



Электронное научное издание  
«Ученые заметки ТОГУ»  
2018, Том 9, № 1, С. 714 – 719

Свидетельство  
Эл № ФС 77-39676 от 05.05.2010  
[http://pnu.edu.ru/ru/ejournal/about/  
ejournal@pnu.edu.ru](http://pnu.edu.ru/ru/ejournal/about/ejournal@pnu.edu.ru)

УДК 54.19.669

© 2018 г. **В. В. Гостищев** канд. техн. наук,  
**К. П. Еремина**

(Институт Материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск)

**Г. С. Дзюба**, канд. техн. наук,

**А. А. Беседин**

(Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск)

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДОВ АЛЮМИНИЯ

Композиционные материалы получены на основе никелидов алюминия легированных хромом, молибденом, вольфрамом, титаном. Для получения использована технология алюминотермического восстановления оксидов металлов. Установлен состав исходной шихты, обеспечивающий максимальный выход металлов в сплав. Полученные сплавы идентифицированы как никелиды NiAl с хромом, молибденом, вольфрамом и титаном.

**Ключевые слова:** никелид алюминия, алюминотермическое восстановление, легирование.

## V. V. Gostishchev, K. P. Eremina, G. S. Dzuba, A. A. Besedin COMPOSITE MATERIALS BASED ON NICHELIDES OF ALUMINUM

Composite materials have been obtained on the basis of aluminum nickelides doped with chromium, molybdenum, tungsten, titanium. The technology of aluminothermic reduction of metal oxides has been used to produce this material. The composition of the initial charge, which ensures the maximum yield of metals in the alloy, has been established. The resulting alloys are identified as NiAlnickelides with chromium, molybdenum, tungsten and titanium.

**Keywords:** aluminum nickelide, aluminothermic reduction, alloying.

Развитие современного материаловедения не возможно без постоянного совершенствования технологий и создания современных материалов со специальными свойствами. Одной из перспективных направлений развития современного производства и фундаментальной науки являются работы в направлении разработки сплавов на основе интерметаллидов NiAl. Аллюминиды никеля обладают рядом свойств: высокой прочностью, жаропрочностью и жаростойкостью. Из никелидов алюминия наибольшее применения находят сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al. В отличие от NiAl, интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al обладают большей пластичностью, но при этом их жаростойкость ниже. Поэтому актуальными являются исследования по получению жаростойких покрытий [1] из сплавов на основе NiAl. Важнейшую роль в формировании высокого комплекса физико-механических свойств интерметаллидных сплавов играет легирование тугоплавкими металлами [2]. Сплавы, в которых часть атомов никеля и алюминия замещается хромом, молибденом, вольфрамом, титаном обладают повышенным сопротивлением к окислению вплоть до 1200°C, и находят применение в качестве покрытий повышающих жаростойкость [3]. 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 получения сплавов на основе интерметаллидов в том числе позволяющих получать лигатуры [4, 5]. 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.

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

## Методика и материалы

В качестве исходной шихты использовали: оксид никеля NiO чистотой 98,9% мас., оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98,0% мас.), оксид молибдена MoO<sub>3</sub> (98,5% мас.), оксид вольфрама WO<sub>3</sub> (98,5% мас.), порошок алюминия (99,5% мас., средний размер частиц 50 мкм), оксид титана TiO<sub>2</sub> (98,0% мас.), кальций фтористый марки «Ч». Элементный анализ полученных материалов выполняли на спектрометре «спектроскан – МАКС – GV». Термический анализ металлотермических систем проводили с применением дериватографа Q – 1000. Микроструктуру исследовали на полированных шлифах с использованием оптического микроскопа «PlanarMicro – 200».

Металлотермическую плавку проводили в жаропрочных металлических тиглях, футерованных огнеупорным материалом. Исходные компоненты смешивали в определенных массовых соотношениях до получения однородной по составу шихты. Металлотермическая реакция, инициируемая электрозапалом, далее протекает на воздухе 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 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.

Таблица 1.

Параметры алюминотермических реакций

Реакции восстановления оксидов металлов	Q, кДж/моль	$\Delta G_{400K}^*$ , кДж/моль	Расход алюминия, кг/кг оксида
$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$	968	-944	0,241
$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$	536	-524	0,335
$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$	930	-914	0,375
$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$	835	-819	0,233
$1,5TiO_2 + 2Al = 1,5Ti + Al_2O_3$	262	-251	0,45

Оценка температурной зависимости изменения изобарного потенциала  $\Delta G_{400K}^*$  (кДж/моль) реакций алюминотермического восстановления оксидов никеля, хрома, молибдена, вольфрама, показывает, что значения величин потенциалов лежат в области благоприятной для образования сплавов этих металлов (табл. 1, рис.1).

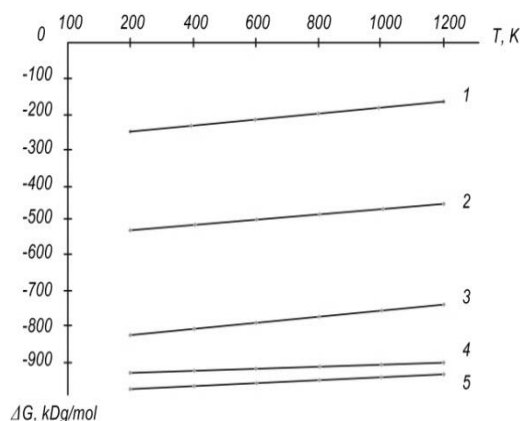


Рис. 1 Температурная зависимость изобарного потенциала  $\Delta G$  реакций алюминотермического восстановления оксидов: 1 -  $TiO_2$ , 2 -  $Cr_2O_3$ , 3 -  $WO_3$ , 4 -  $MoO_3$ , 5 -  $NiO$

Из данных следует, что наиболее устойчив термодинамически оксид титана и оксид хрома. Восстановление оксидов металлов алюминием охарактеризовано методом дифференциального термического анализа. Результаты опытов по термографированию смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием при стехиометрическом соотношении представлены на рис.2.

При нагревании в атмосфере воздуха на кривых ДТА наблюдается 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  $660^\circ C$  и протекает по гетерогенному механизму в интервале  $800 - 1100^\circ C$ .

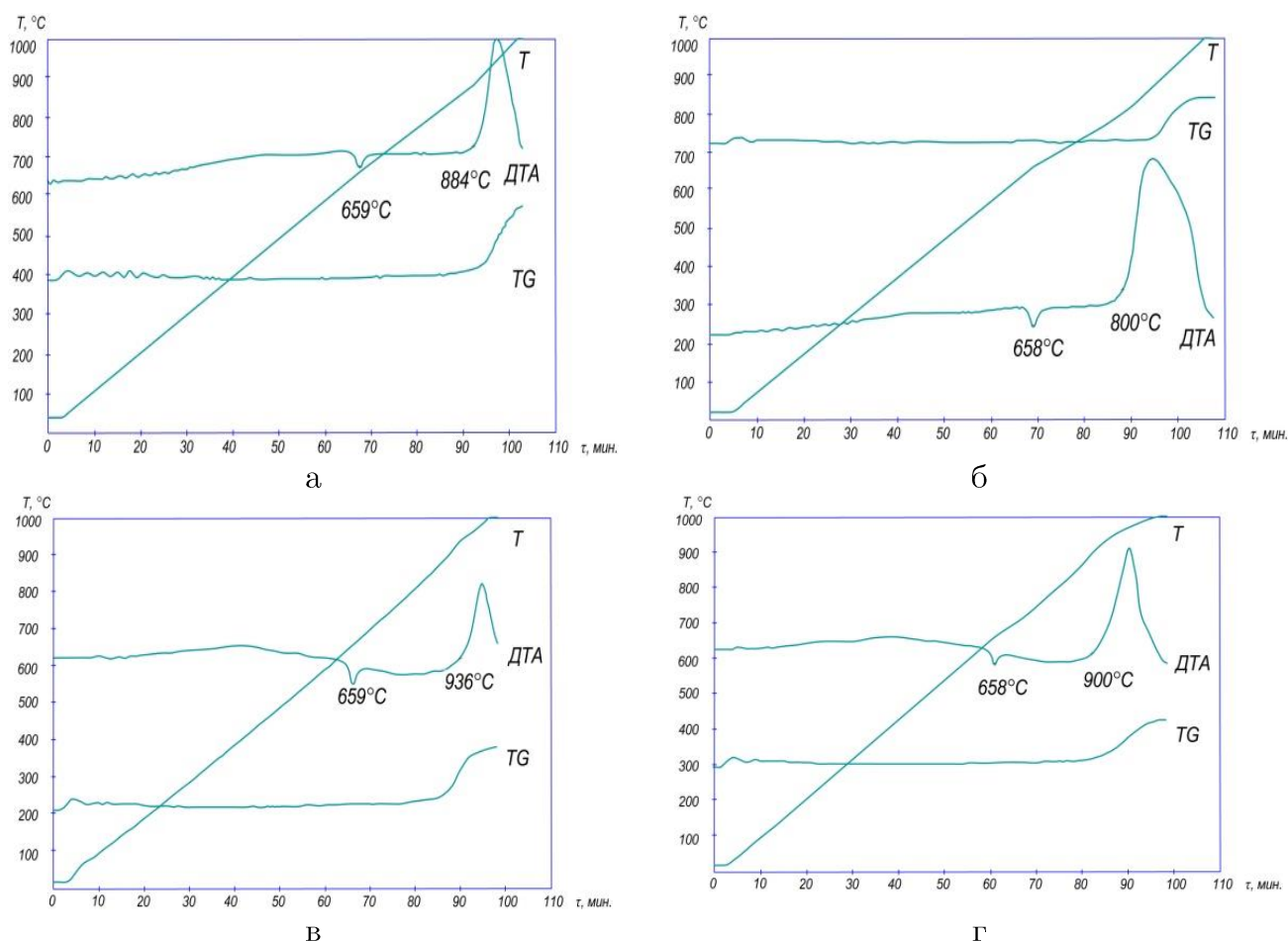


Рис. 2. Термограммы смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием в стехиометрическом соотношении: а – NiO-Al; б –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Al; в –  $\text{TiO}_2$ -Al; г – NiO -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$ - Al.

Состав исходной шихты для синтеза никелидов устанавливали с учетом стехиометрического соотношения основных компонентов в реакциях восстановления: оксидов металлов и алюминиевого порошка (табл. 1). Очевидно, что для успешного хода металлотермического синтеза интерметаллидов необходимо обеспечить определенный тепловой эффект, достаточный для расплавления шихты и формирования интерметаллидов. Температура процесса при этом должна достигать температуру плавления интерметаллида (например, NiAl– 1638°C) или превышать ее. В алюминотермических системах, в том числе в системе NiO – Al, развивается температура выше 2000°C. Кроме того, в нашем случае, алюминий в составе шихты берется с избытком относительно расчетного, тем самым создаются необходимые для синтеза условия. 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 снижает 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 составляет 85 – 92% масс. Результаты получения сплавов приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Условия получения, состав и микротвердость никелидов алюминия

№	Состав исходной шихты (соотношение компонентов)	Содержание элементов в сплаве, % масс.							H <sub>10</sub> , МПа
		Ni	Al	Cr	Mo	W	Ti	Fe	
1	<b>NiO-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,45:0,5	64,5	33,6	-	-	-	-	0,7	3546
2	<b>NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,1:0,55 :0,6	63,4	30,7	3,7	-	-	-	0,6	4672
3	<b>NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,04:0,04:0,04:0,55:0,6	60,1	30,7	2,04	1,61	1,8	-	0,5	6200
4	<b>NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,07:0,07:0,07:0,6:0,6	56,0	32,3	3,55	3,21	3,20	-	0,8	7386
5	<b>NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,14:0,14:0,14:0,65:0,65	57,3	22,0	6,60	6,49	5,64	-	0,4	7436
6	<b>NiO-TiO<sub>2</sub>-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,14:0,55 :0,6	60,3	35,1	-	-	-	4,1	0,5	6908
7	<b>NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al-CaF<sub>2</sub></b> 1:0,14:0,14:0,14:0,14:0,65:0,65	55,4	28,5	2,31	3,46	2,88	4,86	0,5	5584

Результаты металлографического и микрорентгеноспектрального анализов показали, что получены интерметаллиды состава NiAl с переменным содержанием легирующих металлов: хрома, титана, молибдена, вольфрама. Микроструктура композиционного материала на основе никель-алюминия представлена основной фазой интерметаллида (сплав №1), а так же сплавом с включениями Ti (сплав №6) и сложнoleгированного интерметаллида с включениями Cr, Mo, W, Ti (сплав №7) по границам зерен основной фазы (рис. 3).

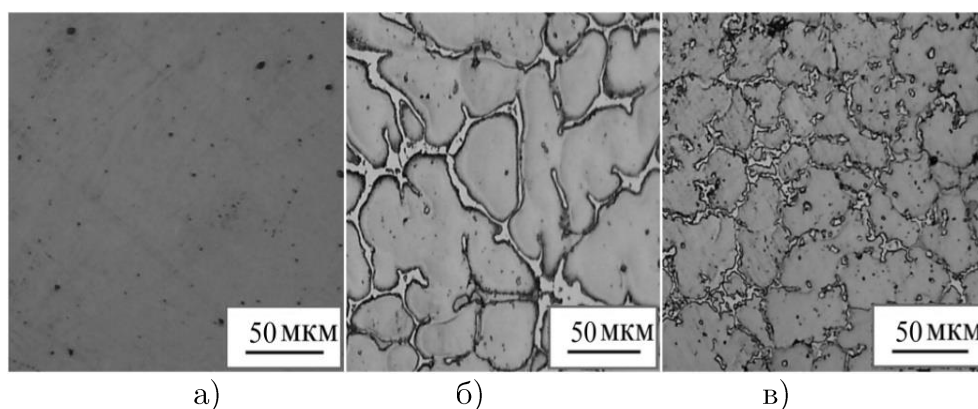


Рис. 3. Микроструктура никелидов алюминия: а) сплав №1 - NiAl; б) сплав №6 - NiAl - Ti; в) сплав №7 - NiAl - Cr - Mo - W - Ti

Таким образом в результате процесса алюминотермического восстановления оксидов металлов получены композиционные материалы на основе никелидов алюминия легированные хромом, молибденом, вольфрамом, титаном. Установлен состав исходной шихты, определены основные условия получения сплавов. Результаты термодинамической оценки и термического анализа алюминотермических систем указывают на высокую вероятность восстановления оксидов металлов в интервале 800 – 1100 °С и согласуются с экспериментальными данными по получению сплавов.

## Список литературы

- [1] Химухин С.Н. Интерметаллидные покрытия после испытаний на жаростойкость/ С.Н. Химухин, В.В. Гостищев, А.В. Меднева, ХосенРи., Э.Х. Ри //Вестник БГТУ №2, 2017, (55). С. 125-133.
- [2] Гостищев В. В. Высокотемпературный синтез композитов на основе алюминидов никеля / В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Середюк, С.Н. Химухин, ХосенРи // Неорганические материалы. 2016, т.52, №4. С. 464–467
- [3] Химухин С.Н., Использование сплавов на основе NiAl для получения жаростойких покрытий /Химухин С.Н., Гостищев В.В., Меднева А.В., РиХосен., Ри Э.Х. //Ученые записки КнАГТУ, 2017, т1. №2, (30). С.82-89.
- [4] Гостищев В.В. Получение комплексно-легированных алюминидов никеля и лигатур сложного состава металлотермией оксидов металлов /Гостищев В.В., Ри Э.Х., Ким Е.Д., Химухин С.Н.// Цветные металлы, 2017, № 10 С. 37-42.
- [5] Гостищев В. В. Получение лигатуры методом металлотермии из оксидов тугоплавких металлов// В.В. Гостищев, Е.Д. Ким, С.Н. Химухин Э.Х. Ри, ХосенРи, Г.С. Дзюба, А.В. Щекин, Ученые заметки ТОГУ, 2017 - С. 139-144.

*E-mail:*

*Еремينا К. П. – bksenya\_p@bk.ru*