

УДК 54.19.669

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-63-69

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛИДОВ АЛЮМИНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЕЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Меднева, Ри Хосен, С.Н. Химухин

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН
(ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск

Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ), г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 24.04.14 г., доработана 01.08.14 г., подписана в печать 15.08.14 г.

Изучены условия получения интерметаллидных сплавов NiAl, NiAl–Cr, NiAl–Cr–Mo–W совместным алюминотермическим восстановлением исходных оксидов металлов. Определены термодинамические характеристики протекающих при этом реакций. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала (ΔG^0 , кДж/моль) реакций восстановления оксидов указывает на высокую вероятность образования сплавов. Методом дифференциального термического анализа выявлено, что восстановление оксидов металлов вступает в активную фазу после расплавления алюминия при ~ 650 °С и протекает по гетерогенному механизму в интервале температур 800–1100 °С. Установлен оптимальный состав исходной шихты, обеспечивающий максимальный выход металлов в сплавы. Экспериментально найдено, что выход металлов в сплавы составляет 85–92 мас.%. Продукты синтеза идентифицированы элементным и рентгенофазовым методами анализа как интерметаллиды системы NiAl, содержащие включения хрома, молибдена, вольфрама. Показано, что концентрация включений варьируется в пределах 1,5–6,5 мас.%. Определена микротвердость сплавов, которая изменяется от 3546 до 7436 МПа в зависимости от содержания легирующих элементов.

Ключевые слова: никелиды алюминия, металлотермия, оксиды, легирующие элементы, хром, молибден, вольфрам, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

Гостищев В.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН и кафедры «Литейное производство и технология металлов» (ЛПиТМ) ТОГУ (680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136, ауд. 101п). E-mail: Gost.v.v@mail.ru.

Астапов И.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. E-mail: immaterial_khv@mail.ru.

Хосен Ри – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: opirus@bk.ru.

Меднева А.В. – аспирант кафедры ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: anasta-91@mail.ru.

Химухин С.Н. – докт. техн. наук, ст. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН и кафедры ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: ximuxin@mail.ru.

Для цитирования: Гостищев В.В., Астапов И.А., Меднева А.В., Хосен Ри, Химухин С.Н. Получение легированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 63–69.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-63-69.

Gostishchev V.V., Astapov I.A., Medneva A.V., Hosen Ri, Khimukhin S.N.

Fabrication of alloyed aluminum nickelides by metallothermy of metals oxides

Fabrication conditions of NiAl, NiAl–Cr and NiAl–Cr–Mo–W alloys by joint aluminothermic reduction of initial metal oxides are investigated. Thermodynamic characteristics of accompanying reactions are determined. The temperature dependence of the isobaric potential change (ΔG^0 , kJ/mol) of reduction reactions of oxides point to high formation probability of alloys. It is revealed by differential thermal analysis that the reduction of metal oxides enters the active phase after aluminum is melted at ~ 650 °С and progresses according to the heterogeneous mechanism in a temperature range of 800–1100 °С. The optimal composition of the initial charge, which provides the maximal yield of metals into alloys, is established. It is found experimentally that the yield of metals into alloys constitutes 85–92 wt.%. Synthesis products are identified by the elemental and X-ray phase analyses as intermetallic compounds of the Ni–Al system, which contain inclusions of chromium, molybdenum, and tungsten. It is shown that the concentration of inclusions varies in a range of 1.5–6.5 wt.%. The microhardness of alloys is determined to vary from 3546 to 7436 MPa depending on the content of alloying elements.

Keywords: aluminum nickelides, metallothermy, oxides, alloying elements, chromium, molybdenum, X-ray phase analysis, microstructure.

Gostishchev V.V. – Cand. Sci. (Eng.), Art. Scientific, Institute of Materials HNTS DVO RAN and Pacific National University (PNU) (680035, Russia, Khabarovsk, Tihookeanskaya str., 136). E-mail: Gost.v.v@mail.ru.

Astapov I.A. – Cand. Sci., Scientific, Institute of Materials HNTS DVO RAN. E-mail: immaterial_khv@mail.ru.

Hosen Ri – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department «Foundry and metal technology» of PNU. E-mail: opirus@bk.ru.

Medneva A.V. – Graduate Student, Department «Foundry and metal technology» of PNU. E-mail: anasta-91@mail.ru.

Khimukhin S.N. – Dr. Sci. (Eng.), Art. Scientific, Institute of Materials HNTS DVO RAN and PNU. E-mail: ximuxin@mail.ru.

Citation: Gostishchev V.V., Astapov I.A., Medneva A.V., Hosen Ri, Khimukhin S.N. Poluchenie legirovannykh nikelidov alyuminiya metallotermeiyei oksidov metallo. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 63–69.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-63-69.

Введение

Создание материалов со специальными свойствами является одним из приоритетных направлений современного материаловедения [1]. Весьма перспективна в этом плане разработка сплавов на основе интерметаллидов системы NiAl [2, 3]. Интерметаллиды, в том числе никелиды алюминия, занимают промежуточное положение между металлами и керамикой как по типу химической связи, так и по свойствам [4, 5]. Это определяет их физико-механические характеристики: высокую прочность, жаро- и коррозионную стойкость, антифрикционные свойства, относительно низкий удельный вес [6], в формировании которых важнейшую роль играет легирование тугоплавкими металлами. Например, сплавы, в которых часть атомов никеля и алюминия замещается хромом, молибденом, вольфрамом и другими металлами, обладают повышенным сопротивлением окислению при температуре 1200 °С [7–9] и могут найти применение в качестве покрытий деталей машин, работающих в сложных условиях эксплуатации.

В настоящее время проблема получения никелидов и их сплавов решается путем использования, главным образом, традиционных технологий, которые отличаются большими энергозатратами, многостадийностью технологических циклов, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество получаемого продукта. Проводятся исследования, направленные на повышение эффективности известных и поиск новых методов изготовления сплавов на основе интерметаллидов [10–13].

Одним из путей решения проблемы разработки прогрессивной, экономичной технологии является получение сплавов путем металлотермического совместного восстановления оксидов исходных металлов. Тепловые эффекты экзотермических реакций, характерные для этих процессов, позволяют в ряде случаев отказаться от печных установок для нагрева шихты. Это существенно упрощает технологию и снижает себестоимость продукции [14].

Цель настоящей работы — получение никелидов алюминия и их сплавов с хромом, молибденом, вольфрамом путем металлотермического восстановления оксидов исходных металлов.

Методика и материалы

Исходными веществами для синтеза интерметаллидов служили: оксиды никеля NiO (чистотой

98,9 мас.%), хрома Cr₂O₃ (98,0 мас.%), молибдена MoO₃ (98,5 мас.%), вольфрама WO₃ (98,5 мас.%), порошок алюминия (99,5 мас.%, средний размер частиц 50 мкм), кальций фтористый марки «Ч».

Фазовый состав сплавов исследовали на дифрактометре ДРОН-7. Элементный анализ полученных материалов выполняли на спектрометре Спектроскан МАКС-GV. Термический анализ металлотермических систем осуществляли с помощью дериватографа Q-1500. Микроструктуру оценивали с использованием оптического микроскопа Planag-Micro-200.

На первом этапе металлотермическую плавку проводили внепечным способом — в атмосфере воздуха в жаропрочных металлических тиглях, футерованных огнеупорным материалом. Далее синтез интерметаллидов выполняли в специальном реакторе (в алундовых тиглях) в среде аргона. Исходные компоненты смешивали в определенных массовых соотношениях до получения однородной по составу шихты. Металлотермическая реакция, инициируемая электрозапалом, далее протекает без внешнего подогрева. В результате плавки образуются продукты двух видов: металлическая фаза в форме компактного слитка и шлак, легко отделяющиеся друг от друга.

Результаты и их обсуждение

Процесс металлотермического получения сплавов с определенной долей приближения может быть представлен в виде суммы восстановительных реакций оксидов металлов. Термодинамические характеристики этих реакций, лежащих в основе синтеза сплавов, представлены в табл. 1.

Оценка температурной зависимости изменения изобарного потенциала (ΔG_{40K}^0 , кДж/моль) реакций алюминотермического восстановления оксидов никеля, хрома, молибдена и вольфрама показывает, что его значения лежат в области, благоприятной для образования сплавов этих металлов (табл. 1, рис. 1).

Из приведенных данных следует, что термодинамически наиболее устойчив оксид хрома, и при стехиометрическом соотношении Cr₂O₃—Al, в условиях внепечного процесса хром восстанавливается недостаточно полно в отличие от никеля, молибдена и вольфрама.

Восстановление оксидов металлов алюминием исследовано методом дифференциального терми-

Таблица 1

Параметры алюминотермических реакций

| Реакции восстановления оксидов металлов | $T_{ал}$, К | Q , кДж/моль | $\Delta G_{40К}^0$, кДж/моль | Расход алюминия, кг/кг оксида |
|---|--------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$ | 3500 | 968 | -944 | 0,241 |
| $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$ | 3200 | 536 | -524 | 0,335 |
| $MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$ | 3800 | 930 | -914 | 0,375 |
| $WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$ | 3900 | 835 | -819 | 0,233 |

ческого анализа. Результаты опытов по термографированию смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием в стехиометрических соотношениях представлены на рис. 2.

При нагревании в атмосфере воздуха на кривых ДТА наблюдаются два эффекта: эндотермический при температуре плавления алюминия и экзотермический, отвечающий взаимодействию алюминия с оксидом металла. При этом восстановление оксидов вступает в активную фазу после расплавления алюминия при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$ и протекает по гетерогенному механизму в интервале $T = 800 \div 1100^\circ\text{C}$.

Состав исходной шихты для синтеза никелидов устанавливали с учетом стехиометрического соотношения основных компонентов в реакциях восстановления — оксидов металлов и алюминиевого порошка (см. табл. 1). Очевидно, что для успешного хода металлотермического синтеза интерметаллидов необходимо обеспечить определенный тепловой эффект, достаточный для расплавления шихты и

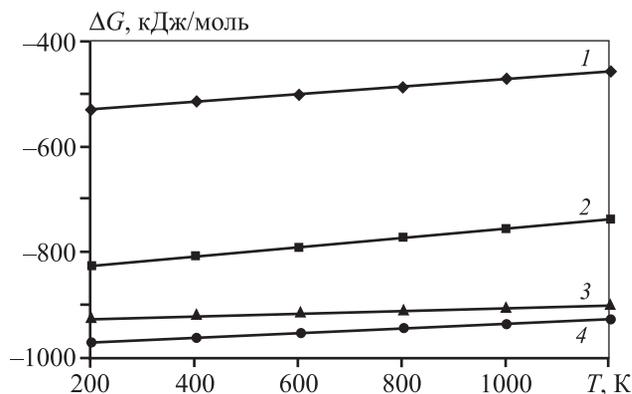


Рис. 1. Температурная зависимость изобарного потенциала реакций алюминотермического восстановления оксидов

1 – Cr_2O_3 , 2 – WO_3 , 3 – MoO_3 , 4 – NiO

формирования интерметаллидов. При этом следует заметить, что в алюминотермической системе NiO—Al, в том числе при избытке алюминия, температурная область получения сплава интерметаллида ограничена температурой плавления тугоплавкого продукта реакции ($T_{пл.NiAl} = 1638^\circ\text{C}$) и температурой кипения наиболее летучего компонента шлаковой фазы ($T_{кип.CaF_2} = 2510^\circ\text{C}$). При избытке алюминия в составе шихты возможно некоторое смещение верхней границы интервала в область повышенной температуры, но не более $T_{кип}$ шлаковой фазы. По данным работы [15] в системе NiO—Al развивается температура 2470°C .

Эксперименты показали, что по мере увеличения избытка восстановителя в составе шихты значительная его часть переходит в сплав, не участвуя в восстановлении. При этом скорость горения металлотермической смеси прогрессивно ускоряется, процесс протекает с выносом вещества из тигля. Это сокращает выход целевого продукта. Для снижения скорости горения и обеспечения полноты выхода металла в состав шихты вводят балластную добавку, которая одновременно выполняет роль флюса, улучшающего условия формирования компактных слитков металлов. В качестве добавки используют фтористый кальций. Выход металлов в сплав в этом случае достигает 85–92 мас.%. Условия получения сплавов и их характеристики приведены в табл. 2.

Результаты элементного и рентгенофазового анализов показали, что получены интерметаллиды состава NiAl с переменным содержанием легирующих металлов — хрома, молибдена, вольфрама (табл. 2, рис. 3).

Исследована микроструктура полученных сплавов (рис. 4). Так, образец, синтезированный в атмосфере воздуха (обр. 1 в табл. 2), включает в свою структуру основную фазу (NiAl) и шлаковую фазу сложного состава ($Al_2O_3 \cdot CaF_2$, примесь материала

Таблица 2
Условия получения, состав и микротвердость никелидов алюминия

| № обр. | Состав исходной шихты (соотношение компонентов) | Содержание элементов в сплаве, мас.% | | | | | | Фазовый состав | H_{μ} , МПа |
|--------|--|--------------------------------------|------|------|------|------|-------------|--------------------|-----------------|
| | | Ni | Al | Cr | Mo | W | Примеси, Fe | | |
| 1 | NiO–Al–CaF ₂ 1:0,45:0,5 (в атмосфере воздуха) | 64,5 | 33,6 | – | – | – | 0,7 | NiAl Шлак | 3546 7500 |
| 1' | NiO–Al–CaF ₂ 1:0,45:0,5 | 68,1 | 31,7 | – | – | – | 0,2 | NiAl | 3562 |
| 2 | NiO–Cr ₂ O ₃ –Al–CaF ₂ 1:0,1:0,55:0,6 | 63,4 | 30,7 | 3,7 | – | – | 0,6 | NiAl | 4672 |
| 3 | NiO–Cr ₂ O ₃ –MoO ₃ –WO ₃ –Al–CaF ₂ 1:0,04:0,04:0,04:0,55:0,6 | 60,1 | 30,7 | 2,04 | 1,61 | 1,8 | 0,5 | NiAl | 6200 |
| 4 | NiO–Cr ₂ O ₃ –MoO ₃ –WO ₃ –Al–CaF ₂ 1:0,07:0,07:0,07:0,6:0,6 | 56,0 | 32,3 | 3,55 | 3,21 | 3,20 | 0,8 | NiAl | 7386 |
| 5 | NiO–Cr ₂ O ₃ –MoO ₃ –WO ₃ –Al–CaF ₂ 1:0,14:0,14:0,14:0,65:0,65 | 57,3 | 22,0 | 6,60 | 6,49 | 5,64 | 0,4 | NiAl, Cr, Mo, W | 7436 |

Примечание. Образцы 1'–5 получены в атмосфере аргона.

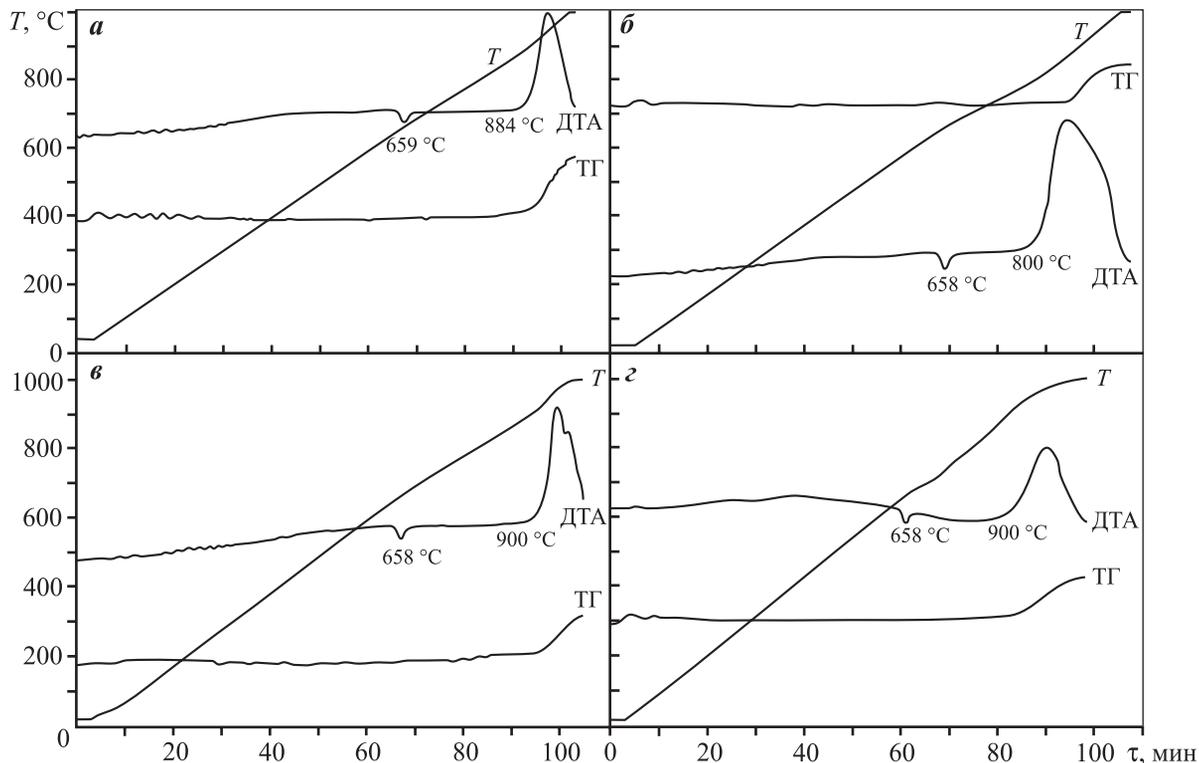


Рис. 2. Термограммы смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием в стехиометрических соотношениях
а – NiO–Al, б – Cr₂O₃–Al, в – NiO–Cr₂O₃–Al, г – NiO–Cr₂O₃–MoO₃–WO₃–Al

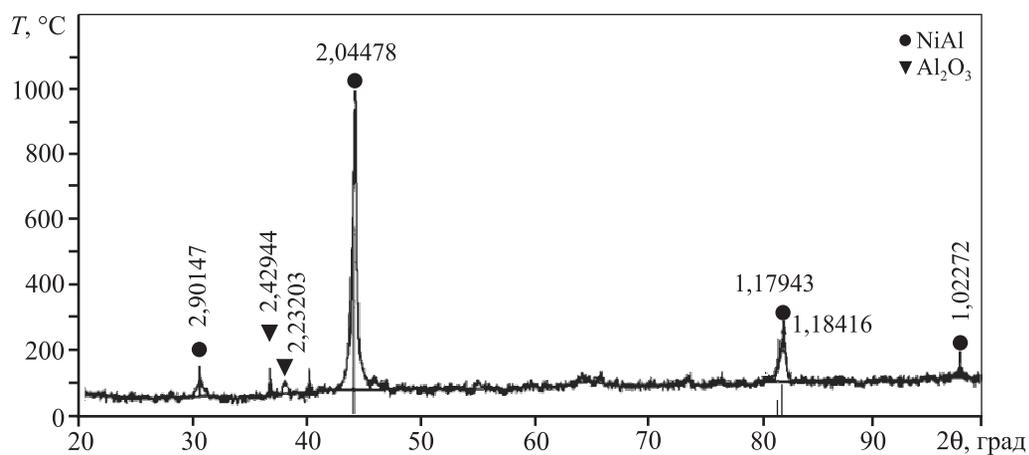


Рис. 3. Дифрактограмма никелида алюминия NiAl

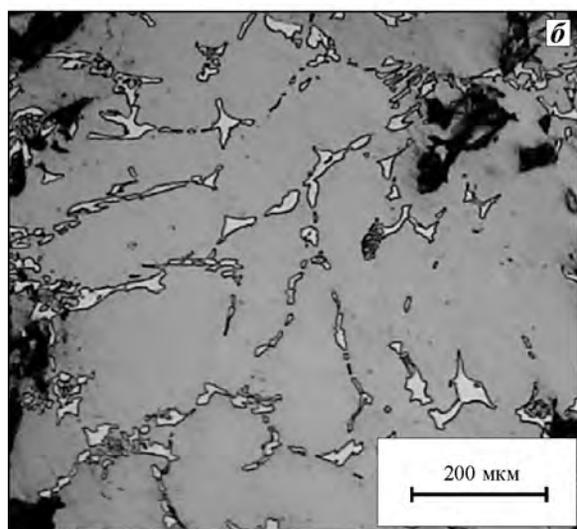
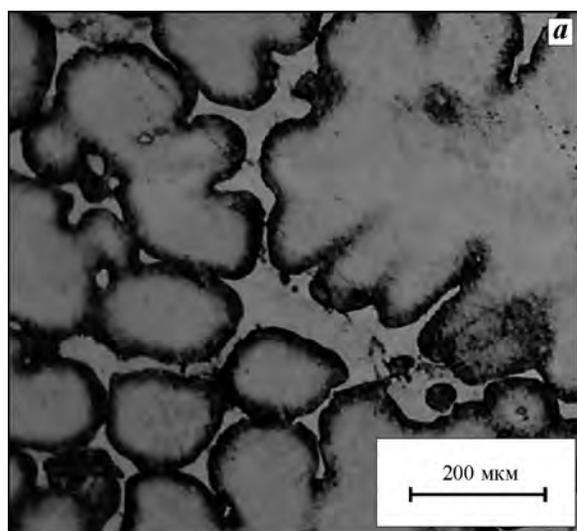
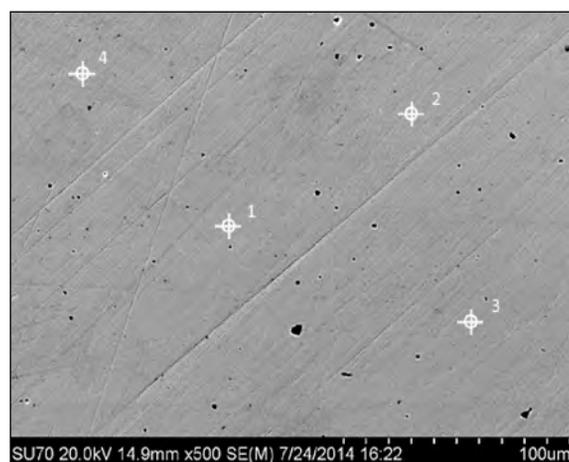
Рис. 4. Микроструктура никелидов алюминия
а – NiAl (обр. 1); б – NiAl–Cr–Mo–W (обр. 5)

Рис. 5. РЭМ-изображение сплава NiAl (обр. 1')

Элементный состав в точках, мас. %: 1 – 68,05 Ni, 31,95 Al;
2 – 68,12 Ni, 31,88 Al; 3 – 68,04 Ni, 31,96 Al; 4 – 68,45 Ni, 31,55 Al

футеровки), отличающиеся величинами микротвердости: $H_{\mu} = 3546$ и 7500 МПа соответственно. На его дифрактограмме отмечаются рефлексы малой интенсивности, характерные для Al_2O_3 (см. рис. 3). Структура сплавов, полученных в атмосфере аргона, представлена основной фазой NiAl (обр. 1' в табл. 2 и рис. 5) и основной фазой NiAl с включениями Cr, Mo, W по границам зерен (обр. 5 в табл. 2 и рис. 4, б). Микротвердость легированных сплавов ($H_{\mu} = 7436$ МПа) существенно выше, чем у исходных интерметаллидов (3546 МПа).

Заключение

Получены никелиды алюминия NiAl, легированные хромом, молибденом и вольфрамом, при

алюминотермическом восстановлении оксидов металлов. Установлен состав исходной шихты, определены основные условия получения сплавов. Результаты термодинамической оценки и термического анализа алюминотермических систем указывают на высокую вероятность восстановления оксидов металлов и согласуются с экспериментальными данными по получению сплавов.

По результатам рентгенофазового и элементного анализов полученные сплавы идентифицируются как никелиды состава NiAl, содержащие хром, молибден и вольфрам в пределах 1,5—6,5 мас.%. Найдено, что микротвердость легированных сплавов ($H_{\mu} = 7436$ МПа) существенно выше, чем никелида алюминия (3546 МПа).

Литература

1. Анциферов В.Н., Бездудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н., Бецофен С.Я., Бондаренко Г.Г. Новые материалы: Сборник / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2002.
2. Скачков О.А., Дзnelадзе Ж.И. Новые порошковые материалы для авиационно-космической техники, металлургического оборудования и энергетического машиностроения // *Металлург.* 2000. No. 3. С.40—42.
3. Westbrook J.H., Fleischer R.L. *Intermetallic Compounds.* New York: John Willey and Sons, 2002. Vol. 3.
4. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанозначным упрочнением / Под ред. Каблова Е.Н., Колобова Ю.Р. Белгород: Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ. М.: Изд-во МИСиС, 2008.
5. Yamaguchi M., Inui H., Ito K. High-temperature structural intermetallics // *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. No. 1. P.307—322.
6. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: Микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2002.
7. Поварова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // *Материаловедение.* 2007. No. 12. С. 20—27.
8. Фаткуллин О.Х., Офицеров А.А. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений // *Литейное пр-во.* 1993. No. 4. С. 13—14.
9. Sauthoff G. Multiphase intermetallic alloys for structural

applications // *Intermetallics.* 2000. Vol. 8. No. 9-11. P.1101—1109.

10. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989.
11. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007.
12. Овчаренко В.Е., Лапшин О.В., Боянгин Е.Н., Рамазанов И.С., Чудинов В.А. Высокотемпературный синтез интерметаллического соединения Ni₃Al под давлением // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2007. No. 4. С. 63—69.
13. Berdovsky Y.N. *Intermetallics research progress.* N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2008.
14. Соколов И.П., Пономарев Н.Л. Введение в металлотермию. М.: Металлургия, 1990.
15. Рупан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971.

References

1. Antsiferov V.N., Bezudnyiy F.F., Belyanchikov L.N., Betsofen S.Ya., Bondarenko G.G. *Novye materialy* [New materials]. Ed. Karabasov Yu.S. Moscow: MISIS, 2002.
2. Skachkov O.A., Dzneladze Zh.I. *Novye poroshkovye materialy dlya aviacionnokosmicheskoy tekhniki metallurgicheskogo oborudovaniya i ehnergeticheskogo mashinostroeniya* [New powder materials for aerospace equipment, the metallurgical equipment and power mechanical engineering]. *Metallurg.* 2000. No. 3. P. 40—42.
3. Westbrook J.H., Fleischer R.L. *Intermetallic Compounds.* New York.: John Willey and Sons, 2002. Vol. 3.
4. Kolobov Y.U., Kablov E.N., Kozlov E.V. et al. *Struktura i svoystva intermetallidnykh materialov s nanofaznym uprochneniem* [Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening]. Eds. Kablov E.N., Kolobov Y.U. Centr nanostrukturnykh materialov i nanotekhnologij BelGU. Moscow: MISIS, 2008.
5. Yamaguchi M., Inui H., Ito K. High-temperature structural intermetallics. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. No. 1. P. 307—322.
6. Grinberg B.A., Ivanov M.A. *Intermetallidy Ni₃Al i TiAl: Mikrostruktura, deformacionnoe povedenie* [Intermetallics Ni₃Al and TiAl: Microstructure, deformation behavior]. Ekaterinburg: Institut fiziki metallov UrO RAN, 2002.
7. Povarova K.B. *Fiziko-himicheskie principy sozdaniya termicheski stabilnykh splavov na osnove alyuminidov*

- perekhodnyh metallov [The physical and chemical principles of creation of thermally stable alloys on the basis of aluminum of transitional metals]. *Materialovedenie*. 2007. No. 12. P. 20—27.
8. *Fatkulin O.H., Oficerov A.A.* Modificirovanie zharoprochnykh nikel'nykh splavov dispersnymi chasticami tugoplavki soedinenij [Modifying of heat resisting nickel alloys disperse particles of refractory connections]. *Litejnoe proizvodstvo*. 1993. No. 4. P. 13—14.
 9. *Sauthoff G.* Multiphase intermetallic alloys for structural applications. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8. No. 9-11. P. 1101—1109.
 10. *Itin V.I., Najborodenko Yu.S.* Vysokotemperaturnyj sintez intermetallicheskih soedinenij [High-temperature synthesis of intermetallic connections]. Tomsk: Tomskii gosudarstvennyi universitet, 1989.
 11. *Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G.* Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of the self-extending high-temperature synthesis of materials]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
 12. *Ovcharenko V.E., Lapshin O.V., Boyangin E.N., Ramazanov I.S., Chudinov V.A.* Vysokotemperaturnyj sintez intermetallicheskogo soedineniya Ni_3Al pod davleniem [High-temperature synthesis of intermetallic connection of Ni_3Al under pressure]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2007. No. 4. P. 63—69.
 13. *Berdovsky Y.N.* Intermetallics research progress. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2008.
 14. *Sokolov I.P., Ponomarev N.L.* Vvedenie v metallotermiyu [Introduction to a metalthermie]. Moscow: Metallurgiya, 1990.
 15. *Ripan R., Chetyanu I.* Neorganicheskaya himiya [Inorganic chemistry]. Moscow: Mir, 1971.