

Меднева Анастасия Витальевна

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ ИЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНО-ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Специальность 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тихоокеанский государственный университет» «ТОГУ» на кафедре «Литейное производство и технология металлов» (ЛПТМ), г.Хабаровск.

Научный Ри Хосен

руководитель заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук,

профессор

Официальные оппоненты Николенко Сергей Викторович

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской Академии Наук,

г. Хабаровск

Комаров Олег Николаевич

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного

отделения Российской Академии Наук,

г. Комсомольск-на-Амуре

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ), г. Владивосток

Защита состоится «23» декабря 2016 года в 10^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.01 в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» (КнАГТУ) по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 203, корпус 3. Факс: +7(4217) 53-61-50; телефон: +7(4217) 53-23-04; E-mail: mdsov@knastu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» и на официальном сайте организации по адресу: https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/66.

Автореферат разослан «____» ноября 2016 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета Пронин Александр Иннокентьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерметаллидные сплавы на основе системы никель-алюминий обладают большими потенциальными возможностями в плане создания на их основе материалов с уникальными свойствами. Важную роль в формировании высокого комплекса физико-механических свойств сплавов играет легирование пластичными, тугоплавкими металлами, такими как хром, молибден, вольфрам и др., что делает их перспективными материалами в самых разнообразных отраслях техники.

Проблема получения алюминидов и их сплавов решается в настоящее время с использованием традиционных литейных технологий и порошковой металлургии, которые не в полной мере отвечают современным требованиям. Предлагаемый подход позволяет получать сложнолегированные алюминиды никеля путем совместного алюмотермического восстановления исходных оксидов металлов с применением СВС-металлургии. Это существенно упрощает технологию и снижает себестоимость получения новых высокотемпературных жаропрочных материалов, перспективных для энергетики, авиа- и автомобилестроения. Исследование возможности получения сложнолегированных интерметаллидов металлотермией оксидов является весьма актуальным для создания новых материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Диссертационная работа посвящена разработке технологий получения комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермией с применением СВС-металлургии.

Степень разработанности темы исследования

Создание высокопрочных литейных жаропрочных сплавов существенно облегчилось в середине 50-х годов, когда был усовершенствован метод литья по выплавляемым моделям и получили промышленное применение вакуумная плавка и заливка. В 80-е годы ученые начали разрабатывать никелевые жаропрочные сплавы с высоким содержанием алюминия, ниобия, тантала и др. легирующих элементов. Разработки продолжаются по настоящее время. Особый интерес представляет развитие технологии получения материалов на основе алюминидов никеля и титана как базового сырья для разработки новых конструкционных материалов, поэтому разработка простых и производительных технологий получения высококачественных интерметаллидных соединений в системах Ni-Al и Ti-Al является актуальной научно-технической задачей. На сегодняшний день перед исследователями в этой области стоит проблема совершенствования известных и создания новых методов получения жаропрочных, термостойких и износостойких материалов.

Цель работы

Исследование и разработка физико-химических основ получения комплекснолегированных алюминидов никеля на основе оксидных соединений алюминотермией с использованием СВС-металлургии и их применение для повышения свойств покрытий на сталях при электроискровом легировании и в качестве модификатора в оловянной бронзе.

Задачи исследования:

- 1. Термодинамическая оценка и термический анализ реакций восстановления металлов из их оксидных соединений (NiO, Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , V_2O_3).
- 2. Исследование условий получения комплексно-легированных алюминидов при совместном алюминотермическом восстановлении оксидов исходных металлов.
- 3. Установление состава и исследование характера распределения элементов в различных структурных составляющих сплавов NiAl X (X Mo, Cr, Ti, W, V) методом микрорентгеноструктурного анализа.
- 4. Разработка технологии получения композиционных материалов на основе алюминидов никеля и тугоплавких соединений молибдена и вольфрама.
- 5. Установление состава и исследование структурных составляющих сплавов NiAl XY (X Mo, W; Y B, C) методом микрорентгеноструктурного анализа.
- 6. Практическая реализация полученных алюминидов никеля в качестве электродных материалов при электроискровом легировании и в качестве модификаторов в оловянной бронзе для повышения свойств.

<u>Объектом исследования</u> являются сплавы с алюминидами никеля, а параметрами исследования – процессы электроискрового легирования и модифицирования оловянной бронзы алюминидами никеля.

Научная новизна работы:

- 1. Дана термодинамическая оценка и выполнен термический анализ реакций синтеза новых композиционных материалов на основе никельалюминиевой матрицы с тугоплавкими металлами и их боридами. Результаты анализа указывают на высокую вероятность получения композиционных материалов.
- 2. Установлены и научно обоснованы закономерности формирования структурных составляющих никелевых сплавов (Ni Al, Ni Al Cr, Ni Al Mo, Ni Al W, Ni Al Ti, Ni Al Cr Mo W, Ni Al Cr Mo W Ti, Ni Al Cr V, Ni Al Cr V Mo) и их твердости в зависимости от состава шихты из оксидных соединений и количества восстановителя алюминия. Показано, что все полученные сплавы формируются на основе β '-фазы (твердого раствора легирующих элементов в алюминиде никеля NiAl) и квазиэвтектики из β '-фазы и интерметаллидов легирующих элементов. По степени повышения микротвердости сплавы располагаются в следующем порядке: Ni Al Cr (4672МПа) \rightarrow Ni Al Mo (5441МПа) \rightarrow Ni Al (5484МПа) \rightarrow Ni Al W (6226МПа) \rightarrow Ni Al Cr Mo W Ti (6246 МПа) \rightarrow Ni Al Cr V (6439 МПа) \rightarrow Ni Al Ti (6908МПа) \rightarrow Ni Al Cr Mo W (7007 МПа) \rightarrow Ni Al Cr V Mo (7914 МПа).
- 3. На основе исследования термодинамических характеристик и физикохимических параметров реакций восстановления установлены закономерности структурообразования и свойства алюминидов никеля, легированных тугоплавкими и высокотвердыми соединениями Mo_2B_5 , MoB, W_2B_5 , WC, для синтеза композиционных сплавов. Синтезируемые сплавы формируются при совместном алюминотермическом восстановлении оксидов Cr, Mo, W, V и Ti, боридов Mo и W и карбида W. По степени

повышения нанотвердости исследованные сплавы расположены в следующем порядке:

- NiAl WC (ат.%: 37,04 Ni; 52,16 Al; 7,65 W; 3,15 C); 7100МПа (NiAl), 19500МПа (WC);
- NiAl Mo_2B_5 (ат.%: 44,82 Ni; 41,29 Al; 10,63 Mo; 3,26 B); 8440МПа (NiAl), 24400МПа (Mo_2B_5);
- NiAl Mo β-MoB (at.%: 34,46 Ni; 33,62 Al; 22,3 Mo; 9,62 B); 8050MΠa (NiAl), 26320MΠa (β-MoB + Mo);
- NiAl, Ni₂Al₃ W₂B₅ (ат.%: 45,99 Ni; 39,54 Al; 11,6 W; 2,74 В); 16700МПа (NiAl + Ni₂Al₃), 29200МПа (W₂B₅).

Практическая значимость работы:

- 1. Разработана технология получения сплавов интерметаллидов Ni-Al, легированных хромом, молибденом, вольфрамом, титаном, ванадием, совместным алюминотермическим восстановлением оксидов исходных металлов.
- 2. Разработана технология позволяет получать комплексно-легированные алюминиды в одну стадию при использовании оксидов исходных металлов в отличие от традиционных технологий.
- 3. Полученные интерметаллидные сплавы (Ni-Al, Ni-Al-Cr, Ni-Al-Mo, Ni-Al-W, Ni-Al-Cr-Mo-W) были использованы в качестве анодных материалов для создания жаростойких покрытий методом ЭИЛ на стали 30, что позволило увеличить жаростойкость в 7,5 раз, а покрытие из сплава NiAl-Cr-Mo-W практически не окисляется при выбранных режимах испытаний.
- 4. Использование интерметаллида NiAl в качестве модифицирующих добавок в оловянной бронзе позволило при добавке 0,15 мас.% лигатуры увеличить микротвердость α -твердого раствора в 1,9 раз и микротвердость эвтектоида (α + β -фаза) в 2,7 раза.

Методология и методы исследований

Методологической основой является системный подход к изучению процессов металлотермии, легирования при ЭИЛ и модифицирования оловянной бронзы с применением современных методов и средств исследования структуры и свойств материалов — элементно-фазовый, рентгеноструктурный и микроструктурный анализы, сканирующая электронная микроскопия, термография и др.

На зашиту выносятся:

- 1. Результаты разработки технологии получения алюминидов никеля, легированных хромом, молибденом, вольфрамом, титаном, ванадием.
 - 2. Результаты установления состава и исследования свойств.
- 3. Результаты разработки технологии получения композиционных материалов на основе алюминидов никеля, упрочненных боридами вольфрама и молибдена.
- 4. Результаты применения полученных сплавов из алюминидов никеля для электроискрового легирования поверхности стали и модифицирования оловянной бронзы марки БрОФ6,5-0,15для повышения их функциональных свойств.

Достоверность и обоснованность результатов научных исследований и

<u>научных выводов работы</u> обеспечены применением комплекса современных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, термографии, рентгенографии, микрорентгеноспектрального анализа, измерения микрои нанотвердости, жаростойкости и большим объемом полученных экспериментальных данных. Выводы базируются на современных достижениях теории материаловедения и не противоречат их основным положениям.

Апробация работы

Основные теоретические положения и научные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, Российских и региональных симпозиумах и конференциях, где получили положительную оценку.

- 1. Международный Российско-Китайский симпозиум «Современные материалы и технологии». Modern materials and technologies. 21-24 октября 2013 г., г.Хабаровск.
- 2. Конкурс конференция научных работ молодых ученых ТОГУ, секция «Технические науки» ФГБОУ ВПО «ТОГУ», г.Хабаровск, 2013 г. (I место).
- 3. Краевой конкурс молодых ученых и аспирантов, секция «Технические и химические науки», г.Хабаровск, 2014 год. (III место).
- 4. Sino-Russian Symposium on Advanced Materials and Processing Technology 2014. Международный Российско-Китайский симпозиум «Современные материалы и технологии 2014», июнь 2014г. г.Циндао (Китай).
- 5. І международной научно-технической конференции молодых ученых ФГБОУ ВПО «НГТУ» «Электротехника Энергетика Машиностроение», г.Новосибирск, 2014г.
- 6. Международная научно-техническая конференция ФГБОУ ВПО «БНТУ», г.Минск, 2014 г.
- 7. Лауреат конкурса «Молодые ученые», XX Международная промышленная выставка «Металл-Экспо'2014» и «Металл-Экспо'2015», г.Москва.
- 8. Краевой конкурс молодых ученых и аспирантов, секция «Технические и химические науки», г.Хабаровск, 2015 год. (III место).
- 9. «Наука, инновация, техника и технологии. Проблемы, достижения и перспективы», г.Комсомольск-на-Амуре, 2015 г.
- 10. XII съезд литейщиков России и международная выставка «Литье-2015», г.Нижний Новгород, 2015г.
- 11. Российско-Корейская конференция по науке и технологии. 25-летие восстановления дипломатических отношений между Кореей и Россией, г.Хабаровск, 2015г.
- 12. The 11^{th} International Forum on Strategic Technology (IFOST-2016). 11-й Международный форум по стратегическим технологиям, г.Новосибирск, 1-3 июня 2016г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и две статьи в рецензируемом издании, входящем в библиографическую и реферативную базу данных Scopus и Web of Science.

<u>Личный вклад автора</u> состоит в выполнении основного объема исследований и в активном участии в интерпретации научных положений, выводов и разработке

практических рекомендаций по использованию результатов научных исследований для решения практических задач.

<u>Структура и объем работы</u> соответствует диссертационному паспорту специальности. Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, общих выводов, библиографического списка, включающего 150 отечественных и зарубежных источников и 3 приложений. Работа изложена на 175 листах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (в литературном обзоре) приведен анализ известных технологий получения интерметаллидов, влияния легирующих элементов на свойства сплава. Основываясь на результатах литературных данных, можно сделать вывод, что данное направление недостаточно изучено, а исследование является весьма перспективным.

Во второй главе представлены методики и материалы для проведения эксперимента. Исходными веществами служили: оксид никеля NiO чистотой 98,9% мас., оксид хрома Cr_2O_3 (98,0% мас.), оксид молибдена MoO_3 (98,5% мас.), оксид вольфрама WO_3 (98,5% мас.), оксид титана TiO_2 (98,0% мас.), карбид бора B_4C-95 ,7 масс.%, оксид бора B_2O_3-98 ,9 масс.%, порошок алюминия (99,5% мас.), кальций фтористый марки «Ч». Использованы следующие современные методы исследования:

- микрорентгеноспектральный анализ по определению содержания элементов в различных структурных составляющих алюминидов никеля выполнялся на аналитическом исследовательском комплексе, на базе FE SEM Hitachi SU-70 (Япония) с приставками энергодисперсионного (Thermo Scientific UltraDry) и волнового (Thermo Scientific MagnaRay) микрорентгеноспектрального анализа;
- рентгеноструктурный анализ производили на дифрактометре «Дрон-7» в медном излучении с использованием базы дифракционных данных и на аналитическом исследовательском комплексе, на базе FE SEM Carl Zeiss Merlin (Германия) с помощью приставки дифракции отраженных электронов Instruments HKLNordlys;
- испытания на микротвердость (H50) проводили по стандартной методике на приборе ПМТ-3;
 - нанотвердость измерялась на атомно-силовом микроскопе Integra Prima;
- исследования жаростойкости (окалиностойкости) проводили с применением дериватографа Q- 1000 фирмы MOM; кинетические исследования выполнены при атмосферном давлении в среде воздуха при скорости нагрева 10 град./мин. до 1000 °C; ошибка измерений не превышала ± 1 °C; в качестве эталона сравнения использовался порошок алунда Al2O3; величина навески составляла 0,2 г.; нагрев осуществлялся линейно в течении 120 мин. с последующей выдержкой; при этом автоматически проводилась запись дифференциальных кривых зависимостей температуры ΔT обр = $f(T_{2}$ тал) [ДТА], массы $\Delta m = f(T, \tau)$ и скорости окисления $V\Delta m = f(T, \tau)$ [ДТГ и ТГ со-

ответственно]. На основании этих зависимостей определялся прирост массы образца в процессе окисления, причем привес массы относился к единичной его площади поверхности.

В третьей главе рассмотрены условия получения алюминидов никеля и их легирования тугоплавкими элементами. Процесс получения сплавов представлен суммой частных реакций алюминотермического восстановления оксидов исходных металлов:

$$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3;$$

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3;$$

$$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3;$$

$$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3;$$

$$1,5TiO_2 + 2Al = 1,5Ti + Al_2O_3;$$

$$2MoO_3 + 1,5B_4C + 2Al = Mo_2B_5 + Al_2O_3 + 0,5B_2O_3 + 1,5CO;$$

$$2MoO_3 + B_2O_3 + 6Al = 2MoB + 3Al_2O_3.$$

$$(1)$$

Дана термодинамическая оценка реакций, показывающая, что образование конечной продукции в виде слитков возможно с большой вероятностью:

$$ho/nMe_nO_m + mAl' =
ho Me + m/nAl'_nO_p (Me - Ni, Cr, Mo, W, Ti);$$

$$\Delta G (Ni) = -944 \ \kappa \mbox{Дж/моль};$$

$$\Delta G (Cr) = -524 \ \kappa \mbox{Дж/моль};$$

$$\Delta G (Mo) = -914 \ \kappa \mbox{Дж/моль};$$

$$\Delta G (W) = -819 \ \kappa \mbox{Дж/моль};$$

$$\Delta G (Ti) = -251 \ \kappa \mbox{Дж/моль}.$$

Оценка температурной зависимости изменения изобарных потенциалов (ΔG) реакций алюминотермического восстановления оксидов металлов (TiO_2 , Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , NiO) показывает, что образование конечной продукции в виде металлических слитков возможно с большой вероятностью.

Восстановление оксидов металлов алюминием охарактеризовано методом дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты опытов по термографии смесей оксидов с порошкообразным алюминием представлены на рис. 1.

При нагревании в атмосфере воздуха на кривых ДТА наблюдается два эффекта. По положению пика эндотермического процесса была найдена температура плавления алюминия (пик соответствует температуре 658 - 659°С). Экзотермический эффект в данном случае отвечает взаимодействию алюминия с оксидом металла, при котором начинается увеличение массы образца. Таким образом, восстановление оксидов вступает в активную фазу после расплавления алюминия и протекает по гетерогенному механизму в интервале температур 750...1100 °C: экзотермический эффект соответствует для системы NiO – Al (рис. 1, а) температуре 884°С; для системы Cr_2O_3 – Al (рис. 1, б) - 800°С; для системы MoO_2 – Al (рис. 1, в) - 865°С; для системы MoO_3 – Al (рис. 1, г) - 860°С; для системы MoO_3 – Al (рис. 1, д) - 875°С; для системы MoO_3 – MoO_2 – MoO_3 – Al экзотермический эффект соответствует температуре \sim 900°С. С учетом данных алюминотермических реакций восстановления оксидов металлов определяют состав исходной шихты, например, для синтеза алюминида никеля.

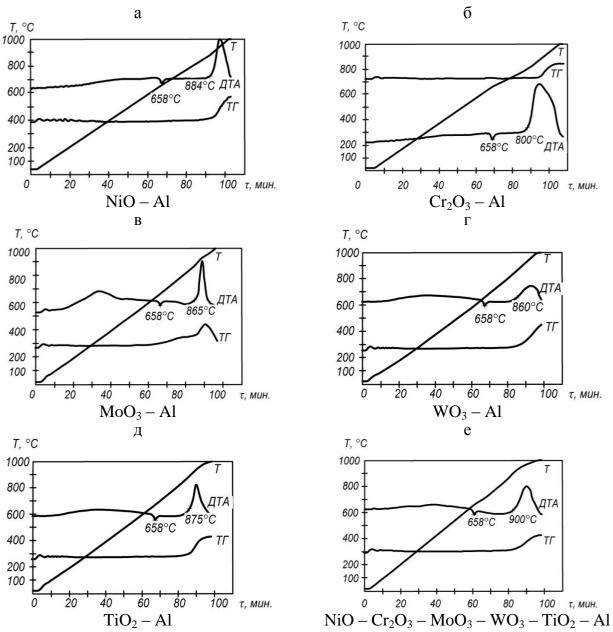


Рис. 1. Термограммы смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием

1. <u>Технология получения алюминида никеля (NiAl)</u>

Для успешного хода металлотермического синтеза интерметаллида NiAl необходимо обеспечить определенный тепловой эффект, достаточный для расплавления шихты и формирования интерметаллида. Температурный процесс при этом должен превышать температуру плавления интерметаллида (1638°C для NiAl). В алюминотермических системах, в том числе в системе NiO – Al, развивается температура выше 2000°C. Алюминий в составе шихты берется с избытком относительно расчетного, тем самым создаются необходимые для синтеза температурные условия. Избыточная часть алюминия, не участвующая в реакции восстановления, переходит в металлическую фазу, образуя алюминид никеля. С изменением соотношения NiO: Al от 1: 0,45 до 1: 0,65 получен сплав из NiAl следующего состава, ат.%: 49,37 Ni и 50,63 Al. Микротвердость в среднем составляет 5484МПа, а выход металла в виде сплава – 70-90%.

2. Технология синтеза легированных алюминидов никеля

Путем легирования интерметаллида (хрупкая матрица NiAl) можно растворить такие тугоплавкие металлы, как Cr, Mo, W, Ti (рис. 2), которые, по литературным данным образуют квазибинарные эвтектики с NiAl, чем улучшают механические характеристики.

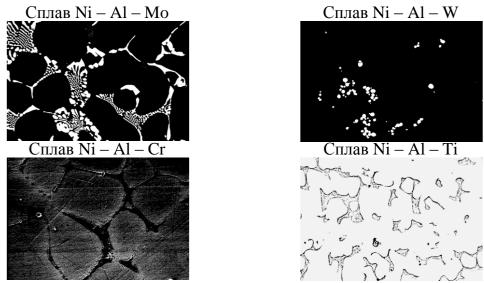


Рис. 2. Микроструктуры сплавов Ni – Al – X (легирующие элементы), x1000, шлифы протравлены «Царской водкой»

Содержание восстановителя — алюминия варьируется от 0,45 до 0,65 массовых долей, а балластной добавки CaF_2 — от 0,2 до 0,7. Оксиды хрома (Cr), молибдена (Мо), вольфрама (W), титана (Ті) в эксперименте варьируются от 0,1 до 0,3. Содержание NiO-1 массовая доля. Исследованные сплавы состоят из β '-фазы с растворенными в ней легирующими элементами (темно-серые области) и квазиэвтектики (светло-серые области). Например, β '+(MoNi; AlMo₃ и др.), что подтверждается результатами, полученными на растровом электронном микроскопе в режиме рентгеновского излучения в сплавах Ni-Al-X. Результаты получения сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1 Состав и микротвердость полученных сплавов

3.0	Содерж	Мик-			
№	N	ротвер-			
1.	Ni	Al	Mo	дость, МПа	
1.1.	63,99	29,25	6,76		
1.2.	64,24	28,73	7,03	5144	
1.3.	61,77	34,10	4,12	3144	
Сред.знач	63,33	30,693	5,97		
2.	N				
۷.	Ni	Al	W		
2.1.	63,03	33,78	3,04	6226	
2.2.	63,37	33,55	3,02		
2.3.	62,45	34,25	3,51		
Сред.знач	62,95	33,86	3,19		

No	Содержа	Мик-				
710	Ni	ротвер-				
3.	Ni	Al	Cr	дость, МПа		
3.1.	37,56	32,68	29,76	4672		
3.2.	36,78	33,13	30,09			
3.3.	37,53	32,62	29,85	4072		
Сред.знач	37,29	32,81	29,90			
4.	Ni					
4.	Ni	Al	Ti			
4.1.	49,14	40,81	10,05	6000		
4.2.	49,4	40,25	9,75	6908		
4.3.	50,29	39,36	10,35			
Сред.знач	49,61	40,34	10,05			

Исследован характер распределения элементов в различных структурных составляющих сплавов Ni-Al-X. На рис. 3, $a-\Gamma$ приведены места анализа элементов в различных структурных составляющих α -твердого раствора на основе алюминида никеля NiAl и эвтектики, содержащей в своем составе молибден, вольфрам, хром и титан.

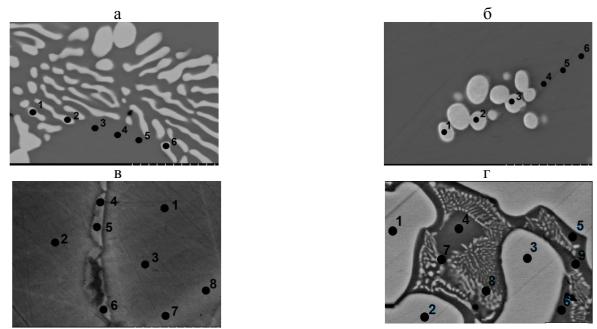


Рис. 3. Микроструктура и места анализа элементов в структурных составляющих сплава: a—Ni-Al-Mo; б—Ni-Al-W; в—Ni-Al-Cr (x5000); г—Ni-Al-Ti (x10000)

<u>Сплав Ni – Al – Mo.</u> На рис. 3, а приведены места анализа. Характер распределения элементов в различных структурных составляющих сплава следующий:

- в β' твердом растворе на основе NiAl (точки 3 5 на рис. 3, а) растворяются следующие элементы, ат.%: 61,35 Ni; 38,04 Al; 0,24 Mo; $\beta'=Ni_{61,35}Al_{38,04}=Ni_{1,6}Al$. В этой фазе растворяется 0,24 ат.% Мо;
- в квазиэвтектике (точки 1, 2, 6 на рис. 3, а) содержание Ni и Al уменьшается, а концентрация Мо существенно возрастает по сравнению с β'-фазой, ат.%: 58,64 Ni; 3,65 Al; 37,69 Мо; можно предположить, что в квазиэвтектике (β'+МоNi) кристаллизуется интерметаллидная фаза MoNi.

<u>Сплав Ni – Al – W.</u> На рис. 3, б приведены точки анализа элементов в структурных составляющих сплава:

- в β ' фазе переменного состава (точки 4 6 на рис. 3, б) растворяются, ат.%: 65,22 Ni; 34,44 Al; W в этой фазе не растворяется; β '=Ni_{65,22}Al_{34,44}=Ni_{1,9}Al;
- в квазиэвтектике (точки 1-3 на рис. 3, 6) растворяются, ат.%: 12,81 Ni; 87,18 W. Не растворяется в этой фазе Al; в составе эвтектики W находится в виде самостоятельной фазы, так как Ni не растворяется в W.

<u>Сплав Ni – Al – Cr.</u> На рис. 3, в приведены точки анализа элементов в структурных составляющих сплава:

— в β ' - фазе (точки 1 — 3, 7, 8 на рис. 3, в) растворяются, ат.%: 51,08 Ni; 43,32 Al; 5,58 Cr; β '=Ni_{51,08}Al_{43,32}=Ni_{1,18}Al c 5,58 ат.% Cr;

- в квазиэвтектике (точки 4 - 6 на рис. 3, в) растворяются элементы, ат.%: 17,7 Ni; 5,35 Al; 76,93 Cr.

Предполагаемая β' — фаза переменного состава имеет соответствующее стехиометрическое соотношение в ат.%: $\beta'=Ni_{51,08}Al_{43,32}=Ni_{1,18}Al$. Растворяется в этом алюминиде никеля 5,58 ат.% Сг. В эвтектике (точки 4, 5, 6) растворяются 17,7 ат. % Ni, 5,35 ат. % Al и 76,93 ат. % Сг. Согласно диаграммам состояния сплавов Ni — Сг и Al — Сг, в хроме возможно растворение никеля и алюминия, образуя β -твердый раствор на основе хрома.

<u>Сплав Ni – Al – Ti.</u> На рис. 3, г приведены места анализа элементов в структурных составляющих сплава, ат.%:

- в β ' фазе (точки 1 3 на рис. 3, г) растворяются следующие элементы, ат.%: 52.33 Ni; 41.35 Al; 6.31 Ti; β '=Ni_{52,33}Al_{41,35}=Ni_{1,27}Al c 6,31 ат.% Ti; в точках 4—5 образуется смесь алюминида никеля и алюминида титана, ат.%: 29.06 Ni; 35.75 Al; 35.23 Ti;
- в квазиэвтектике (точки 6 9 на рис. 3, г) содержание Ni и Al уменьшается, а концентрация Ti существенно возрастает по сравнению с β '-фазой, ат.%: 33.84 Ni; 36.07 Al; 30.08 Ti.

Таким образом, получены алюминиды никеля NiAl, легированные хромом, молибденом, вольфрамом, титаном при алюминотермическом восстановлении оксидов металлов. Установлены составы исходной шихты, определены основные условия получения сплавов. Результаты термодинамической оценки и термического анализа алюминотермических систем указывают на высокую термодинамическую вероятность восстановления оксидов металлов в интервале 800–1100°С и согласуются с экспериментальными данными по получению сплавов. По результатам элементнофазового и рентгеноструктурного анализов, полученные сплавы идентифицируются, как алюминиды никеля, содержащие хром, молибден, вольфрам, титан (1,5 – 6,5 мас.%), и квазиэвтектики.

3. Сплавы Ni – Al – Cr – Mo – W и Ni – Al – Cr – Mo – W – Ti

Анализ данных табл. 2 показал, что с увеличением добавки алюминия от 0,5 до 0,60 долевых частей наблюдается уменьшение содержания W, Мо и увеличение концентрации Cr и Ni, а также возрастает микротвердость сплава от 6200 до 7436МПа. При увеличении добавки флюса CaF_2 от 0,5 до 0,65 долевых частей наблюдается повышение содержания Ti, Mo, Cr и снижение концентрации W, Al и Ni, а также возрастание микротвердости сплава с 5584 до 6908МПа.

Таким образом, изменение величин добавок алюминия и флюса CaF_2 в представленном количестве влияет на содержание легирующих элементов в комплексно-легированных сплавах и микротвердости.

На рисунке 4 представлена микроструктура сплава №1.2, содержащего четыре структурные составляющие: матрица из β' -фазы твердого раствора замещения на основе NiAl (темно-серая часть на рисунке 4, б под №1) и включения W (№2), Мо (№3) и Cr (№4). В β' -фазе (точка №1) растворяются, ат.%: 55,69 Ni; 39,1 Al; 5,21 Cr: $Ni_{55.69}Al_{39.1}Cr_{5.21}=Ni_{10.69}Al_{7.5}Cr=Ni_{10.69}(Al, Cr)_{8.5}=Ni(Al, Cr)_{1.26}$.

Таблица 2 Состав шихты, содержание элементов в сплавах и микротвердость сплава

No	Соотношение компонентов шихты в № долевых частях							Содержание элементов, ат.%						Мик-
	NiO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃			Al	CaF ₂	Ni	Al	Cr	Mo	W	Ti	ротв.,
1.	CHIOD NIAL Cr. Mo. W.												МПа	
1.1.	1	0,14	0,14	0,14	1	0,5	0,65	36,54	20,85	15,91	10,91	15,79	-	6200
1.2.	1	0,14	0,14	0,14		0,6	0,65	37,95	20,67	16,59	10,32	14,47	-	7436
2.	2. Cплав NiAl – Cr – Mo – W – Ti													
2.1.	1	0,14	0,14	0,14	0,14	0,5	0,5	38,00	25,02	8,22	5,43	8,78	14,55	5584
2.2.	1	0,14	0,14	0,14	0,14	0,5	0,65	37,00	24,42	9,16	5,71	8,3	15,41	6908

В светлом кристалле (точка 2) компактной формы концентрируются элементы, ат.%: 65,8 W; 23,59 Mo; 5,87 Ni и 4,75 Cr. В этом кристалле алюминий не растворяется: $W_{65,8}Mo_{23,59}Ni_{5,87}Cr_{4,75} = W_{13,85}Mo_{4,97}Ni_{1,24}Cr = W_{13,85}(Mo, Ni, Cr)_{7,21} = W_{1,92}(Mo, Ni, Cr) \approx W_2(Mo, Ni, Cr).$

В менее светлых кристаллах (точки 3 и 4 на рис. 4, б) растворяются, ат.%: (26,34...36,69) Мо; (32,5...34,88) Ni; (15,79...28,85) Cr; (8,06...10,37) W; (4,65...4,87) Al. По-видимому, участки 3 и 4 представляют квазиэвтектику из вышеуказанных элементов. Дифрактограмма сплава NiAl – Cr – Mo – W показывает наличие алюминида никеля и легирующих элементов Cr, Mo и W. Не исключено формирование твердых растворов NiAl c Cr, Mo, W.

При дополнительном легировании сплава титаном (сплавы №2.1 и 2.2, табл. 2) и добавках флюса CaF_2 от 0,5 до 0,65 долевых частей наблюдается увеличение содержания Cr, Mo и Ti и уменьшение концентрации Al и W.

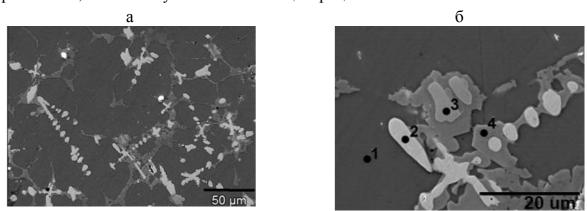


Рис. 4. Микроструктура сплава NiAl – Cr – Mo – W, при х500 (a) и х2000 (б), точки анализа элементов в структурных составляющих

4. <u>Сплавы Ni – Al – Cr – V и NiAl – Cr – Mo – V</u>

Из табл. З следует, что по мере увеличения величины добавки от 0,5 до 0,65 массовых долей Al при постоянных добавках NiO, Cr_2O_3 , V_2O_3 и флюса CaF_2 наблюдается тенденция снижения содержания V и увеличения концентрации Ni и Cr в сплавах N = 1.1 - 1.3. Содержание Al практически не изменяется.

В сплавах NiAl – Cr – Mo – V (сплавы №2.1 и 2.2, табл.3) увеличение флюса CaF_2 от 0,5 до 0,65 массовых долей способствует росту содержания Ni, Al и Mo, а

концентрация V и Cr уменьшается.

Таблица 3 Состав шихты, содержание элементов и микротвердость сплавов

№	Соотношение компонентов шихты в массовых долях						Содержание элементов в сплавах, ат.%				
	NiO	Cr ₂ O ₃	V_2O_3	MoO ₃	Al	CaF ₂	Ni	Al	Cr	V	Mo
1.	Сплав NiAl – Cr – V										
1.1.	1	0,14	0,14	-	0,5	0,65	43,82	34,21	13,28	8,69	-
1.2.	1	0,14	0,14	-	0,6	0,65	44,36	34,84	13,24	7,56	-
1.3.	1	0,14	0,14	-	0,65	0,65	45,11	34,09	13,41	7,39	-
2.	Сплав NiAl – Cr – Mo – V										
2.1.	1	0,14	0,14	0,14	0,65	0,5	35,43	29,36	10,42	11,34	13,45
2.2.	1	0,14	0,14	0,14	0,65	0,65	35,77	29,50	10,22	10,48	14,03

Локальный анализ элементного состава структурных составляющих сплава NiAl-Cr-Mo-V показал, что:

- в β' – фазе (точки 4 – 9 на рис. 5) растворяются, ат.%: 50,35 Ni; 41,57 Al; 4,67 Cr; 0,53 Mo; 2,87 V; Ni_{50,35}Al_{41,57}=Ni_{1,21}Al с легирующими элементами Cr, Mo и V;

в квазиэвтектике (точки 1-3 на рис. 5) растворяются элементы, ат.%: 10,2 Ni; 5,88 Al; 31,94 Cr; 32,68 Mo; 19,28 V. Согласно диаграмме состояния V-Cr эти элементы образуют непрерывные твердые растворы.

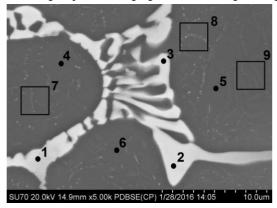


Рис. 5. Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава NiAl-Cr-Mo-V, x5000

Таким образом, при выбранных составах восстановителя (0,5...0,6 мас. долей A1), флюса (0,3...0,6 мас. долей CaF_2) и восстановленных оксидов Мо, W, Cr, Ti (0,1...0,3) мас. долей среднее содержание компонентов в сплавах изменяется в следующих пределах, ат.%:

- системы Ni Al Mo: 63,33 Ni; 39,69 Al; 5,97 Mo;
- системы Ni Al W: 62,95 Ni; 33,96 Al; 3,19 W;
- системы Ni Al Cr: 37,29 Ni; 32,81 Al; 29,90 Cr;
- системы Ni Al Ti: 49,61 Ni; 40,34 Al; 10,05 Ti.

Результаты элементнофазового и рентгеноструктурного анализов показали, что полученные сплавы формируются на основе двух структурных составляющих: NiAl с переменным содержанием легирующих элементов (β'-фазы) и квазиэвтектики, состоящей из β'-фазы и интерметаллидных фаз.

Также разработана технология получения комплексно-легированных

алюминидов никеля в сплавах: Ni - Al - Cr - V; Ni - Al - Cr - Mo - W и Ni - Al - Cr - Mo - W - Ti.

Результаты элементного и рентгенофазового анализов показали, что синтезированные сплавы имеют многофазную структуру.

Четвертая глава посвящена исследованию и разработке технологии синтеза композиционных материалов на основе алюминидов никеля и тугоплавких соединений молибдена и вольфрама. Данная работа направлена на исследование возможности получения материалов на основе системы NiAl-Mo(W)B. Выбор боридов молибдена и вольфрама в качестве упрочняющей фазы обусловлен их высокой твердостью и жаростойкостью. Введение таких добавок приводит к упрочнению, а, следовательно, и к снижению пластического деформирования интерметаллидной матрицы при высоких температурах. В работе показано, что все полученные составы имеют композиционную структуру, где при высоких температурах матрица формируется из твердого раствора замещения на основе алюминида никеля (NiAl) с включениями боридов молибдена и вольфрама.

1. Получение композиционного материала $NiAl - Mo_2B_5$

На начальном этапе, формируется алюминид никеля. Далее, на втором этапе, через стадию восстановления оксида молибдена и бора алюминием до элементов, протекает синтез борида молибдена.

- 1. $3\text{NiO} + 2\text{Al} = 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 2. Ni + Al = NiAl;
- 3. $2\text{MoO}_3 + 3/2\text{B}_4\text{C} + 2\text{Al} = \text{Mo}_2\text{B}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{CO} + \frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3$.

Для синтеза композиционных материалов на основе алюминида никеля с боридом молибдена в качестве упрочняющей фазы определены состав шихты (NiO : MoO_3 : B_4C : Al : $CaF_2 = 1:1:0,15:0,9:0,5$) и содержание элементов в синтезируемом сплаве (ат.%: 44,82 Ni; 41,29 Al; 10,63 Mo; 3,26 B). По результатам элементно-фазового и рентгеноструктурного анализов выявлены фазы — NiAl с легирующим элементом Мо (1,15 ат.%) и Mo_2B_5 (ат.%: 6,7 Ni; 2,07 Al; 52,48 Mo; 3,53 B; 35,21 C). Наличие кристаллов NiAl и Mo_2B_5 подтверждается металлографическим анализом (рис. 6, а), элементно-фазовым и рентгеноструктурным (рис. 6, б) анализами.

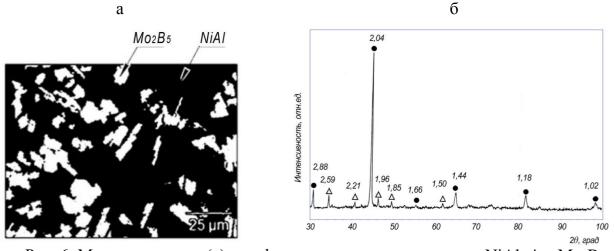


Рис. 6. Микроструктура (а) и дифрактограмма материала: \bullet – NiAl; Δ – Mo₂B₅

Большое содержание углерода (качественный анализ) свидетельствует о наличии в сплаве либо карбида B_4C или карбида $Mo\ (Mo_2C)$. Из-за высокой дисперсности структурных составляющих (NiAl и Mo_2B_5) измерялась нанотвердость на атомносиловом микроскопе. Нанотвердость кристаллов NiAl соответствует $7170\pm0,62M\Pi a$ (микротвердость $5484M\Pi a$). В синтезируемом сплаве нанотвердость NiAl и Mo_2B_5 соответственно равна $8440\ M\Pi a$ и $24400\ M\Pi a$. Объемное содержание NiAl составляет $67,0-74,8\ \%$, а $Mo_2B_5-23,5-30,2\%$. Средний размер борида молибдена составляет $46,3\pm0,8$ мкм.

2. <u>Получение композиционного материала NiAl – MoB – Мо</u>

В основе синтеза композиционных материалов лежат реакции CBC с восстановительной алюминотермической стадией (NiO – MoO_3 – B_2O_3 – Al – CaF_2).

На начальном этапе, формируется алюминид никеля. Далее, на втором этапе, через стадию восстановления оксида молибдена и бора алюминием до элементов, протекает синтез борида молибдена.

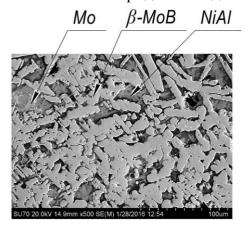


Рис. 7. Микроструктура композиционного сплава NiAl – β-MoB – Mo

- 1. $3NiO+2Al=3Ni+Al_2O_3$;
- 2. Ni+Al=NiAl;
- 3. $3\text{MoO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 8\text{Al} = 2\text{MoB} + \text{Mo} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$.

В ходе экспериментов получен композиционный материал NiAl – Mo – β-MoB.

Регулируя составом исходной шихты (NiO:MoO₃:B₂O₃:Al:CaF₂=1:1:0,25:1,1:0,5) получен композиционный сплав NiAl – β -MoB – Mo (ат.%: 34,46 Ni; 33,62 Al; 22,3 Mo; 9,62 B), рис. 7. Нанотвердость кристалла NiAl 8050 МПа, а β -MoB-Mo – 26320 МПа.

3. <u>Получение композиционного материала NiAl-Ni₂Al₃-W₂B₅ и NiAl-WC</u>

В основе синтеза композиционных материалов лежат термически сопряженные реакции СВС с восстановительной алюминотермической стадией. Процесс может быть представлен в виде суммы частных реакций, протекающих постадийно: на первой стадии алюминотермическое восстановление оксида никеля и формирование алюминида никеля (реакции 1 и 2); на второй - экзотермический синтез карбида или борида вольфрама (реакции 3 или 4). При этом температура, развивающаяся в алюминотермических реакциях (2500 -3000°С) выше температуры плавления NiAl (1638°С)- основной фазы материала, что обусловлено высокой экзотермичностью процесса.

- 1. $3\text{NiO} + 2\text{Al} = 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 2. Ni + Al = NiAl;
- 3. $WO_3 + 2Al + C = WC + Al_2O_3$;
- 4. $2WO_3 + 3/2B_4C + 2Al = W_2B_5 + Al_2O_3 + \frac{1}{2}CO + \frac{1}{2}B_2O_3$.

В ходе экспериментов получен композиционный материал NiAl – WC и NiAl, Ni_2Al_3 - W_2B_5 (рис. 8).

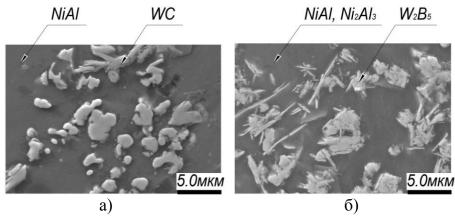


Рис. 8. Микроструктура композитов: a) - NiAl-WC; б) - NiAl, Ni₂Al₃-W₂B₅

Композиционный сплав NiAl-WC имеет следующий состав, ат.%: 37,04 Ni; 52,16 Al; 7,65 W; 3,15 C. Нанотвердость NiAl=7100 МПа; WC=19500 МПа.

Композиционный сплав NiAl-Ni₂Al₃-W₂B₅ имеет состав, ат.%: 45,99 Ni; 39,54 Al; 11,60 W; 2,74 В. Нанотвердость NiAl+Ni₂Al₃=16700 МПа; W₂B₅=29200 МПа.

Пятая глава посвящена перспективам применения синтезированных легированных интерметаллидных сплавов для повышения эксплуатационных свойств покрытий и металлических сплавов.

Экспериментальные данные показывают, что при воздействии искровых импульсов на электроды, где в качестве катода используется сталь 30, а в качестве анода: NiAl, NiAl-Cr, NiAl-Mo, NiAl-W, NiAl-Cr-Mo-W, масса катода повышается. Таким образом, можно сделать вывод, что при ЭИЛ наблюдается эрозия материала анода и перенос продуктов эрозии на катод, что выражается в увеличении массы катода. Результаты представлены на рис. 9.

Несмотря на одинаковое число электроискровых импульсов, воздействующих на поверхность электродов с одинаковой энергией и временем, характер изменения массы различен для всех электродов.

Наиболее оптимальное время легирования стали 30, из условия максимального массопереноса, составило: для NiAl - 8 минут, NiAl - Cr - 10 минут, NiAl - Mo - 4 минуты, NiAl - W - 6 минут, NiAl - Cr - Mo - W - 8 минут.

Наилучшие результаты при легировании, которые могут быть рекомендованы, показали сплавы NiAl - Cr и NiAl - Cr - Mo - W, которые характеризуются максимальным массопереносом (рис. 9).

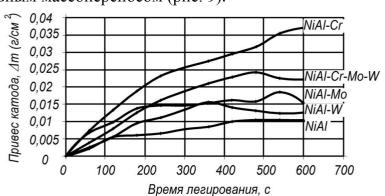


Рис. 9. Кинетика массопереноса катода стали 30 от времени ЭИЛ алюминидами никеля, легированными Cr, Mo, W

Установлено, что по мере приближения к поверхности катода в покрытиях на-

блюдается уменьшение содержания Ni, Al, Cr, Mo, W и увеличение концентрации Fe, Mn. При этом микротвердость покрытия уменьшается от 5000МПа до 1600МПа (рис.10).

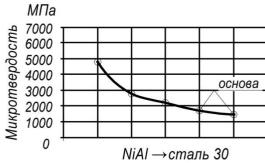


Рис. 10. Изменение микротвердости по сечению покрытия из NiAl на стали 30

На примере электроискровой обработки стали 30 при использовании анодов из NiAl, NiAl-Mo, NiAl-W, NiAl-Cr, NiAl-Cr-Mo-W была определена жаростойкость покрытий. В результате проведенной работы установлено, что жаростойкость покрытий из легированных интерметаллидных материалов существенно выросла по сравнению с подложкой из стали 30 (рис. 11). При температуре испытания 900°С покрытие из сплава NiAl-Cr-Mo-W практически не окисляется, а у покрытий из других сплавов жаростойкость увеличилась в 7,5 раз. Дополнительная изотермическая выдержка при температуре 1300°С в течение 60 минут показала, что на стали 30 наблюдается увеличение массы образца на 220...230 г/м², а на покрытиях из легированных интерметаллидов не происходит изменения массы образцов.

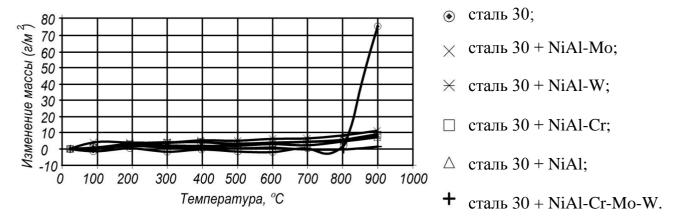


Рис. 11. Жаростойкость покрытий на стали 30

Установлено, что с увеличением добавки лигатуры из алюминида никеля (NiAl) до 0,15 мас.% включительно наблюдается измельчение структурных составляющих оловянной бронзы α -твердого раствора и эвтектоида (α + β -фаза) с последующим огрублением микроструктуры до 0,25% лигатуры. При этой добавке лигатуры также наблюдаются максимумы микротвердости α -твердого раствора (1170 МПа, в не модифицированной фазе микротвердость соответствует 600МПа) и эвтектоида (1620МПа, в модифицированной бронзе 850МПа). Время выдержки расплава после модифицирования — 10 минут.

Основные результаты и выводы

- 1. Дана оценка термодинамических характеристик (Q выделившаяся теплота реакции, ΔG энергия Гиббса, $T_{\rm д}$ адиабатическая температура) металлотермических реакций восстановления кислородных соединений Ni, Cr, Mo, W, Ti, V. Анализ температурной зависимости изобарного потенциала (ΔG) реакций позволяет сделать вывод о том, что образование конечной продукции возможно с большой вероятностью.
- 2. Проведен термический анализ восстановления оксидов металлов алюминием с применением методов дифференциального анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). На кривых ДТА наблюдается два эффекта. По положению пика эндотермического процесса определена температура плавления алюминия (~658...659°С). Восстановление оксидов вступает в активную фазу после расплавления алюминия по гетерогенному механизму в интервалах температур 800 900 °С. Экзотермический процесс отвечает восстановлению оксидов в результате взаимодействия их с алюминием. При этом выделяется тепло и наблюдается увеличение массы образца. Результаты элементно-фазового и рентгенофазового анализов подтвердили, что в синтезируемом сплаве при определенном составе шихтовых материалов (NiO₂, Al, флюс CaF₂) при алюминотермии образуется алюминид никеля NiAl с микротвердостью 5484МПа.
- 3. При выбранных составах восстановителя (0,5...0,6 мас. долей Al), флюса (0,3...0,6 мас. долей CaF_2), восстанавливаемых оксидов Mo, W, Cr, Ti (0,14 мас. долей) и оксида Ni (1 мас. доля) содержание компонентов изменяется в следующих пределах, ат.%:
 - системы Ni Al Mo: 63,33 Ni; 39,69 Al; 5,97 Mo;
 - системы Ni Al W: 62,95 Ni; 33,96 Al; 3,19 W;
 - системы Ni Al Cr: 37,29 Ni; 32,81 Al; 29,90 Cr;
 - системы Ni Al Ti: 49,61 Ni; 40,34 Al; 10,05 Ti.

Все полученные сплавы формируются на основе двух структурных составляющих: NiAl с переменным содержанием легирующих элементов (β '-фаза) и квазиэвтектики, состоящей из β '-фазы и интерметаллидных фаз легирующих элементов.

- 4. Установлены составы исходной шихты, определены основные условия получения алюминидов никеля NiAl, легированных комплексно Cr, Mo, W, Ti, V при алюминотермическом восстановлении их оксидов. Разработана технология получения комплексно-легированных алюминидов никеля с квазиэвтектиками в сплавах системы:
- системы Ni Al Cr V (ат.%: 44,43 Ni; 34,83 Al; 13,31 Cr; 7,85 V; микротвердость сплава 6439 МПа);
- системы Ni Al Cr V Mo (ат.%: 35,6 Ni; 29,45 Al; 10,32 Cr; 13,74 Mo; 10,91 V; микротвердость сплава 7914 МПа);
- системы Ni Al Cr Mo W (ат.%: 37,09 Ni; 21 Al; 16,1 Cr; 10,86 Mo; 15,16 W; микротвердость сплава 7007 МПа);
- системы Ni Al Cr Mo W Ti (ат.%: 37,5 Ni; 24,72 Al; 8,69 Cr; 5,57 Mo; 8,54 W; 1,49 Ti; микротвердость сплава 6246 МПа).

Следовательно, наибольшей микротвердостью обладают сплавы №2 (7914МПа) и №3 (7007МПа), обладающие большой микротвердостью по сравнению с алюминидом никеля (5484МПа).

5. В основе синтеза композиционных материалов из алюминида никеля (NiAl) и борида молибдена с содержанием бора от 2,74 до 9,62 ат. % лежат реакции СВС с восстановительной алюминотермической стадией. Через стадию восстановления исходных реагентов, на начальном этапе формируется алюминид никеля. Далее на втором этапе, через стадию восстановления оксида молибдена и карбида бора алюминием до элементов, протекает синтез боридов молибдена. Эта реакция - высокоэкзотермична.

Определены составы исходной шихты и содержание элементов в синтезируемых сплавах и в структурных составляющих.

Из-за высокой дисперсности структурных составляющих не удалось измерить микротвердость фаз на приборе ПМТ-3. В связи с этим измерялась нанотвердость интерметаллидных фаз на атомно-силовом микроскопе. Установлено, что нанотвердость NiAl соответствует $7120\pm0,62$ МПа, а для NiAl и Mo_2B_5 равна $8440\pm1,27$ МПа и $24400\pm3,8$ МПа соответственно. Повышение нанотвердости фазы NiAl в данном случае связано с легированием его Мо. Объемное содержание NiAl составляет 67,0-74,8%, а $Mo_2B_5-23,5-30,2\%$. Средний размер борида молибдена составляет $46,3\pm0,8$ мкм. Наличие в композиционном сплаве фаз NiAl и Mo_2B_5 подтверждается результатами элементно-фазового и рентгеноструктурного анализов (дифрактограммой).

- 6. Варьированием составов исходной шихты (NiO : $MoO_3 Al CaF_2$) получены сплавы из NiAl + Mo и NiAl + β -MoB + Mo (NiO : MoO_3 : B_2O_3 : Al : CaF_2). Нанотвердость кристалла NiAl для первого сплава составляет 6700МПа, а нанотвердость NiAl второго состава 8,05 МПа и 26,32 МПа для фазы β -MoB + Mo. Наличие вышеуказанных фаз подтверждаются результатами элементно-фазового и рентгеноструктурного анализов.
- 7. Получены композиционные материалы из NiAl W, NiAl WC и NiAl Ni $_2$ Al $_3$ W $_2$ B $_5$. Нанотвердость NiAl для первого сплава равна 6180МПа, нанотвердость NiAl для второго сплава 7100МПа и WC 19500МПа. Нанотвердость NiAl, Ni $_2$ Al $_3$ 16700МПа, для W $_2$ B $_5$ 29200МПа для третьего сплава. Микроструктура последнего сплава представлена интерметаллидами NiAl и Ni $_2$ Al $_3$ с отдельными включениями карбида вольфрама. Также изучены условия получения сплавов на основе алюминида никеля с ванадием и хромом: NiAl Cr V и молибденом (NiAl Cr Мо V).
- 8. Полученные интерметаллидные сплавы (Ni-Al, Ni-Al-Cr, Ni-Al-Mo, Ni-Al-W, Ni-Al-Cr-Mo-W) были использованы в качестве анодных материалов для создания жаростойких покрытий методом ЭИЛ на стали 30, что позволило увеличить жаростойкость в 7,5 раз, а покрытие из сплава Ni Al Cr Mo W практически не окисляется при выбранных режимах испытаний.

9. Использование интерметаллида NiAl в качестве модифицирующих добавок в оловянной бронзе позволило при добавке 0,15мас.% лигатуры увеличить микротвердость α -твердого раствора в 1,9раз и микротвердость эвтектоида (α + β -фаза)— в2,7раза.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в рецензируемых изданиях, входящих в библиографическую и реферативную базу данных Scopus и Web of science:

- 1. V.V. Gostishchev, I.A. Astapov, A.V. Medneva, Ri Khosen, S.N. Khimukhin. Fabrication of Alloyed Aluminum Nickelides by Metallothermy of Metals Oxides. Russian Journal of NonFerrous Metals, 2016, Vol. 57, No. 1, pp. 41–46.
- 2. V. V. Gostishchev, I. A. Astapov, A. V. Seredyuk, S. N. Khimukhin, and Ri Hosen. High-Temperature Synthesis of Composites Based on Nickel Aluminides. Inorganic Materials, 2016, Vol. 52, Issue 4, pp.419 422.

Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

- 1. Гостищев В.В., Астапов И.А., Ри Хосен, Химухин С.Н., Середюк А.В. Высокотемпературный синтез сложнолегированных никелидов алюминия. Перспективные материалы №12. -2014. С. 59-65.
- 2. Ри Хосен, В. В. Гостищев, А.В. Середюк, И. А. Астапов, С. Н. Химухин. Синтез сложнолегированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов. Вестник ТОГУ. 2015. № 2(37). С. 53 60.
- 3. В. В. Гостищев, И. А. Астапов, А.В. Середюк, С. Н. Химухин, Ри Хосен. Высокотемпературный синтез композитов на основе алюминидов никеля. Неорганические материалы, 2016, том 52, №4. С. 56 59.
- 4. В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Середюк, Хосен Ри. Высокотемпературный синтез литого композита на основе алюминида никеля и борида молибдена. Химическая технология. 2015. №8, с.469 474.
- 5. В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Меднева, Ри Хосен, С.Н. Химухин. Получение легированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов. «Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия» №6, 2015г. С. 63 69.
- 6. Гостищев В.В., Астапов И.А., Меднева А.В. Получение композитов на основе алюминида никеля и боридов молибдена. Вопросы материаловедения. 2015. №4 (84). С. 45 50.

Статьи и материалы конференций:

- 1. И. А. Астапов, А.В. Середюк, Ри Хосен, В. В. Гостищев. Получение сплавов на основе алюминидов никеля металлотермией оксидов. Электронное научное издание «Ученые заметки ТОГУ» 2013, Том 4, № 4. С. 1019 − 1023. http://pnu.edu.ru/media/ejournal/articles-2013/TGU_4_192.pdf
- 2. Gostishchev V.V., Astapov I.A., Ri H., Seredyuk A.V. Getting aluminide alloys based on nickel oxide metallothermy. Advanced Materials and Processing Technology 2013: Materials by International XIVth Russian-Chinese Symposium Proceedings. Khabarovsk: Publisher Pacific National University, 2013. C. 093 096.
 - 3. А.В. Середюк. Получение сплавов на основе алюминидов никеля металлотер-

- мией оксидов. Молодые ученые Хабаровскому краю: материалы XVI краевого конкурса молодых ученых и аспирантов. Хабаровск, 17-24 января 2014г. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан.гос. ун-та, 2014. С. 347-351.
- 4. А.В. Середюк, В. В. Гостищев, Ри Хосен. Синтез сложнолегированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов. Электротехника. Энергетика. Машиностроение: в 3 ч. сборник научных трудов I Международной научной конференции молодых ученых / коллектив авторов. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2014. С. 340 343.
- 5. А.В. Середюк. Синтез алюминидов никеля, легированных тугоплавкими соединениями вольфрама. Молодые ученые Хабаровскому краю: материалы XVII краевого конкурса молодых ученых и аспирантов. Хабаровск, 15 23 января 2015г. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан.гос. ун-та, 2015. С. 347 351.
- 6. Середюк А.В., Гостищев В.В., Ри Хосен. Изотермический синтез сложнолегированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов. Проблемы и достижения в инновационных материалах и технологиях машиностроения: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Комсомольск-на-Амуре, 12 16 мая 2015 г. / редкол. : О.Ю. Еренков (отв. ред.) [и др.] Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнФГТУ», 2015. С. 250-253.
- 7. Ри Хосен, Гостищев В.В., Химухин С.Н., Середюк А.В., Астапов И.А., Ри В.Х. Получение интерметаллидных сплавов для электроискрового легирования. Информационные технологии XXI века: сб. науч. тр. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. унта, 2015г. С. 202 207.
- 8. В. В. Гостищев, А.В. Середюк, Ри Хосен. Получение сплавов на основе системы Ni-Al для электроискровой обработки. Международный научный институт "Educatio" №4 (11). 2015 часть 4. С. 102 105.
- 9. Ри Хосен, Гостищев В.В., Середюк А.В., Астапов И.А. Получение интерметаллидных сплавов на основе системы Ni-Al, легированных тугоплавкими металлами. Труды XII съезда литейщиков России / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. Н. Новгород. С. 258 261.

Меднева Анастасия Витальевна

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ ИЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНО-ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Специальность 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать 19.10.16. Формат $60 \times 84^{-1}/_{16}$. Усл. печ. л. 1,34. Тираж 100 экз. Заказ 273. Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ТОГУ с готового оригинал-макета 680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136.