическая прочность (σ_{-1}), МПа: | 20 °C | 670 | 785 | 855 | 755 |
| | 650 °C | 390 | 545 | - | - |
| | 750 °C | - | 300 | 397 | - |
| | 800 °C | - | - | 330 | 470 |
| | 900 °C | - | - | - | 380 |
| Удельный модуль упругости (E/ ρ), ГПа/г/см ³ : | 20 °C | 27 | 33,7 | 25,4 | 38,3 |
| Удельный предел текучести ($\sigma_{0,2}/\rho$), МПа/г/см ³ : | 20 °C | 240 | 200 | 190 | 203 |
| | 650 °C | 120 | 160 | - | - |
| | 750 °C | - | 120 | 105 | - |
| | 800 °C | - | - | 95 | 140 |
| | 900 °C | - | - | - | 127 |

Пример конкретного перспективного применения изложен в патенте [8], где предложен клапан двигателя внутреннего сгорания из гранульных композитов.

Изложенный способ конструирования гранульных композитов позволяет получать металлические конструкционные материалы с наперёд заданными эксплуатационными свойствами для различных областей техники. Последующие работы покажут его жизнеспособность.

Список литературы:

1. Н. П. Лякишев. Новые материалы: в поисках точного адреса. Вестник российской академии наук, 1997, том 67, № 5, с. 403-414.
2. **Titanium and Titanium Alloys**. Fundamentals and Applications. Ed. by C Leyens and M. Peters. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA., 2003. p.363-366.
3. F. Appel, J.D.H. Paul and M. Oehring. **Gamma Titanium Aluminides**. Science and Technology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2011.
4. Москвичев Ю.П. Агеев С.В. Патент №2301133 от 20.06.07. «Способ получения порошка карбида вольфрама, устройство для реализации способа и порошок карбида вольфрама, полученный этим способом».
5. Лысенко А.Б., Борисова Г.В. и др. Особенности кристаллизации металлов из жидкого состояния. Физика металлов и металловедение, том 106, №5, ноябрь 2008, с. 451-460.
6. Москвичев Ю.П., Панин В.И., Агеев С.В., Аладьин А.В. Патент RU 243 49 62 С1 «Композиционный конструкционный материал».
7. Г.М. Кузьмичева. Теория плотнейших шаровых упаковок и плотных шаровых кладок: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. М. 2000, 37с.
8. Москвичев Ю.П., Панин В.И., Агеев С.В., Аладьин А.В. Патент RU 243 79 48 «Легкий клапан двигателя внутреннего сгорания из композиционного жаропрочного материала на основе титана и его интерметаллидов».