

На правах рукописи



Шевцова Лилия Ивановна

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПО ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
Порошковых смесей**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Батаев Анатолий Андреевич

Официальные оппоненты: Прибытков Геннадий Андреевич,
доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов

Богданов Артём Игоревич,
кандидат технических наук,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», старший преподаватель кафедры материаловедения и композиционных материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

Защита состоится «24» декабря 2015 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Новосибирского государственного технического университета,
http://www.nstu.ru/science/dissertation_sov/dissertations/view?id=15322

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Тюрин Андрей Геннадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При изготовлении деталей машин и элементов конструкций ответственного назначения к используемым материалам предъявляются высокие требования. Анализ современных направлений развития материаловедения позволяет сделать вывод о том, что одними из наиболее перспективных материалов, применение которых позволит решить ряд проблем в авиа- и ракетостроении и других высокотехнологичных областях техники, являются интерметаллиды на основе никеля и алюминия. Повышенный интерес к интерметаллиду Ni_3Al обусловлен проявлением аномальной зависимости предела текучести от температуры его нагрева. Такое явление имеет особую ценность при изготовлении изделий, предназначенных для работы в условиях повышенных температур. Кроме того, соединение Ni_3Al обладает высокой жаропрочностью, стойкостью к окислению и коррозии, более низкой плотностью и высокой температурой плавления по сравнению с традиционными никелевыми сплавами.

Успешному коммерческому применению изделий из интерметаллида Ni_3Al препятствует ряд особенностей этого материала, в том числе низкие значения пластичности и трещиностойкости при комнатной температуре. Применение стандартных методов получения композиционных материалов, таких как горячее прессование или горячая экструзия, ограничивается большой длительностью процессов. Продолжительное пребывание интерметаллидов в горячем состоянии приводит к росту зерна и, как следствие, к снижению предела текучести материала.

В последние годы повышенный интерес проявляется к получению интерметаллидов и материалов на их основе методом искрового плазменного спекания (*SPS*). Благодаря кратковременности высокотемпературного воздействия на порошковую смесь, оптимальному соотношению режимов нагрева и деформации материала, а также особенностям прохождения электрического тока через образец, технология *SPS* позволяет получать высокопрочные изделия с низкими значениями пористости и остаточных механических напряжений. Используя данную технологию, удаётся сохранить мелкозернистую структуру, что способствует повышению комплекса механических свойств спечённого материала. Тем не менее, существенно повысить пластичность интерметаллидов эта технология не позволяет. Попытки улучшения показателей пластичности спечённых материалов связывают с модифицированием границ спекаемых частиц.

В представленной диссертационной работе была поставлена задача модифицировать структуру алюминид никеля и повысить комплекс механических свойств материала, применяя наиболее рациональные технические решения, предложенные отечественными и зарубежными специалистами. Предполагалось, что в результате использования подходов, основанных на комбинации процессов предварительной механоактивации, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего искрового плазменного спекания, а также модифицирования порошковой смеси никеля и алюминия микродобавками бора, будет получен материал на основе алюминид никеля, обладающий повышенным комплексом прочностных свойств и пластичности. Малый объём

проведенных исследований в данной области указывает на актуальность данной работы, которая имеет фундаментальное и прикладное значение.

Работа выполнена в соответствии с проектной частью государственного задания: «Обоснование и разработка высокопрочных композиционных материалов системы «алюминид никеля – никель», модифицированных бором, с использованием технологии искрового плазменного спекания» (проект № 11.1892.2014/К).

Степень разработанности темы исследования

Никель и сплавы на его основе являются широко используемыми конструкционными материалами в различных отраслях промышленности. В работах отечественных и зарубежных специалистов глубоко изучены структура и механические свойства этих сплавов. Аллюминиды никеля являются перспективными конструкционными материалами для химического машиностроения, авиации и космоса. Проблема повышения пластичности и улучшения обрабатываемости изделий из аллюминид никеля является актуальной и решается с применением различных методов.

В технической литературе описаны результаты исследований, выполненных с применением горячего прессования порошковых смесей и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Работ, основанных на использовании технологии искрового плазменного спекания, существенно меньше. При этом в литературе описаны лишь единичные исследования сплавов на основе аллюминид никеля, в которых были совмещены процессы механической активации порошковых смесей и искрового плазменного спекания. Малый объём проведенных исследований в данной области не позволяет сформулировать завершённый комплекс представлений о наиболее важных структурных превращениях, происходящих при реализации процесса искрового плазменного спекания, а также о свойствах формируемых материалов. Целесообразно проведение дополнительных исследований с использованием методов структурного анализа, а также методов прочностных испытаний компактированных материалов.

Цель диссертационной работы заключается в повышении комплекса механических свойств материалов на основе аллюминид никеля с использованием технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Обоснование режимов искрового плазменного спекания порошков для формирования компактов из интерметаллида Ni_3Al и композиционных материалов состава «аллюминид никеля – никель» с повышенным комплексом механических свойств.

2. Исследование структурных превращений, происходящих на границах между частицами в процессе искрового плазменного спекания порошковых смесей.

3. Обоснование количественного состава порошковых смесей, обеспечивающего максимальный уровень прочностных свойств и пластичности композиционных материалов системы «аллюминид никеля – никель».

4. Анализ влияния предварительной механической активации порошков никеля и алюминия на структуру и механические свойства спечённых образцов.

5. Изучение роли микродобавок бора в изменении показателей пластичности алюминида никеля при компактировании по технологии искрового плазменного спекания.

6. Оценка комплекса механических и триботехнических свойств материалов на основе алюминида никеля, полученных с использованием технологии искрового плазменного спекания.

7. Разработка технологических рекомендаций по формированию компактированных материалов на основе интерметаллида Ni_3Al с использованием процесса искрового плазменного спекания.

Научная новизна

1. На основании результатов структурных исследований и механических испытаний разработан пластичный композиционный материал «алюминид никеля – никель», полученный методом искрового плазменного спекания порошков алюминида никеля марки ПН85Ю15 и никеля. Установлено, что при введении в смесь более 10 % (мас.) никеля в структуре спечённого композиционного материала образуется механическая смесь интерметаллида Ni_3Al (γ' -фаза) в виде упрочняющих частиц размером 0,5...2 мкм кубовидной формы и твёрдого раствора алюминия в никеле (γ -фаза). Экспериментально показано, что наилучшее сочетание показателей прочности и пластичности композита обеспечивает порошковая смесь, содержащая 30 % (мас.) никеля. Прочностные свойства материала, полученного из этой смеси, в два раза превосходят прочность спечённого порошка алюминида никеля.

2. Изучено влияние предварительной подготовки порошковых смесей состава « $Ni + 13,29$ % (мас.) Al », основанной на различных сочетаниях процессов механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на структуру и механические свойства интерметаллида Ni_3Al , синтезированного методом искрового плазменного спекания. Экспериментально установлено, что наиболее рациональный технологический процесс, обеспечивающий формирование мелкозернистой (200...400 нм) структуры с высокой относительной плотностью (97 %) и микротвёрдостью (6100 МПа) интерметаллида, сочетает операции механоактивации исходных порошков и последующего искрового плазменного спекания материала при 1100 °С.

3. Установлено, что с целью улучшения комплекса механических свойств композиционного материала «алюминид никеля – никель» рационально сочетание процессов механической активации порошков, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего искрового плазменного спекания. Композит, сформированный по данной технологии из смеси с соотношением исходных компонентов 7:3, характеризуется высоким уровнем относительной плотности (~ 98 %) и обладает наиболее высоким уровнем прочностных свойств. Значения предела прочности при изгибе (2650 МПа) и растяжении (1200 МПа) материала более чем в 3 раза превышают прочность интерметаллида Ni_3Al , спечённого из исходных реагентов.

4. Доказана благоприятная роль микродобавок бора в формировании структуры и комплекса механических свойств алюминида никеля, полученного методом искрового плазменного спекания механически активированной смеси

порошков никеля и алюминия. В процессе искрового плазменного спекания порошковой смеси состава « $Ni + 13,29 \%$ (мас.) Al » с добавками $0,1 \%$ (мас.) порошка бора получен материал с относительной плотностью $\sim 99 \%$ и пределом прочности при изгибе на уровне 2200 МПа, что в $2,8$ раза больше по сравнению с аналогичным материалом без добавок бора. Модифицирование алюминида никеля бором приводит к пятикратному росту уровня ударной вязкости спекённого алюминида никеля.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. В ходе проведённых исследований изучены особенности формирования интерметаллида Ni_3Al и композиционных материалов состава « $Ni_3Al - Ni$ » в процессе искрового плазменного спекания промышленного порошка алюминида никеля (ПН85Ю15) и механически активированных порошков никеля и алюминия. Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, могут быть полезны при оптимизации составов других материалов, обеспечивающих высокие показатели прочностных свойств.

2. В качестве метода повышения комплекса механических свойств материалов на основе интерметаллида Ni_3Al , получаемых по технологии искрового плазменного спекания, предложена предварительная кратковременная механическая активация порошков никеля и алюминия и модифицирование порошковой смеси никелем (30% (мас.)) или микродобавками бора ($0,1 \%$ (мас.)). Разработанные материалы могут быть использованы при изготовлении деталей машин и элементов конструкций ответственного назначения.

3. На основании результатов исследования структуры и механических свойств полученных материалов обоснованы рекомендации по формированию компактированных материалов на основе интерметаллида Ni_3Al , обладающих повышенным комплексом механических свойств, с использованием технологии искрового плазменного спекания порошков никеля и алюминия.

4. Полученные при выполнении работы данные переданы в ОАО «Авиадвигатель» (г. Пермь) и используются предприятием в виде рекомендаций при обосновании выбора материалов и технологии их обработки при изготовлении перспективной продукции.

5. Результаты экспериментальных и теоретических исследований используются в лекционных курсах «Материаловедение и технологии современных материалов», «Прогрессивные материалы и технологии» и «Технология производства порошковых и композиционных материалов» при реализации учебного процесса на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета.

Личный вклад автора заключается в проведении структурных исследований и механических испытаний материалов, анализе и обобщении экспериментальных данных, сопоставлении результатов проведенных исследований с имеющимися литературными данными, корректировке задач, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту.

Методология и методы исследования

Для реализации технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей никеля и алюминия в диссертационной работе было использовано

современное технологическое оборудование – установка *Spark Plasma Sintering Labox - 1575* (*Sinter Land Inc*, Япония). Исследования выполнены на аналитическом оборудовании, уровень которого соответствует современным отечественным и зарубежным материаловедческим лабораториям. Структуру спечённых образцов изучали с использованием оптического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*, растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащённого энергодисперсионным анализатором *EDX X-ACT* и просвечивающего электронного микроскопа *Tecnai G2 20 TWIN*, оснащённого энергодисперсионным анализатором *EDAX*. Оценку фазового состава полученных материалов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра *ARL X'TRA*. Микротвёрдость спечённых заготовок оценивали на микротвердомере *Wolpert 402 MVD*. Прочностные свойства полученных материалов были определены при проведении испытаний на трёхточечный изгиб и одноосное растяжение с использованием универсальной машины растяжения – сжатия *Instron 3369*. Испытания на ударную вязкость проводили с использованием маятникового копра *CAST 9050*. Триботехнические свойства спечённых интерметаллидов и композиций на их основе оценивали в условиях трения о закреплённые частицы абразива с использованием испытательных установок российского производства.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования структуры и механических свойств компактированных материалов на основе алюминид никеля, полученных по технологии искрового плазменного спекания промышленного порошка алюминид никеля и никеля.

2. Результаты структурных исследований и оценка комплекса механических свойств компактов из интерметаллида Ni_3Al , полученных путём комбинирования процессов механоактивации исходных порошков никеля и алюминия, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего искрового плазменного спекания.

3. Результаты исследования структуры и механических свойств композиционных материалов типа «алюминид никеля – никель», полученных в процессе искрового плазменного спекания механически активированных порошковых смесей.

4. Результаты исследования влияния микродобавок бора на структуру и механические свойства алюминид никеля, сформированного в процессе искрового плазменного спекания порошков никеля и алюминия.

5. Результаты исследований особенностей разрушения полученных материалов в условиях статического нагружения.

Степень достоверности и апробация результатов

Экспериментальные результаты получены на современном аналитическом и испытательном оборудовании, уровень которого соответствует уровню передовых лабораторий в области материаловедения. Исследования, проведенные другими специалистами, подтверждают полученные данные.

Основные результаты и положения работы докладывались на следующих конференциях, семинарах и симпозиумах: на российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неор-

ганических материалов», Москва, 2012, 2013 гг.; на всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», Новосибирск, 2012, 2013 гг.; на XI всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе», Новосибирск, 2013 г.; на XIV всероссийской научно-технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2013 г.; на всероссийской школе–семинаре с международным участием «Новые материалы. Создание, структура, свойства», Томск, 2013 г.; на XIX и XX международной научно-практической конференции «Современная техника и технологии», Томск, 2013, 2014 гг.; на VIII Международном форуме по стратегическим технологиям, Улан-Батор (Монголия), 2013 г.; на IX Международном форуме по стратегическим технологиям, Кокс Базар (Бангладеш), 2014 г.; на XV международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов - молодых учёных, Екатеринбург, 2014 г.; на III международной научно-технической конференции молодых ученых «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, 2014 г.; на V международной научно-практической конференции «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», Юрга, 2014 г.; на I международной научной конференции молодых учёных «Электротехника. Энергетика. Машиностроение», 2014 г.; на I и II международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении», Новосибирск, 2014, 2015 гг.

По результатам исследований опубликовано 28 научных работ, из них 6 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ; 22 – в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций. В автореферате представлены основные публикации (15 работ).

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения и приложений. Работа изложена на 197 страницах основного текста, включая 59 рисунков и 22 таблицы, библиографический список из 193 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

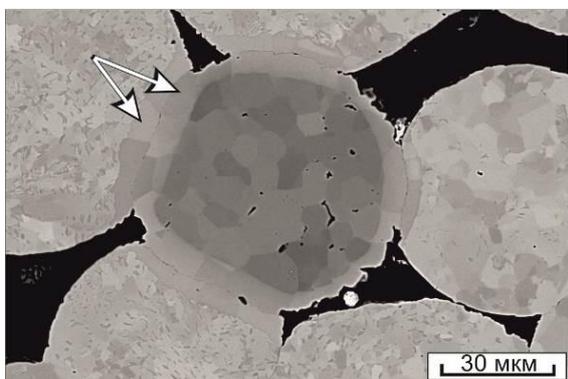
Во введении дана характеристика области исследования и обоснована актуальность темы; сформулированы цель и научная новизна работы; приведены основные положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость полученных результатов; обоснована степень их достоверности.

В первом разделе представлены результаты аналитического обзора отечественных и зарубежных исследований по проблеме получения заготовок из порошковых материалов на основе алюминидов никеля с повышенным комплексом механических свойств. Представлена краткая характеристика алюминидов никеля различного типа и их свойств, подробно проанализированы способы модифицирования соединения Ni_3Al . Особое внимание уделено вопросам формирования материалов на основе алюминидов никеля с использованием технологии искрового плазменного спекания (*SPS*).

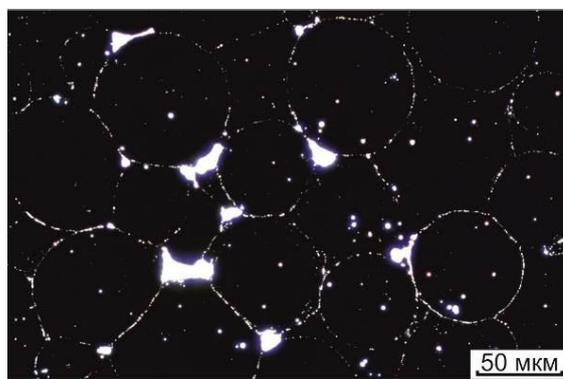
Во втором разделе дана характеристика исследуемых материалов, описаны особенности их предварительной подготовки к искровому плазменному спеканию, а также методы исследования структуры и свойств полученных компактов. В качестве исходных материалов были выбраны порошки интерметал-

лида системы «никель – алюминий» марки ПН85Ю15 (сплав на основе соединения Ni_3Al), карбонильного никеля ПНК УТЗ и алюминия ПА-4. Модифицирующим элементом являлся аморфный бор. Предварительная механическая активация (МА) реакционных смесей и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) полученных механокомпозитов были проведены по режимам, разработанным сотрудниками Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН. Компактирование порошковых смесей методом *SPS* выполняли в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Диапазон режимов спекания был выбран на основании литературных данных и рекомендаций, разработанных сотрудниками отмеченного института.

В третьем разделе представлены результаты, связанные с выбором рациональных режимов *SPS*-процесса при спекании порошка алюминида никеля ПН85Ю15 и формированием композитов состава «ПН85Ю15 – Ni». Температуру спекания порошка ПН85Ю15 варьировали в диапазоне от 1000 до 1150 °С. Значения давления прессования (40 МПа) и времени выдержки (5 минут) во всех сериях экспериментов оставались неизменными. Нагрев образцов проводили со скоростью, равной 100 °С/мин. Методом рентгенофазового анализа установлено, что состав спечённых материалов идентичен друг другу и соответствует состоянию исходного порошка. Основной фазой в исследуемых образцах является соединение Ni_3Al . В то же время в структуре полученных материалов содержится ~ 5 % (мас.) фазы $NiAl$. Результаты металлографических исследований, показали, что для всех материалов характерно присутствие дефектов в виде пор. Максимальная пористость (15 %) зафиксирована в материале, спечённом при 1000 °С (рисунок 1 а).



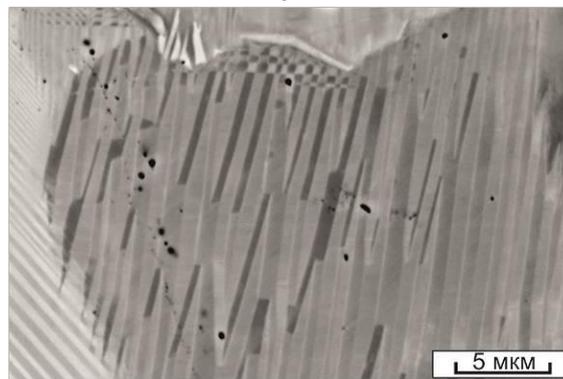
а



б

Рисунок 1 – Структура спечённых при 1000 °С (а) и 1100 °С (б, в) заготовок из порошка ПН85Ю15: а – особенности процессов спекания частиц порошка с различным химическим составом; б – микроскопия в режиме тёмного поля; в – дефекты в структуре материала

Темнопольные изображения материала, полученного *SPS* при 1100 °С, свидетельствуют о том, что протяженность границ контактирующих частиц значительно



в

увеличилась (рисунок 1 б). Это привело к повышению плотности спечённого материала до 92 % от теоретической плотности Ni_3Al ($7,5 \text{ г/см}^3$). Дальнейшее повышение температуры до $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, позволяет увеличить плотность материала до 95 %. При этом спекание сопровождается ростом зёрен, что свидетельствует о нецелесообразности повышения температуры. Структурные особенности, возникающие в результате диффузионных процессов, иллюстрирует рисунок 1 а, на котором представлена частица $NiAl$, окружённая частицами Ni_3Al . На границе между разнородными частицами (на рисунке 1 а указаны стрелками) наблюдается изменение зёрненной структуры, обусловленное развитием диффузионных и рекристаллизационных процессов при спекании. Для некоторых частиц после спекания порошка ПН85Ю15 при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ характерно проявление полосчатого узора (рисунок 1 в). Тонкое строение материала, полученного спеканием при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, представлено на рисунке 2. Наблюдается множество двойников и дефектов упаковки, типичных для структуры $L1_0$ -мартенсита.

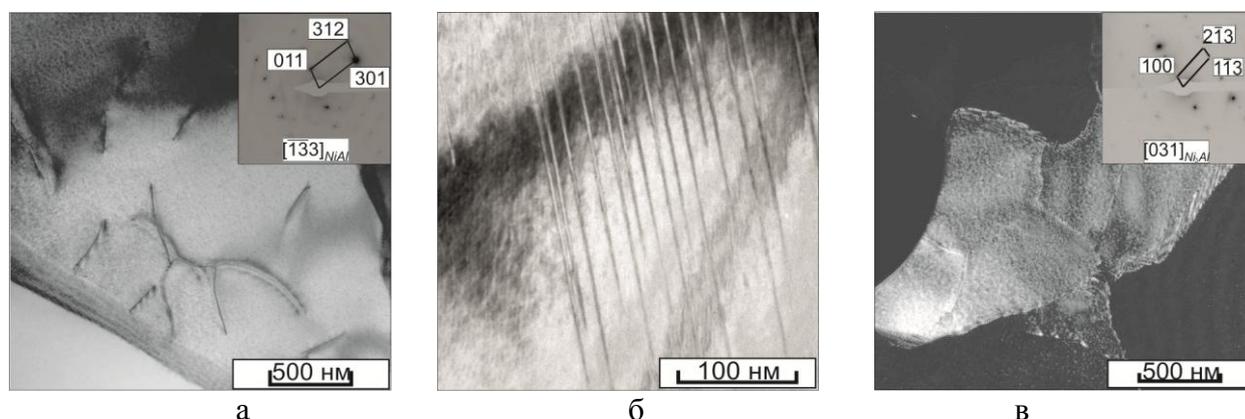
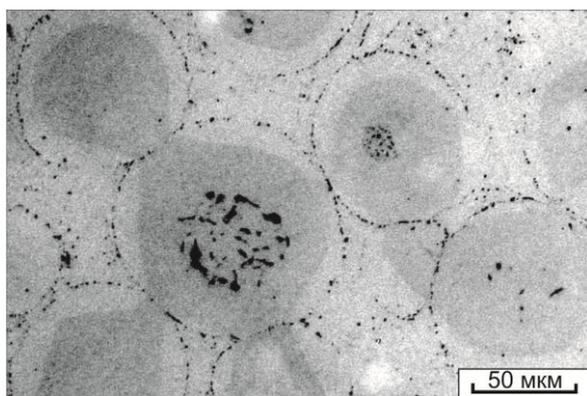


Рисунок 2 – Тонкое строение материала, полученного спеканием (*SPS*) порошка ПН85Ю15 при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Светлопольное изображение зёрен интерметаллида $NiAl$ (а); б – наноразмерные двойники в структуре полученного материала; в – темнопольное изображение зёрен Ni_3Al

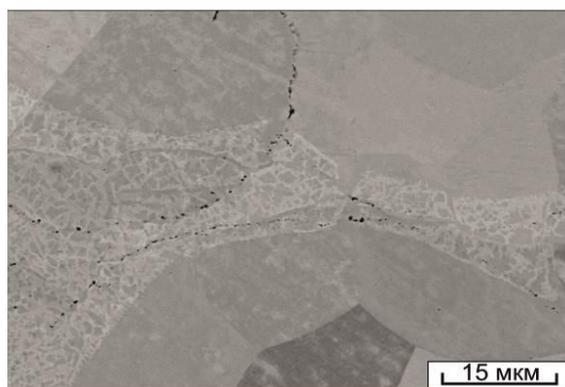
Микротвёрдость спечённых материалов составляет $\sim 4000 \text{ МПа}$. Максимальный уровень предела прочности при изгибе (890 МПа) достигнут в процессе спекания порошка алюминида никеля при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. На основании результатов прочностных испытаний были сделаны выводы о целесообразности спекания порошка ПН85Ю15 при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

С целью улучшения комплекса механических свойств и снижения пористости спечённых материалов в исходную порошковую смесь ПН85Ю15 вводили мелкодисперсные частицы никеля в количестве от 10 до 70 % (мас.). Спекание порошковых смесей осуществляли при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

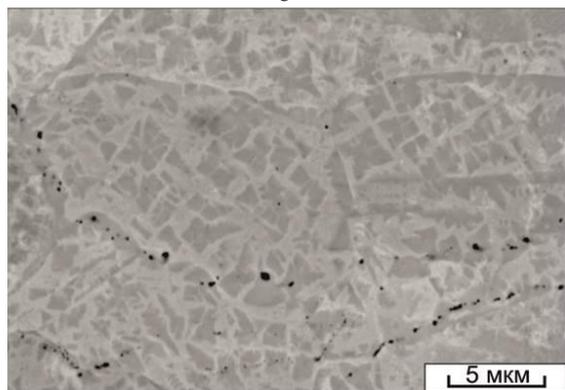
На рентгенограмме материала, полученного при введении в порошковую смесь 10 % (мас.) никеля, зафиксированы лишь рефлексы интерметаллида типа Ni_3Al . При анализе материала, сформированного в результате спекания порошковой смеси (70 % ПН85Ю15 + 30 % Ni), обнаружены фазы, соответствующие интерметаллиду Ni_3Al и никелю. Количественный анализ показал, что в компакте содержится 73 % (мас.) интерметаллида Ni_3Al и 27 % (мас.) Ni . В материалах, полученных спеканием смеси порошков ПН85Ю15 и никеля, пластичный никель заполняет промежутки между частицами алюминида никеля и выполняет функцию матричного материала.



а



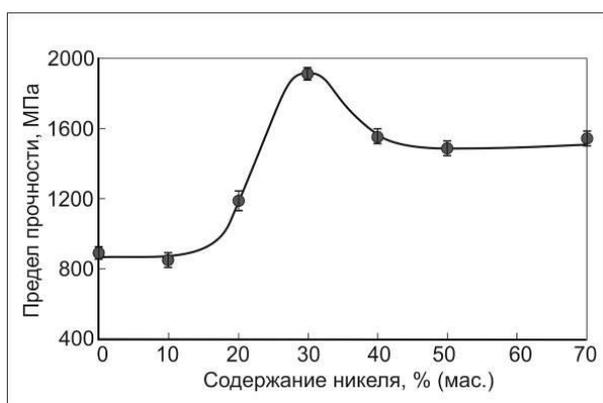
б



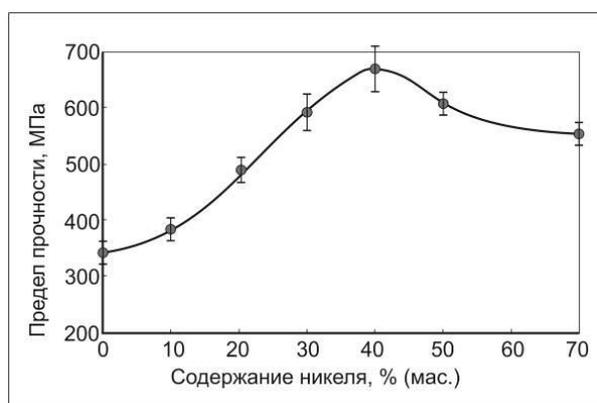
в

Рисунок 3 – Структура спечённых заготовок из порошковых смесей типа «ПН85Ю15 – Ni»: композиционный материал с 20 % (мас.) никеля (а); материал с 30 % никеля (б, в). Съёмка в режиме светлого поля

Приведенные на рисунке 4 изображения свидетельствуют о высоком качестве сопряжения частиц, что положительно отражается на плотности спечённых материалов. Следует отметить, что при спекании порошковой смеси, содержащей более 10 % никеля, в структуре материала между частицами порошка алюминида никеля образуется механическая смесь, состоящая из кристаллов интерметаллида Ni_3Al (γ' -фаза) кубовидной формы размером 0,5 – 2 мкм и твёрдого раствора алюминия в никеле (γ -фаза) (рисунок 3 б, в). Максимальное значение предела прочности при изгибе (1900 МПа) соответствует материалу, в состав которого введено 30 % никеля (рисунок 4). Высокий уровень прочности и вязкости полученного композита определяется его структурой. Согласно фрактографическим исследованиям, для данного материала характерно наличие излома смешанного типа (рисунок 5 а).



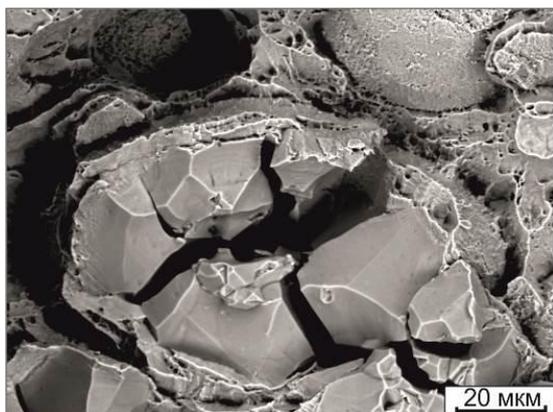
а



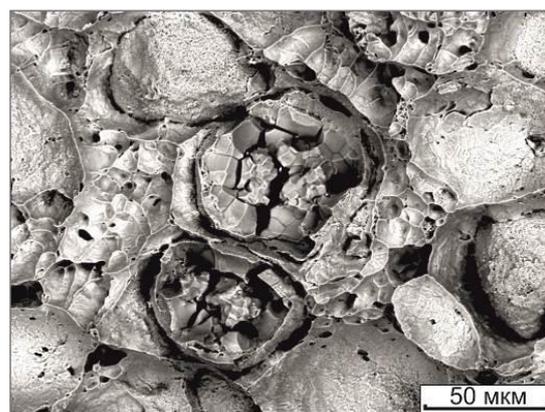
б

Рисунок 4 – Влияние содержания никеля на предел прочности при изгибе (а) и растяжении (б) спечённых композитов «алюминид никеля – никель»

Отклонение содержания никеля от значения 30 % сопровождается снижением прочностных свойств. Предел прочности материалов с содержанием никеля менее 20 % определяется свойствами входящего в них интерметаллида.



а



б

Рисунок 5 – Фрактограммы спечённых образцов после испытаний на трёхточечный изгиб: а – порошковая смесь с 30 % никеля; б – порошковая смесь с 70 % никеля

На фрактограммах таких образцов доминируют признаки хрупкого излома, образующегося при разрушении сферических частиц интерметаллида. Снижение прочностных свойств спечённых материалов при увеличении содержания никеля более 30 % обусловлено ростом доли вязкой составляющей (рисунок 5 б). О благоприятном влиянии добавок никеля на пластичность полученного композита свидетельствует снимок, приведенный на рисунке 6. Аналогичная зависимость влияния количества никеля на предел прочности при изгибе характерна и для испытаний в условиях растяжения (рисунок 4 б). Максимальные значения предела прочности при растяжении 590...635 МПа зафиксированы при испытании образцов с содержанием никеля 30...50 %.

Экспериментально установлено, что ударная вязкость образцов, полученных спеканием порошка ПН85Ю15, составляет ~ 8 Дж/см². Добавление никеля в порошковую смесь, содержащую интерметаллид, приводит к росту ударной вязкости спечённого материала. Максимальный уровень вязкости (67 Дж/см²) зафиксирован при испытании образцов с 70 % никеля. Наибольшей относительной износостойкостью обладает компакт, спечённый из порошка алюминида никеля. Это значение в 2,4 раза превосходит износостойкость эталонного материала (отожжённая сталь 45).

На основании анализа результатов, полученных при определении прочностных свойств спечённых композитов «ПН85Ю15 – Ni», был сделан вывод о том, что наилучшее сочетание показателей прочности и пластичности композита обеспечивает порошковая смесь, содержащая 30 % (мас.) никеля. При испытаниях на изгиб предел прочности такого материала в 2,1 раза превышает прочность спечённого порошка алюминида никеля. Один из вариантов получения композита

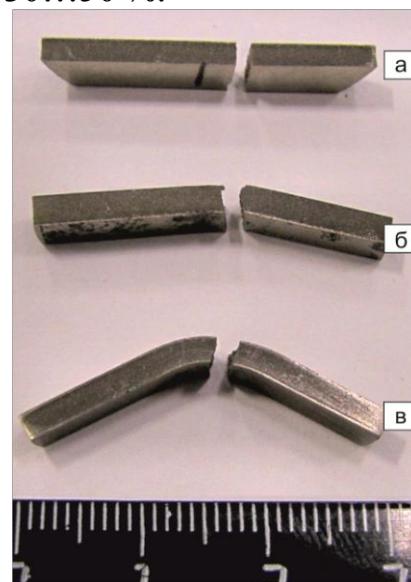


Рисунок 6 – Форма спечённых образцов после испытания на трёхточечный изгиб, полученных из порошка ПН85Ю15 (а); порошковых смесей «ПН85Ю15 – Ni» с соотношением компонентов 8:2 (б) и 7:3 (в)

предусматривал предварительное механическое измельчение порошка ПН85Ю15 в планетарной шаровой мельнице в течение 20 часов до получения частиц размером 1...20 мкм. Измельчённый таким образом порошок смешивали с никелем в пропорции 7:3. Результаты трансмиссионных электронно-микроскопических исследований композита, полученного спеканием порошков измельчённого алюминид никеля и никеля, представлены на рисунке 7.

Проведенные исследования подтвердили, что образованные частицы кубовидной формы представляют собой кристаллы интерметаллида Ni_3Al . Присутствие в объёме материала большого количества частиц подобной формы объясняет высокий уровень прочностных свойств спечённых образцов на основе механизма дисперсионного упрочнения. Предел прочности при изгибе композита «ПН85Ю15 – Ni », содержащего измельчённый порошок ПН85Ю15, достигает 1590 МПа, при растяжении – 1060 МПа. Указанное значение предела прочности при растяжении почти в 3 раза превышает прочность аналогичного по составу композита с неизмельчённым порошком.

В четвёртом разделе представлены результаты исследований структуры и механических свойств материалов на основе интерметаллида Ni_3Al , полученных путём комбинации процессов механоактивации исходных порошков никеля и алюминия, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего *SPS*. В процессе механической активации порошковой смеси, сопровождающейся интенсивной пластической деформацией, происходит измельчение зёрен исходных порошков, повышается концентрация неравновесных дефектов, возрастает уровень внутренних напряжений, образуются механокомпозиты. Для формирования монофазного соединения Ni_3Al из полученных механокомпозитов был использован метод СВС. С целью последующего измельчения частиц и уменьшения размера зерна интерметаллида Ni_3Al (СВС-продукта) была проведена дополнительная двухминутная механическая активация материала. Обработку материалов состава « $Ni + 13,29\% Al$ » проводили с использованием трёх основных технологических маршрутов: № 1 – механоактивация порошковой смеси в течение 3 минут с последующими СВС и *SPS*; № 2 – механоактивация порошковой смеси в течение 3 минут с последующим *SPS*; № 3 – операции, выполненные по маршруту № 1 с дополнительной двухминутной механоактивацией полученного СВС-продукта.

Анализ рентгенограмм образцов, полученных при реализации всех трёх технологических маршрутов, свидетельствует о присутствии в полученных материалах лишь одной фазы – соединения Ni_3Al . В качестве примера на рисунке 8 а приведена рентгенограмма образцов, изготовленных по маршруту № 1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данные режимы спекания способствуют формированию монофазного алюминид никеля с размером зер-

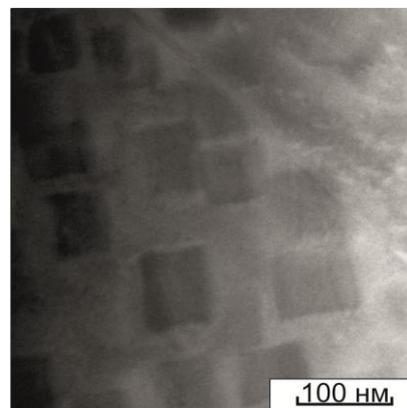


Рисунок 7 – Включения правильной формы в материале, полученном спеканием измельчённого порошка ПН85Ю15 и никеля (7:3)

на равным 200...400 нм (рисунок 8 б). Следует отметить, что спечённые образцы наследуют исходную структуру механокомпозитов. Плотность синтезированного материала (97 %) близка к теоретической.

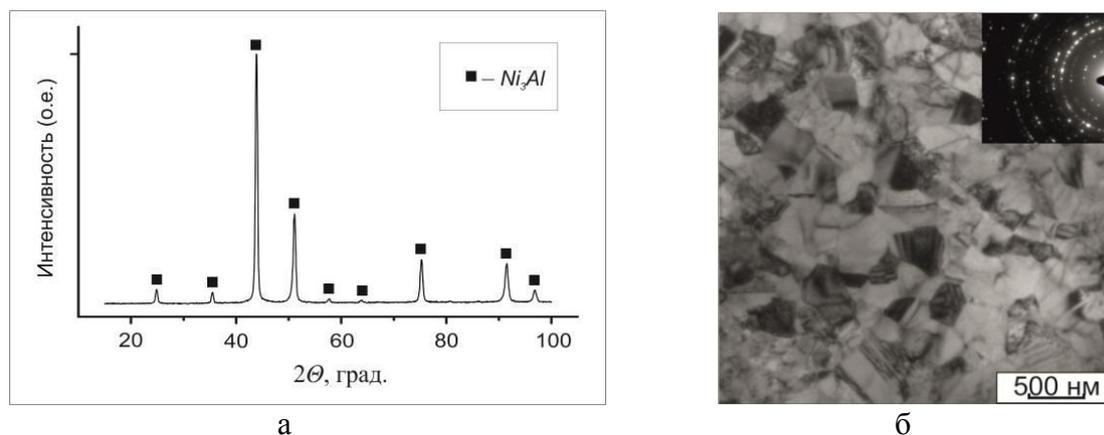


Рисунок 8 – Рентгенограмма (а) и тонкая структура (б) материала, полученного по маршруту № 1

Микротвёрдость материалов, полученных по всем трём маршрутам, находится в диапазоне от 6100...6300 МПа. Эти данные значительно превосходят значения, характерные для алюминида никеля, полученного методами литья, горячей экструзии и прессования (2900 – 3600 МПа). Отмеченный факт связан, вероятно, с малым размером зерна алюминида никеля. Значения предела прочности образцов при изгибе составляют ~ 800 МПа. Максимальный уровень предела прочности при растяжении (400 МПа) наблюдается на образцах, полученных по маршруту № 2 (механоактивация порошков с последующим *SPS*). Этот технологический маршрут, сочетающий стадии химического взаимодействия исходных реагентов и их спекания, является наиболее рациональным.

Для повышения пластичности компакта из интерметаллида Ni_3Al был использован подход, основанный на введении в механически активированную порошковую смесь « $Ni + 13,29\% Al$ » малых количеств бора (0,1 и 0,2 % (мас.)) и проведении последующего *SPS*. Структура компактов с добавками бора, зафиксированная с использованием растрового электронного и металлографического микроскопов, существенно не отличается от структуры такого же материала, но без добавок бора. Материал, полученный спеканием порошковой смеси с добавками 0,1 % бора, обладает наибольшей относительной плотностью (98,8 %) и наиболее высокими показателями прочностных свойств. Предел прочности при изгибе (2200 МПа) образца в 2,8 раза больше предела прочности спечённого алюминида никеля без добавок бора. В условиях растяжения рост предела прочности (970 МПа) достигает 240 %.

Анализ фрактограмм образцов, полученных при комбинации процессов механической активации, СВС и последующего *SPS*, свидетельствуют о хрупком разрушении материалов. Введение в порошковую смесь исходных реагентов 0,1 % бора сопровождается изменением характера разрушения спечённых заготовок. На изломе появляются типичные для вязкого разрушения ямки (рисунок 9 а). Зон с участками хрупкого разрушения становится значительно меньше. Ударная вязкость интерметаллида Ni_3Al , полученного в результате *SPS*-спекания механически активированной порошковой смеси никеля и алюминия,

составляет $5,3 \text{ Дж/см}^2$. При введении в порошковую смесь никеля и алюминия 0,1 % бора уровень ударной вязкости готового материала повышается в 5 раз, что обусловлено ростом пластичности материала.

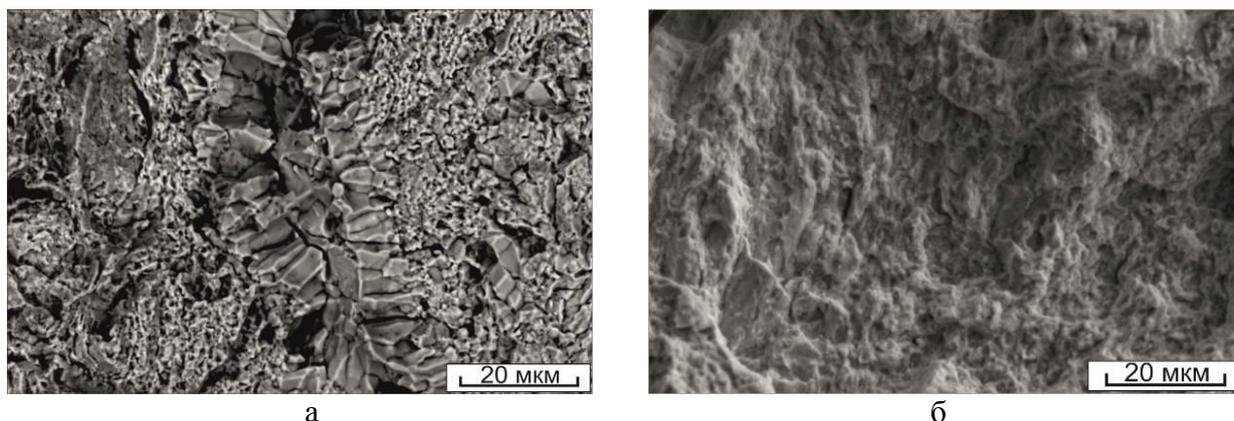


Рисунок 9 – Фрактограммы образцов, полученных *SPS*-спеканием механоактивированных порошковых смесей состава: а – « $Ni + 13,29 \text{ \% } Al$ » с добавкой 0,1 % (мас.) бора; б – «70 % Ni_3Al (СВС-продукт) – 30 % Ni »

В работе особое внимание уделялось изучению композитов системы «алюминид никеля – никель», полученных *SPS*-методом из механически активированных порошковых смесей. Для спекания были подготовлены смеси (с соотношением компонентов 7:3) следующих составов: смесь порошков никеля и алюминия, обеспечивающая образование композита « $Ni_3Al - Ni$ »; смесь « Ni_3Al (СВС-продукт) – Ni » и смесь «ПН85Ю15 – Ni ». Наибольшее значение относительной плотности (98,2 %) достигнуто при спекании порошковой смеси « Ni_3Al (СВС-продукт) – Ni ». Как было отмечено ранее, никель позволяет заполнить поры, образующиеся при контакте интерметаллидных частиц, что способствует повышению плотности спекённого материала. Предварительная деформация порошков в шаровых мельницах усиливает этот эффект. Спекание данной смеси приводит к формированию композита « $Ni_3Al - Ni$ » с наиболее высоким комплексом механических свойств. Предел прочности при изгибе такого материала составляет 2650 МПа, при растяжении – 1200 МПа, уровень ударной вязкости – $21,4 \text{ Дж/см}^2$. Чашечный вид излома, свидетельствующий о псевдовязком разрушении полученного материала, представлен на рисунке 9 б.

В пятом разделе диссертации приведены рекомендации по оптимизации технологии получения компактов из материалов на основе Ni_3Al с повышенным комплексом. На рисунке 10 представлены результаты прочностных испытаний экспериментальных образцов всех видов в сравнении с литературными данными. Проведённый анализ свидетельствует о том, что прочностные свойства синтезированных в диссертационной работе компактов превосходят показатели прочностных свойств материалов на основе интерметаллида Ni_3Al , полученных методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания, полученных другими исследователями. Разработанные с применением технологии искрового плазменного спекания материалы на основе алюминида никеля могут быть использованы в качестве конструкционных материалов при изготовлении деталей и конструкций в авиа- и ракетостроении, а также в химической, нефтяной промышленности и энергетике. В данном разделе отражено исполь-

зование результатов диссертационной работы в учебном процессе и в ОАО «Авиадвигатель» (г. Пермь) при решении актуальных задач, связанных с выбором материалов и технологии их обработки.

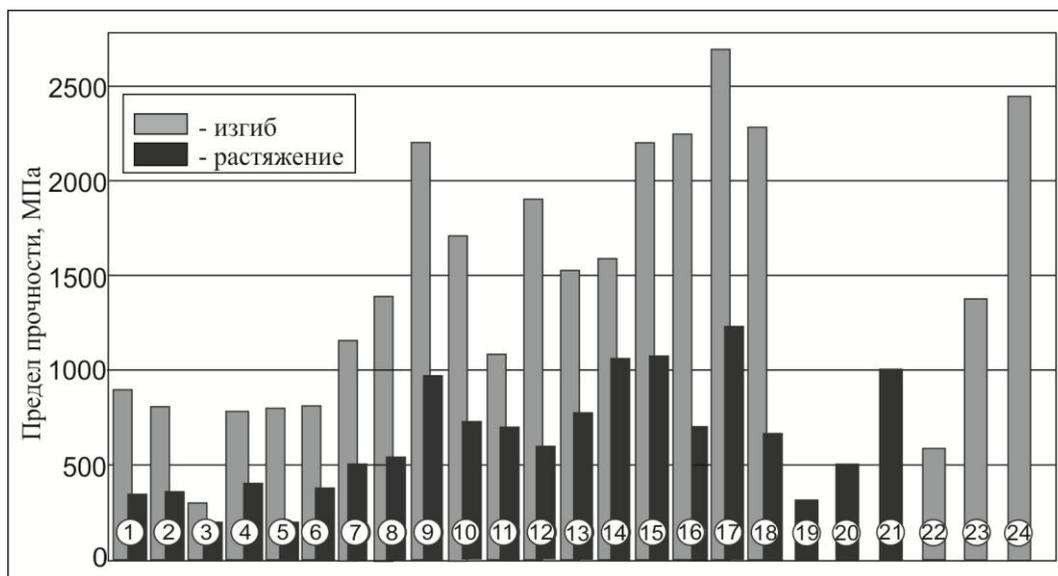


Рисунок 10 - Результаты прочностных испытаний экспериментальных образцов, полученных методом SPS (1 – 18) в сравнении с литературными данными (19 – 24).

1 – ПН85Ю15 (1100 °C); 2 – ПН85Ю15 (1150 °C); 3 – «Ni+13,29 % Al»; 4 – Ni₃Al (СВС-продукт); 5 – «Ni+13,29 % Al» (МА); 6 – ПН85Ю15+Ni (9-1); 7 – «нано-Ni+13,29 % нано-Al» (МА); 8 – «Ni+13,29 % Al» + 0,1 % B; 9 – «Ni+13,29 % Al» + 0,1 % B (МА); 10 – «Ni+13,29 % Al»+0,2 % B (МА); 11 – ПН85Ю15+Ni(7-3)+0,05 % B; 12 – ПН85Ю15+Ni (7-3); 13 – ПН85Ю15+«Ni+нано- Ni» (7-3); 14 – ПН85Ю15 (измельчённый)+ Ni (7-3); 15 – ПН85Ю15+Ni (7-3) (МА); 16 – Ni₃Al (СВС-продукт)+Ni (8-2); 17 – Ni₃Al (СВС-продукт)+Ni (7-3); 18 – «Ni+13,29 % Al» + Ni (7-3); 19 – Ni₃Al (ГП); 20 – «Ni₃Al-Ni» (слоистый, SPS); 21 – «Ni₃Al+0,3% B» (ГП); 22 – Ni₃Al (ГП); 23 – «Ni₃Al+0,1 % B» (ГП); 24 – «Ni₃Al+3 % Al₂O₃» (SPS)

Заключение

1. Искровое плазменное спекание (SPS) является эффективным методом компактирования порошков, позволяющим минимизировать пористость, контролировать структуру и свойства получаемых материалов. При использовании рациональных подходов, основанных на введении в алюминид никеля пластифицирующих компонентов, предварительной механоактивации прессуемых материалов и модифицировании их добавками бора, технология SPS обеспечивает получение заготовок с высоким комплексом прочностных свойств и показателей пластичности. Разработанные с применением технологии искрового плазменного спекания материалы на основе алюминида никеля обладают низким удельным весом и повышенным комплексом механических свойств, что позволяет рекомендовать их для применения в качестве конструкционных материалов при изготовлении деталей ответственного назначения в авиа- и ракетостроении, а также в химической, нефтяной промышленности и энергетике.

2. В результате искрового плазменного спекания промышленного порошка алюминида никеля марки ПН85Ю15 формируется материал, содержащий 95 % (мас.) интерметаллида Ni₃Al и 5 % (мас.) NiAl. Спекание сферических частиц порошка ПН85Ю15 при 1000...1150 °C позволяет получать материалы с относительной плотностью 85...95 %, уровень микротвёрдости которых составляет

~ 4100 МПа. Наибольший уровень предела прочности при изгибе (890 МПа) зафиксирован при испытаниях образцов, полученных в процессе спекания порошка алюминида никеля при температуре 1100 °С. Фактором, объясняющим низкий уровень предела прочности при растяжении полученных материалов и хрупкий характер разрушения образцов в процессе их деформации, является наличие дефектов в виде микропор на границах сопряжения частиц.

3. Введение никеля в порошок ПН85Ю15 является эффективным техническим решением, позволяющим в значительной степени повысить пластичность материала. При введении в смесь более 10 % (мас.) никеля в структуре спечённого композита образуется механическая смесь интерметаллида Ni_3Al (γ' -фаза) в виде частиц размером 0,5 – 2 мкм кубовидной формы и твёрдого раствора алюминия в никеле (γ -фаза). Наилучшее сочетание прочностных свойств и пластичности композита состава «ПН85Ю15 – Ni» обеспечивает порошковая смесь, содержащая 30 % (мас.) никеля. Показатели прочности при изгибе (1900 МПа) и растяжении (670 МПа) материала, полученного из этой смеси, в два раза превосходят показатели прочностных свойств спечённого порошка алюминида никеля (ПН85Ю15). Структурным фактором, обеспечивающим пластичность данного композита, является наличие прослоек никеля между частицами интерметаллида.

4. Размер, форма и характер упрочнённого состояния частиц порошка ПН85Ю15 оказывают значительное влияние на комплекс свойств материала, полученного в процессе SPS-спекания. Предварительное измельчение порошка ПН85Ю15 в планетарной шаровой мельнице в течение 20 часов способствует повышению относительной плотности спечённого композита «70 % ПН85Ю15 – 30 % Ni» до ~ 96 %, а также обеспечивает высокие значения его предела прочности при изгибе (1590 МПа) и растяжении (1060 МПа). Экспериментально зафиксированное значение предела прочности при растяжении почти в 3 раза превышает уровень предела прочности механически не измельчённого порошка ПН85Ю15 без добавления никеля, спечённого в одинаковых условиях.

5. Установлено, что структурными факторами, в значительной степени определяющими комплекс механических свойств компактированных материалов на основе алюминида никеля, являются пористость материала и размер зёрен. С учётом результатов проведённых исследований разработаны технологические маршруты, основанные на сочетании процессов механоактивации порошковых смесей состава «Ni + 13,29 % Al» и последующего искрового плазменного спекания, а также искрового плазменного спекания продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из механоактивированных смесей. Использование данных технологических процессов приводит к формированию в спечённых образцах монофазного интерметаллида (соединения Ni_3Al), характеризующегося мелкозернистой структурой (200...400 нм) и высокой относительной плотностью (97 %).

6. В качестве наиболее рационального предложен технологический маршрут, основанный на механоактивации исходных порошков никеля и алюминия и последующего искрового плазменного спекания. При его реализации совмещаются стадии химического взаимодействия реагентов и их спекания. При

использовании данного технологического процесса зафиксированы наиболее высокие значения предела прочности при растяжении спечённых образцов из интерметаллида Ni_3Al . Образование однородной мелкозернистой структуры является основной причиной повышения комплекса механических свойств компакта из алюминида Ni_3Al по сравнению с аналогичными материалами, полученными традиционными методами литья и порошковой металлургии. Микротвёрдость материалов, сформированных при спекании механоактивированных порошков, находится в диапазоне 6100...6300 МПа, что почти в 2 раза выше значений, характерных для интерметаллида Ni_3Al после литья, горячей экструзии и прессования (2900...3600 МПа).

7. Введение в механически активированную смесь состава « $Ni + 13,29\%$ (мас.) Al » порошка бора в количестве 0,1 % (мас.) приводит к повышению относительной плотности компактированного материала до ~ 99 % и способствует улучшению комплекса его механических свойств. В результате SPS-спекания такой порошковой смеси получены образцы с пределом прочности при изгибе на уровне 2200 МПа, что в 2,8 раза больше по сравнению с аналогичным материалом без добавок бора. Рост предела прочности при растяжении, обусловленный модифицированием порошковой смеси бором, составляет 2,4 раза. Уровень ударной вязкости спечённого алюминида никеля с добавкой бора возрастает в 5 раз.

8. Максимальные показатели прочностных свойств композиционного материала «алюминид никеля – никель», полученного из порошковой смеси с соотношением исходных компонентов 7:3, достигнуты при спекании механически активированной порошковой смеси никеля и интерметаллида Ni_3Al , сформированного по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Полученные таким способом образцы характеризуются высоким уровнем относительной плотности (~ 98 %), предела прочности при изгибе (2650 МПа) и растяжении (1200 МПа). Прочностные свойства изготовленного таким образом композиционного материала более чем в 3 раза превышают прочность интерметаллида Ni_3Al , сформированного в процессе спекания порошковых реагентов. Тонкие прослойки никеля обеспечивают качественное соединение высокопрочных частиц в спечённом композите и способствуют устранению признаков хрупкого разрушения материала при его деформации.

9. Полученные при выполнении работы данные используются открытым акционерным обществом «Авиадвигатель» (г. Пермь) при решении актуальных задач, связанных с выбором материалов и технологии их обработки.

10. Результаты экспериментальных исследований, выполненных в диссертационной работе, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах, а также при проведении лабораторных работ по дисциплинам «Материаловедение и технологии современных материалов», «Прогрессивные материалы и технологии» и «Технология производства порошковых и композиционных материалов») на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета.

Список основных работ опубликованных автором по теме диссертации:

В изданиях, рекомендованных ВАК

1. Влияние температуры нагрева на структуру и механические свойства материала, полученного искровым плазменным спеканием порошка ПН85Ю15 [Текст] / Л. И. Шевцова, И. А. Батаев, В. И. Мали, А. Г. Анисимов, Д. В. Лазуренко, Т. С. Самейщева // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2013. – № 4 (61). – С. 35–42.

2. Шевцова, Л. И. Структура и механические свойства интерметаллида Ni_3Al , полученного по технологии искрового плазменного спекания механически активированной порошковой смеси «Ni – Al» [Текст] / Л. И. Шевцова // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2014. – № 3 (64). – С. 21–27.

3. *Spark plasma sintering of mechanically activated Ni and Al powders [Text] / L. I. Shevtsova, M. A. Korchagin, A. Thömmes, V. I. Mali, A. G. Anisimov, S. Yu. Nagavkin // Advanced Materials Research.* – 2014. – Vol. 1040. – P. 772–777.

4. *Structure and properties of multilayered composite materials «nickel – ni-ckel aluminide» obtained using SPS method [Text] / T. S. Sameyshcheva, V. I. Mali, A. G. Anisimov, M. A. Korchagin, L. I. Shevtsova, S. I. Bysyina // Advanced Materials Research.* – 2014. – Vol. 1040. – P. 161–165.

5. *The structural particularities of multilayered metal-intermetallic compo-sites fabricated by the spark plasma sintering technology [Text] / D. V. Lazurenko, V. I. Mali, A.G. Anisimov, P. S. Yartsev, D. I. Lagereva, L. I. Shevtsova // Advanced Materials Research.* – 2014. – Vol. 1040. – P. 800–804.

6. *Shevtsova, L. I. Spark plasma sintering of mechanically activated Ni and Al nanopowders [Text] / L. I. Shevtsova, T. S. Sameyshcheva, D. D. Munkueva // Applied Mechanics and Materials.* – 2014. – Vol. 682. – P. 188–191.

В прочих изданиях

7. Формирование многослойных композитов с интерметаллидными прослойками по технологии сварки взрывом с последующим SPS спеканием [Текст] / М. А. Есиков, Д. В. Павлюкова, В. И. Мали, П. С. Ярцев, Т. С. Самейщева, Л. И. Шевцова // *Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение : труды IV Международной науч.-практ. конф. и специализированной выставки, Москва, 1–3 ноября 2012 г.* – Москва, 2012. – С. 81–82.

8. Шевцова, Л. И. Структура и свойства интерметаллидов на основе никеля и алюминия, полученных методом искрового плазменного спекания [Текст] / Л. И. Шевцова, Т. С. Самейщева // *Современные техника и технологии: труды XIX международной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых, Томск, 15–19 апр. 2013 г.* – Томск : Изд-во ТПУ, 2013. – Т. 2. – С. 191–192.

9. *Structure and properties of composite materials «aluminum – nickel aluminide» produced by the SPS method [Text] / L. I. Shevtsova, V. I. Mali, A. A. Bataev, I. A. Bataev, D. S. Terent'ev, V. S. Lozhkin // The 8th International*

Forum on Strategic Technology (IFOST 2013), Mongolia, Ulanbaatar, 28 June – 1 July 2013. – Mongolia : MUST, 2013. – Vol. 1. – P. 187–189.

10. Шевцова, Л. И. Получение композиционных материалов «алюминид никеля – алюминид никеля» SPS-методом [Текст] / Л. И. Шевцова // Новые материалы. Создание, структура, свойства: труды XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием, Томск, 9–13 сентября 2013 г. – Томск, 2013. – С. 140–143.

11. Шевцова, Л. И. Получение композиционных материалов «алюминид никеля – никель» методом искрового плазменного спекания [Текст] / Л. И. Шевцова, А. Г. Анисимов, Т. С. Самейщева // Современная техника и технологии: труды XX международной науч.-практ. конф. студентов и молодых учёных, Томск, 14–18 апр. 2014 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 2. – С. 322–323.

12. Шевцова, Л. И. Структура и механические свойства материалов, полученных по технологии электроискрового плазменного спекания механически активированной смеси нанопорошков никеля и алюминия [Текст] / Л. И. Шевцова, Т. С. Самейщева, Д. Д. Мункуева // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сб. тр. 5 междунар. науч.-практ. конф., Юрга, 22–23 мая 2014 г. – Юрга, 2014. – Т. 1. – С. 435–438.

13. *Shevtsova, L. Formation of sintered «PN85Yu15–Ni» powder composites by using the SPS method [Text] / L. Shevtsova, A. Anisimov, S. Nagavkin // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 698. – P. 299–304.*

14. Шевцова, Л. И. Формирование порошковых композитов «алюминид никеля – никель» с использованием технологии искрового плазменного спекания [Текст] / Л. И. Шевцова, Д. С. Терентьев, С. Ю. Нагавкин // Электротехника. Энергетика. Машиностроение (ЭЭМ–2014): сб. науч. тр. 1 междунар. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 2–6 дек. 2014 г. – Новосибирск, 2014. – Ч. 3. – С. 353–355.

15. *Effect of initial components particle size distribution on structure and properties of composite material “PN85YU15–Ni” produced by spark plasma sintering [Text] // L. I. Shevtsova, T. S. Sameyshcheva, D. S. Terentyev, Yu. N. Malyutina, A. Yu. Larichkin, V. N. Malikov // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 788. – P. 151–156.*

Отпечатано в типографии Новосибирского
государственного технического университета
630073, г.Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Тел./факс (383) 346-08-57

Формат 60 x 84/16. Объем 1.25 п.л. Тираж 100 экз.
Заказ 1461. Подписано в печать 22.10.2015 г.