

Ри Хосен, В. В. Гостищев, С. Н. Химухин, А. В. Середюк,
И. А. Астапов, В. Х. Ри
(Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск)

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Изучены условия получения сплавов Ni - Al, Ni - Al - Mo, Ni - Al - W алюминотермией оксидов металлов. Установлен состав исходной шихты, обеспечивающий максимальный выход металлов в сплав. Продукты металлотермического восстановления, идентифицированы с помощью элементного и рентгенофазового анализа как интерметаллиды NiAl, содержащие молибден и вольфрам. Полученные сплавы нанесены в качестве покрытий электроискровой обработкой.

Ключевые слова: никелиды алюминия, молибден, вольфрам, металлотермия, синтез, фазовый и элементный состав, электроискровая обработка.

Введение

Создание материалов со специальными свойствами является одним из приоритетных направлений современного материаловедения. Весьма перспективна в этом плане разработка сплавов на основе интерметаллидов системы NiAl. Интерметаллиды, в том числе никелиды алюминия, занимают промежуточное положение между металлами и керамикой, как по типу химической связи, так и по свойствам. Это определяет их физико-механические свойства: высокую прочность, жаро- и коррозионную стойкость, антифрикционные свойства, относительно низкий удельный вес.

Важнейшую роль в формировании высокого комплекса физико-механических свойств интерметаллидных сплавов играет легирование тугоплавкими металлами. Например, сплавы, в которых часть атомов никеля и алюминия замещается молибденом или вольфрамом обладают повышенным сопротивлением к окислению при 1200°C [1 – 6], 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 получения сплавов на основе интреметаллидов [7 – 9].

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 [10]. Из большого количества технологий, позволяющих получать покрытия на металлах и сплавах, наибольший интерес представляют методы, использующие концентрированные потоки энергии. Одним из таких методов получения покрытий является метод электроискровой обработки [11]. Эта технология основана на полярном массопереносе материала обрабатывающего электрода (анод) на обрабатываемый электрод - деталь (катод). В результате многократных искровых процессов на поверхности деталей формируется покрытие. В качестве наиболее существенных преимуществ данного метода необходимо отметить высокие адгезионные свойства покрытий к основе и возможность получения структуры до наноразмерного диапазона.

Цель настоящей работы – получение никелидов алюминия и их сплавов с молибденом и вольфрамом путем металлотермического восстановления оксидов исходных металлов и нанесение полученных сплавов в качестве покрытий электроискровой обработкой.

Методика и материалы

Исходными веществами служили: оксид никеля NiO чистотой 98,9% мас., оксид молибдена MoO₃ (98,5% мас.), оксид вольфрама WO₃ (98,5% мас.), порошок алюминия (99,5% мас., средний размер частиц 50мкм), остальное Ni, 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 проводили с применением дериватографа «Q – 1500». Электроискровую обработку проводили с использованием серийно производимой установки «КОРОН 11-03».

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.

Режимы для электроискровой обработки подбирали исходя из оптимального сочетания параметров - отсутствие залипания электродов при обработке и максимальное приращение массы (коэффициент массопереноса). Коэффициент массопереноса (K) равен отношению изменения массы катода к изменению массы анода в начале и в конце обработки. Исследование проводилось гравиметрическим методом.

Измерение массы катода и анода проводили через каждую минуту легирования, с помощью аналитических весов «AW 220». Микроструктуру исследовали на полированных шлифах с использованием растрового электронного микроскопа.

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	T ад, К	Q, кДж/моль	ΔG_{400K}° , кДж/моль	Расход алюминия, кг/кг оксида
$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$	3200	968	-944	0,241
$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$	3800	930	-914	0,375
$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$	3900	835	-819	0,233

Оценка температурной зависимости изменения изобарного потенциала ΔG_{400K}° (кДж/моль) реакций алюминотермического восстановления оксидов никеля, молибдена и вольфрама, показывает, что значения величин потенциалов лежат в области благоприятной для образования сплавов этих металлов. Из данных следует, что наиболее устойчив термодинамически оксид вольфрама (табл. 1).

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. 1.

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 $\sim 660^\circ\text{C}$ и протекает по гетерогенному механизму.

Состав исходной шихты для синтеза алюминидов никеля 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.

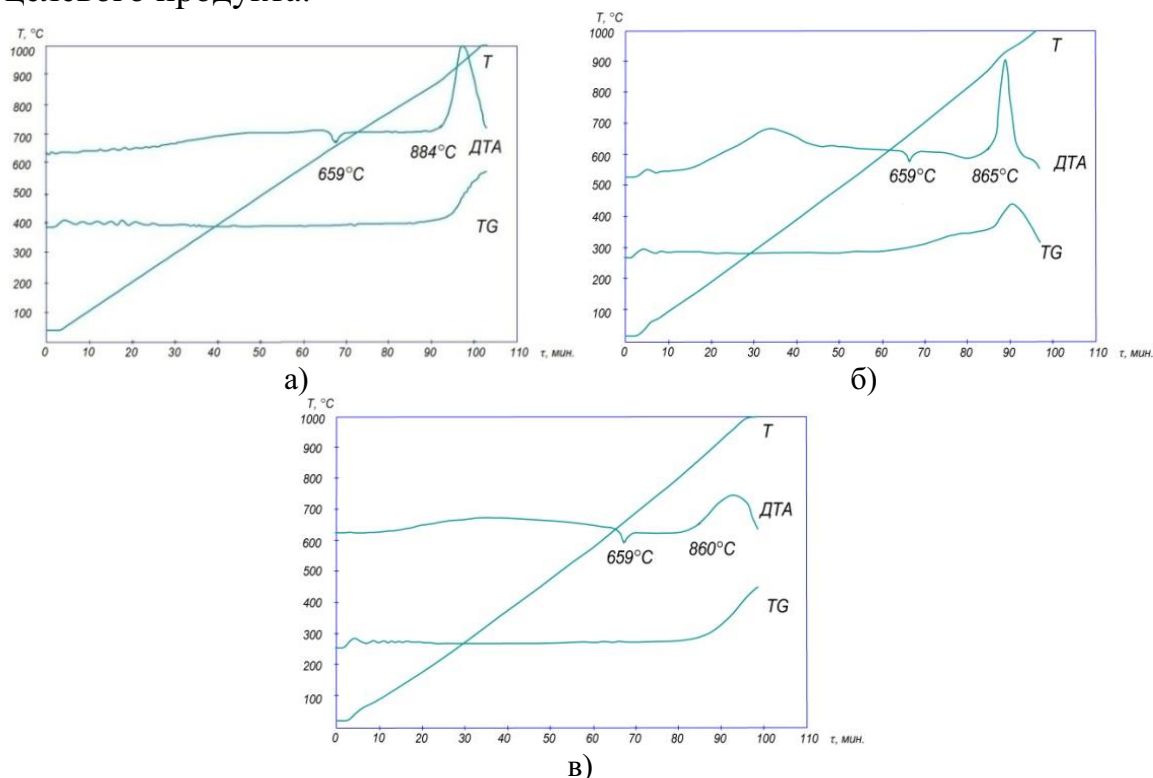


Рис. 1. Термограммы смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием в стехиометрическом соотношении: а – NiO – Al; б – WO₃ – Al, в – MoO₃ – Al

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.

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

Таблица 2

Условия получения, состав и микротвердость алюминидов никеля

№	Содержание элементов в сплаве, % масс.					
	Ni	Al	Mo	W	C	Примеси, Fe
1.	63,4	34,5	-	-	0,50	1,6
2.	71,91	18,12	7,79	-	1,56	0,63
3.	70,22	17,28	-	11,12	0,99	0,39

Микроструктура сплавов никель-алюминия представлена основной фазой интерметаллида, а так же сплавами с включениями Mo и W (рис. 2).

Полученные интерметаллидные сплавы использовали в качестве анодов при получении покрытий на стали 30. Одним из критериев оценки процесса

электроискровой обработки служит масса перенесенного на катод материала анода.

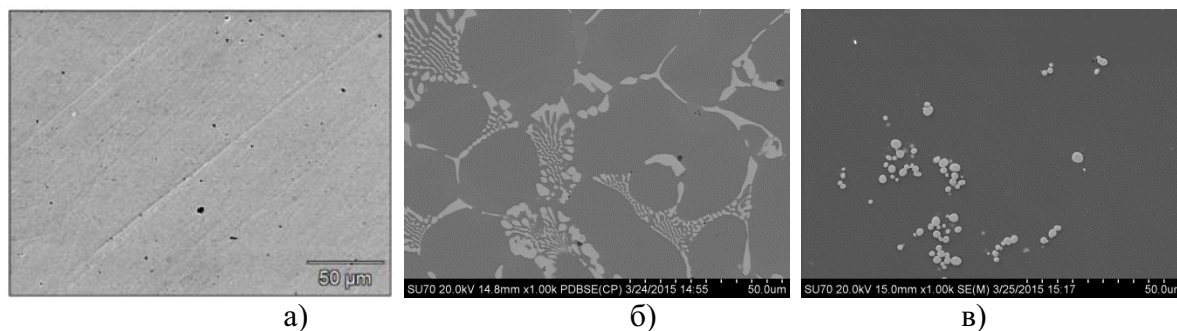


Рис. 2. Микроструктура алюминида никеля: а) NiAl; б) NiAl – Mo; в) NiAl – W

Для определения этого параметра производят электроискровую обработку образцов с одинаковой площадью поверхности до наступления хрупкого разрушения покрытия. Результаты легирования характеризуются максимальным массопереносом, отсутствием заливаний электрода и окислов. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

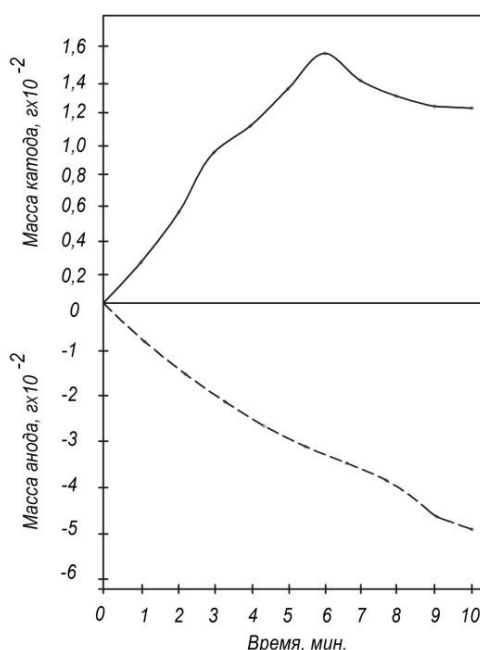


Рис. 3. Кинетика массопереноса NiAl – W на сталь 30 при электроискровой обработке

Микроструктура NiAl – W покрытия представлена на рис. 4.

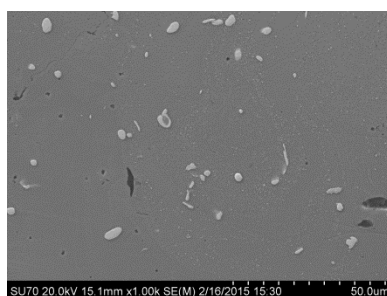


Рис. 4. Микроструктура NiAl – W покрытия

Заключение

Результаты термодинамической оценки и термического анализа алюминотермических систем указывают на высокую вероятность восстановления оксидов металлов в интервале 800 – 1100°С.

Установлен состав исходной шихты, определены основные условия получения сплавов.

Получены алюминиды никеля NiAl легированные молибденом и вольфрамом при алюминотермическом восстановлении оксидов металлов. Полученные легированные интерметаллидные сплавы были использованы для создания покрытий методом электроискровой обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Р. Колобов и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением: монография; под науч. ред. Е.Н. Каблова и Ю.Р. Колобова; Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий Белгородского гос.ун-та. – Москва: МИСиС, 2008 (М.: Тип.ИД МИСиС). – 326с.
2. Поварова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов// Материаловедение. -2007. -№12. -С.20-27.
3. Фаткуллин О.Х., Офицеров А.А. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений // Литейное производство. 1993. № 4. С. 13–14.
4. Uchkov S.S., Film Yu.A., Amosova L.I. Titanium-nikelide Casting Superal-loys// Proc. of the Ninth World Conference on Titanium, 1999, 7-11 June, St-Petersburg, Russia. -P. 1668-1674.
5. И. В. Рафальский, А. В. Арабей. Термодинамический анализ реакций взаимодействия фаз компонентов литейных сплавов, полученных из алюмоматричных композиций. Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, 2011. - С.29 – 32.
6. D. G. Morris, S. Naka, P. Caron (Editors). Intermetallics and Superalloys. EUROMAT 99 – Volume 10. – 2000. p.398.
7. В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко; под.ред. А.Д. Коротаяева. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Сиб.физ.техн.ин-т им. В.Д. Кузнецова при Том.гос.ун-те, НИИ прикл. Математики и механики при Том.гос.ун-те. – Томск. 1989. – 209с.
8. В.Н.Анциферов и др. Новые материалы: Сборник под.науч.ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002 – 736с.
9. YAKOV N. BERDOVSKY. INTERMETALLICS RESEARCH PROGRESS. EDITOR. Nova Science Publishers, Inc. NY. 2008. стр.10.
10. Соколов И.П., Пономарев Н.Л. Введение в металлотрмию: Учеб. пособие / Под. ред. А.М. Чекмарева. – М.: Металлургия, 1990. – 132с.
11. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя при ЭИЛ. Владивосток: Дальнаука, 1985. 323 с.