Ри Хосен, Гостищев В. В., Меднева А. В., Химухин С. Н., Астапов И. А.
СИНТЕЗ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, УПРОЧНЁННОГО БОРИДОМ МОЛИБДЕНА

Ри Хосен, Гостищев В. В., Меднева А. В., Химухин С. Н., Астапов И. А.
Khosen Ri, V. V. Gostishchev, A. V. Medneva, S. N. Khimukhin, I. A. Astapov

СИНТЕЗ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, УПРОЧНЁННОГО БОРИДОМ МОЛИБДЕНА

NICKEL ALUMINIDE SYNTHESIS REINFORCED WITH MOLYBDENUM BORIDE COMPOSITE

Хосен Ри – доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет» (Россия, Хабаровск).

Mr. Khosen Ri – Doctor of Engineering, Professor, Pacific National University (Russia, Khabarovsk).

Виктор Владимирович Гостищев – кандидат технических наук, ИМ ХНЦ ДВО РАН (Россия, Хабаровск).

Mr. Victor V. Gostishchev – PhD in Engineering, Far East Branch of the Russian Academy of Science (Russia, Khabarovsk).

Анастасия Витальевна Меднева – аспирантка ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет» (Россия, Хабаровск). E-mail: anasta-91@mail.ru.

Ms. Anastasia V. Medneva – postgraduate student, Pacific National University (Russia, Khabarovsk). E-mail: anasta-91@mail.ru.

Сергей Николаевич Химухин – доктор технических наук, ИМ ХНЦ ДВО РАН, (Россия, Хабаровск).

Mr. Sergei N. Khimukhin – Doctor of Engineering, Far East Branch of the Russian Academy of Science (Russia, Khabarovsk).

Иван Александрович Астапов – кандидат физико-математических наук, ИМ ХНЦ ДВО РАН (Россия, Хабаровск).

Mr. Ivan A. Astapov – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Far East Branch of the Russian Academy of Science (Russia, Khabarovsk).

Аннотация. Изучены условия получения композиционного материала NiAl-Mo₂B₅ при проведении термически сопряжённых реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной алюминотермической стадией. Установлен элементный и фазовый состав полученного композита. Исследована микроструктура. Показано, что композит состоит из интерметаллидной фазы NiAl с включениями Mo₂B₅.

Summary. The authors study obtaining a composite material NiAl - Mo₂B₅ while carrying out thermally coupled reactions of self-propagating high-temperature synthesis with a deoxidizing aluminothermal stage. The authors established ultimate and phase composition of the obtained composite. The microstructure is studied. It is shown that the composite consists of the intermetallic phase NiAl with Mo₂B₅ inclusions.

Ключевые слова: композиционный материал, высокотемпературный синтез, алюминид никеля, борид молибдена, микроструктура, микротвёрдость.

Key words: composite, high-temperature synthesis, nickel aluminide, molybdenum boride, microstructure, microhardness.

УДК 546.05

Интенсивное развитие современной техники выдвигает на первый план фундаментальные задачи создания материалов с высоким комплексом свойств, способных обеспечить повышение ресурса работы деталей машин в экстремальных условиях. Большими потенциальными возможностями в плане создания материалов с уникальными свойствами обладают

интерметаллидные сплавы системы NiAl [1]. Значительное внимание исследователей привлекают материалы с композитной структурой на основе алюминидов никеля, упрочнённых включениями тугоплавких соединений переходных металлов (например, боридами). Эти материалы обладают повышенной термической устойчивостью за счёт вхождения в их структуру тугоплавких фаз внедрения [2]. Проблема получения алюминидов никеля и композитов на их основе решается в настоящее время путём использования, главным образом, традиционных литейных технологий и порошковой металлургии, которые отличаются многостадийностью технологических циклов, большими энергозатратами, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество целевых продуктов [3]. Определённые перспективы для получения композиционных материалов с упрочняющей керамикой представляет использование термитных процессов: металлотермии и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4].

Особый интерес исследователей для получения композиционных материалов вызывает использование термически сопряжённых реакций СВС с восстановительной стадией. В частности, в настоящей работе рассматриваются условия получения литого композиционного материала из алюминида никеля и борида молибдена путём последовательного проведения реакций высокотемпературного синтеза компонентов композита.

В качестве исходных компонентов реакционных смесей использовались (чистота, в масс.%): оксид никеля NiO – 98.9; оксид молибдена MoO₃ – 98.5; карбид бора B₄C – 95.7; порошок алюминия Al – 99.5, средний размер частиц 50 мкм; кальций фтористый CaF₂ марки «Ч».

Фазовый состав сплавов определялся на дифрактометре ДРОН-7. Микроструктура и элементный состав исследовался с помощью электронного микроскопа Hitachi SU-70 с приставками для элементного анализа. Микротвёрдость определялась методом наноиндентирования с помощью специального модуля атомно-силового микроскопа НТ-МДТ «Прима». Термический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000 °С.

Для получения композиционных материалов использовали специально изготовленный реактор (см. рис. 1).

Рис. 1. Схема реактора с тиглем (а) и структура полученного материала (б)

Металлотермическая плавка проводилась в жаропрочных металлических тиглях 2, футерованных огнеупорным материалом. Шихта готовилась в виде двух слоёв различного состава: в верхней части тигля 3 располагалась смесь реагентов для синтеза алюминида никеля (смесь 1), в нижней части 5 помещалась смесь для синтеза борида молибдена (смесь 2). Тигель с шихтой из двух смесей, разделённых алюминиевой фольгой 4, помещался в реактор 1. Реактор герметизировался и заполнялся аргоном 7. Металлотермическую реакцию локально инициировали электрозапалом сверху 6. Далее реакция протекала без внешнего подогрева, для оценки температуры процесса использовали термопару 8. Образовавшийся в верх-

ней части расплав алюминид никеля прожигал алюминиевую фольгу, воспламенял нижнюю смесь реагентов, и синтез борида молибдена протекал совместно с расплавом интерметаллида. Это обуславливает перемешивание расплавов матричной и армирующей фазы целевого материала. В результате плавки образовывались продукты двух видов: металлическая фаза в форме компактного слитка и шлак, легко отделяющиеся друг от друга.

Процесс получения композиционного материала с определённой долей приближения может быть представлен в виде суммы частных реакций синтеза отдельных компонентов композита. На первом этапе происходит формирование алюминид никеля через стадию восстановления оксида никеля алюминием по реакции 1 (см. табл. 1). На втором этапе синтез борида молибдена протекает через стадию восстановления исходных реагентов таким образом, что оксид молибдена и карбид бора восстанавливаются алюминием до элементов. В свою очередь молибден и бор взаимодействуют, образуя борид. Суммарно, с определённой долей приближения, процесс может быть описан уравнением реакции 2.

Таблица 1

Термодинамические параметры реакций

№ реакции	Реакция	ΔG_{1000K}^0 , кДж/моль	$T_{ад}$, К	Концентрация алюминия, кг/кг оксида
1	$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$	-944	3200	0.24
2	$2MoO_3 + 3/2B_4C + 2Al = Mo_2B_5 + Al_2O_3 + 1/2B_2O_3 + 3/2CO$	-1660	2200	0.20

Принципиальную возможность получения композиционного материала определяют на основании термодинамической оценки реакций синтеза отдельных компонентов. Результаты термодинамического анализа показывают, что вероятность прохождения реакций высокая: изменению величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) соответствуют большие отрицательные числовые значения, адиабатическая температура достаточна для распространения фронта горения (см. табл. 1).

Учитывая, что обе реакции термически сопряжены, температура, развивающаяся в алюминотермической системе, в целом достаточна для её расплавления и получения продукта в виде двухфазного высокотемпературного расплава, в котором капли металлической фазы распределены в оксидной среде. Например, в системах NiO–Al, MoO₃–Al реальная температура достигает 2400 – 2500 °С [5].

Состав исходной шихты для синтеза композиционного материала устанавливали с учётом стехиометрического соотношения реагентов в основных реакциях синтеза (реакции 1, 2). Очевидно, что для успешного формирования алюминид никеля и борида молибдена необходимо обеспечить в составе шихты избыток алюминия. Эксперименты показали, что по мере увеличения избытка восстановителя в составе верхней части шихты значительное его количество переходит в сплав, не участвуя в восстановлении. Тем самым создаются необходимые для синтеза алюминид никеля условия. При этом скорость горения металлтермической смеси прогрессивно ускоряется, не исключён вынос вещества из тигля. Разбавление реакционной системы путём введения инертных порошков CaO, CaF₂ приводит к снижению скорости горения. В то же время инертные добавки снижают вязкость оксидной фазы и влияют на длительность высокотемпературной выдержки, что обеспечивает полноту выхода целевого продукта в металлический слиток. В результате конечным продуктом реакций является высокотемпературный расплав, в котором вследствие различия в плотностях происходит разделение металлической и оксидной фаз. Охлаждённые продукты синтеза отчетливо разделены на металлический и оксидный слой.

Реакции, моделирующие реальный процесс синтеза композиционного материала, охарактеризованы методом дифференциального термического анализа. Термографирование смесей 1 и 2 проводили отдельно при стехиометрическом соотношении реагентов (см. рис. 2). В результате установлено, что восстановление оксида никеля вступает в активную фазу после расплавления алюминия при $\sim 659^\circ\text{C}$ и протекает по гетерогенному механизму при $880 - 1100^\circ\text{C}$. Термические превращения в системе $\text{MoO}_3\text{--B}_4\text{C--Al}$ начинаются с расплавления алюминия при $\sim 659^\circ\text{C}$, далее описываются двумя экзотермическими эффектами, которые отвечают реакциям восстановления оксида молибдена алюминием в интервале $720 - 800^\circ\text{C}$ и синтеза борида молибдена при $800 - 900^\circ\text{C}$.

Рис. 2. Термограммы восстановления оксида никеля (а) и синтеза борида молибдена (б)

В ходе экспериментов синтезирован алюминид никеля NiAl , а также композиционный материал на основе алюминида никеля и борида молибдена состава $\text{NiAl--Mo}_2\text{B}_5$. Результаты получения сплавов приведены в табл. 2. Выход металлов в сплавы составляет $84 - 87$ масс. %.

Таблица 2

Условия получения, состав и свойства алюминидов никеля

№ реак-ции	Состав исходной шихты	Содержание элементов в сплаве, масс.% (остальное – примеси)				Фазовый состав	Микротвёрдость, ГПа
		Ni	Al	Mo	B		
1	NiO - Al - CaF ₂ 1 : 0.45 : 0.5	68.1	31.7	-	-	NiAl	7.17 ± 0.62
2a	NiO - Al - CaF ₂ 1 : 0.5 : 0.5	51.6	21.9	19.5	5.3	NiAl	8.44 ± 1.27
2б	MoO ₃ - B ₄ C - Al 1 : 0.15 : 0.4					Mo ₂ B ₅	24.40 ± 3.80

Результаты элементного и рентгенофазового анализов указывают, что в образце № 1 образуется фаза NiAl (см. табл. 2). В процессе синтеза композиционного материала происходит формирование фаз NiAl и Mo_2B_5 , объёмное содержание которых составляет $67.0 - 74.8\%$ и $23.5 - 30.2\%$ соответственно. Микроструктура композиционного материала представлена основной фазой интерметаллида NiAl с включениями борида молибдена Mo_2B_5 , средний размер которых составляет 46.3 ± 0.8 мкм (см. рис. 1, б).

Получен литой композиционный материал на основе алюминида никеля и борида молибдена путём проведения термически сопряжённых высокотемпературных реакций синтеза компонентов. Термодинамическая оценка вероятности проведения реакций синтеза согласо-

ется с экспериментальными данными. По результатам рентгенофазового и элементного анализов полученный композиционный материал идентифицируется как алюминид состава NiAl, упрочнённый фазой внедрения Mo₂B₅, объемное содержание которой 23.5 – 30.2 % и микротвёрдость 24.40 ± 3.80 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства интерметаллидных материалов с наночастицами: моногр. / Ю. Р. Колобов [и др.]; под науч. ред. Е. Н. Каблова и Ю. Р. Колобова. – М.: МИСиС, 2008. – 326 с.
2. Фаткулин, О. Х. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений / О. Х. Фаткулин, А. А. Офицеров // Литейное производство. – 1993. – № 4. – С. 13-14.
3. Банных, О. А. Интерметаллиды – новый класс лёгких жаропрочных и жаростойких материалов / О. А. Банных, К. Б. Поварова // Технология лёгких сплавов. – 1992. – № 5. – С. 26-32.
4. Итин, В. И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбоденко. – Томск: НИИ прикладной математики и механики при Томском гос. ун-те, 1989. – 209 с.
5. Подергин, В. А. Металлотермические системы / В. А. Подергин. – М.: Металлургия, 1992. – 272 с.