

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ SPS

Л.И. Шевцова¹, И.С. Иванчик^{1,2}, Д.С. Волков¹, Д.А. Немолочнов¹, С.Н. Иванчик²

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия,

²Сибирский государственный университет водного транспорта, г. Новосибирск, Россия

Представлены результаты исследования влияния циркония на микроструктуру и механические свойства поликристаллического интерметаллического соединения Ni_3Al , полученного методом электроискрового плазменного спекания порошковой смеси. Для изготовления образцов для спекания использовались смеси на основе порошков никеля, алюминия и циркония. Были подготовлены три состава с варьирующейся концентрацией циркония (0, 1; 1 и 5 масс.%). В ходе металлографических исследований была установлена преимущественная однородность структуры спеченного материала. Установлено, что относительная плотность спеченных материалов всех трех составов составляет 97 %. Анализ результатов прочностных испытаний спеченных материалов свидетельствует о положительном влиянии циркония на предел прочности при изгибе алюминида никеля, при концентрации циркония в сплаве равной 1 масс.%.

Ключевые слова: интерметаллид, электроискровое плазменное спекание, механические свойства, алюминид никеля, легирование, цирконий.

Введение

Интерметаллическое соединение Ni_3Al , имеющее упорядоченную кристаллическую структуру $L1_2$, представляет собой перспективный высокотемпературный конструкционный материал, обладающий повышенным комплексом физико-механических свойств, таких как: жаропрочность, жаростойкость, аномальная температурная зависимость предела текучести, достаточно высокая температура плавления (1385 °С), сравнительно невысокая плотность (7,5 г/см³) и т. д. В то же время, для поликристаллического соединения Ni_3Al свойственно малое сопротивление ползучести при повышенных температурах и нулевая пластичность при комнатной температуре. Вышеперечисленные недостатки существенно ограничивают применение Ni_3Al как отдельного самостоятельного конструкционного материала [1–6].

Известно, что введение небольшого количества бора в состав поликристаллического соединения Ni_3Al с высокой концентрацией никеля в значительной степени увеличивает пластичность в условиях окружающей среды. Тем не менее, легированные бором сплавы на основе Ni_3Al имеют тенденцию к горячеломкости (т. е. к понижению пластичности в температурном диапазоне 500–850 °С) [1, 7–11].

Анализ результатов научных исследований показал, что цирконий может улучшить как пластичность, так и сопротивление ползучести поликристаллического интерметаллида Ni_3Al , без добавления бора [11–14]. В работе [11] авторы установили, что для бинарного соединения Ni_3Al характерным является наличие слабой границы зерен. На основе данных, полученных при проведении механических испытаний, исследователями был сделан вывод о том, что повышение свойств алюминида никеля за счет легирования цирконием базируется на следующих этапах: укрепление границ зерен, формирование ловушек водорода, а также увеличение связи и прочности между атомами.

В работе [12] на основе полученных данных о результатах механических испытаний определено, что предел текучести при комнатной температуре Ni_3Al повышается при увеличении количества Zr до 0,7 (ат.) %, а при дальнейшем увеличении содержания циркония до 1,2 (ат.) % влияние на пластичность сплава Ni_3Al снижается. Характер излома изменяется с преимущественно

Новые конструкционные материалы

интеркристаллитного на смешанный (транскристаллитный и интеркристаллитный). Эти результаты показывают, что основная роль циркония может заключаться в повышении когезии на границах зерен.

С целью формирования материалов с особыми свойствами в последние десятилетия применяют современный способ спекания под давлением – электроискровое плазменное спекание (SPS). Принцип метода электроискрового плазменного спекания заключается в кратковременном нагреве порошкового материала с высокой скоростью (до 2500 °С/мин). Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания и ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать материалы, в том числе интерметаллиды, с плотностями, близкими к теоретическому значению, и размеру зерен, близкому к размеру зерен частиц исходного порошка. Этому способствует сокращение длительности самого процесса спекания, а также возможность точного контроля и управления параметрами спекания: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева, давлением и т. д. [3, 9, 10, 15–20].

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов были использованы порошки никеля, алюминия и циркония. Для спекания были подготовлены смеси следующих составов: «Ni₃Al + 0,1 масс. % Zr»; «Ni₃Al + 1 масс. % Zr» и «Ni₃Al + 5 масс. % Zr». Смеси предварительно подвергались трехминутной механической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центробежным ускорением шаров равным 400 м/с² (40 g). Диаметр мелющих шаров составлял 8 мм, масса шаров в каждом барабане была равной 200 г. Формирование монофазного соединения Ni₃Al осуществляли в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Электроискровое плазменное спекание полученных механокомпозигов проводилось на установке Labox-1575 (Япония). Исходную порошковую смесь засыпали в токопроводящую пресс-форму с внутренним диаметром 30 мм. Максимальная температура нагрева порошка, время выдержки, давление прессования и скорость нагрева были постоянными и составляли 1100 °С, 5 мин, 40 МПа и 100 °С/мин соответственно. Обоснование выбора режимов спекания представлено в работах [9, 10].

Для проведения металлографических исследований образцы были предварительно подготовлены по стандартной технологии. Заготовки вырезались на электроэрозионном станке Sodick AG400L. Операции шлифования исследуемой поверхности выполнялись с использованием абразивной бумаги и дальнейшего полирования. Для проведения металлографических исследований был использован оптический микроскоп Axio Observer Alm с объективами в диапазоне ×25...1500. Съемка изображений осуществлялась камерой AxioCamMRc5.

ДюрOMETрические испытания образцов проводили по методу Виккерса на полуавтоматическом микротвердомере Wolpert Group 402MVD с алмазной пирамидой (136° при вершине) в качестве индентора. На один образец наносилось не менее 15 отпечатков для определения среднего значения микротвердости.

Испытания на трехточечный изгиб проводили на установке Instron 3369. Для проведения испытания использовали образцы размерами 3×4×30 мм³, которые были вырезаны на установке электроэрозионной резки SodickAG400L. Механические испытания были проведены при комнатной температуре, скорость перемещения траверсы составляла 0,5 мм/мин. Для проведения фрактографических исследований образцов после испытаний на трехточечный изгиб использовали растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50 в диапазоне увеличения ×50...30 000.

Результаты исследований

По снимкам, полученным в результате металлографических исследований в режиме светлого поля, можно судить о том, что структура материалов на основе алюминидов никеля, полученных по технологии электроискрового плазменного спекания с добавлением циркония, преимущественно однородна как в продольном, так и в поперечном сечении (рис. 1).

Установлено, что относительная плотность спеченных материалов всех трех составов составляет 97 %. Оставшееся пространство представлено незначительным количеством пор. Предполагается, что повышенное значение относительной плотности будет способствовать формиро-

ванию материалов с повышенным комплексом прочностных свойств. Результаты дюрOMETрических испытаний материалов, полученных SPS-спеканием с различным содержанием циркония, отражены в таблице.

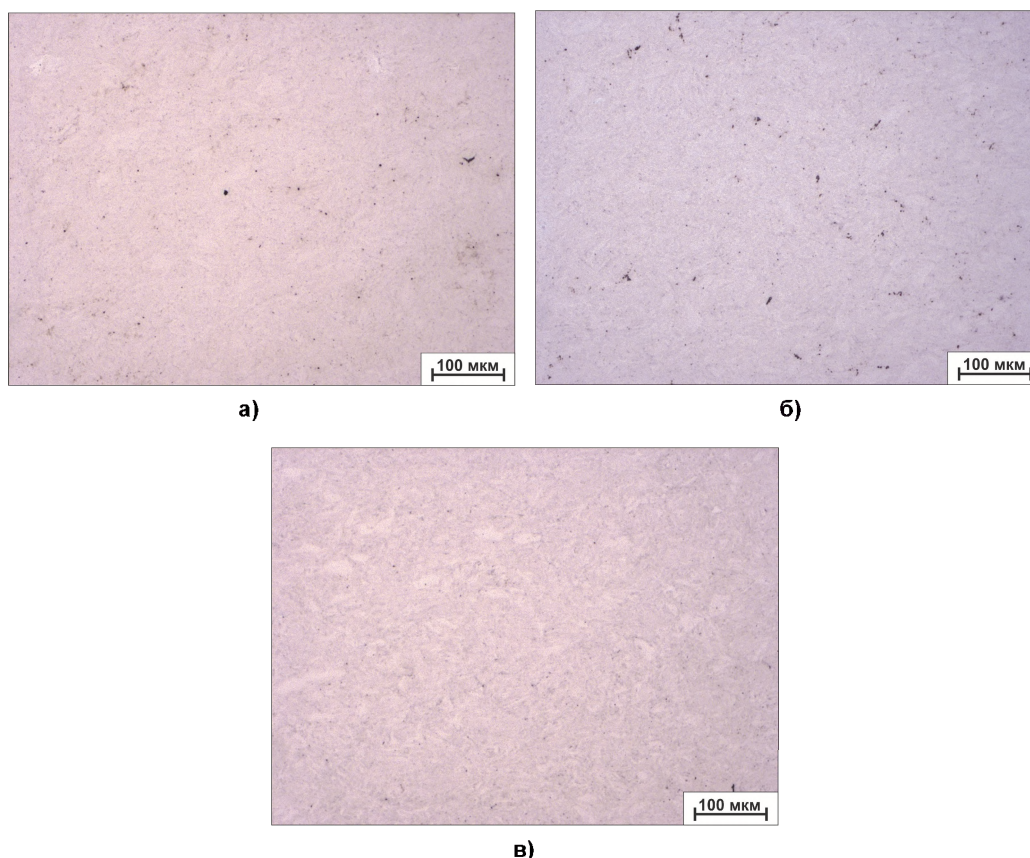


Рис. 1. Структура спекленного материала на основе алюминида никеля, зафиксированная на оптическом микроскопе, с добавлением 0,1 (а), 1 (б) и 5 (в) масс.% циркония

Плотность, относительная плотность и прочностные характеристики материалов на основе Ni_3Al , легированных цирконием

Основа	Процентное содержание Zr, масс.%	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Микротвердость, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
Ni_3Al	0,1	7,31	97	6890 ± 120	760
	1	7,26	97	6550 ± 220	930
	5	7,21	96	6670 ± 180	850

Анализ результатов дюрOMETрических исследований свидетельствует о том, что экспериментальные данные исследуемых образцов существенно не отличаются друг от друга и составляют 6550–6890 МПа. Эти значения находятся на уровне микротвердости спекленного алюминида никеля [9]. Результаты испытаний на трехточечный изгиб показали, что наибольшей прочностью при изгибе (960 МПа) обладает материал с содержанием 1 масс.% циркония, полученный SPS-спеканием. При дальнейшем увеличении до 5 масс.% циркония предел прочности материала снижается до 850 МПа.

Снимки изломов спекленных материалов с различным содержанием циркония после испытаний на трехточечный изгиб представлены на рис. 2. Анализ поверхности разрушения свидетельствует о том, что при добавлении 0,1 % и 5 % циркония наблюдается интеркристаллитное разрушение материала. При добавлении в алюминид никеля 1 % циркония характер излома спекленного материала изменяется с интеркристаллитного на смешанный (транскристаллитный и интеркристаллитный). Смена характера разрушения объясняет повышенное значение прочности при изгибе при добавлении к интерметаллиду Ni_3Al 1 % циркония.

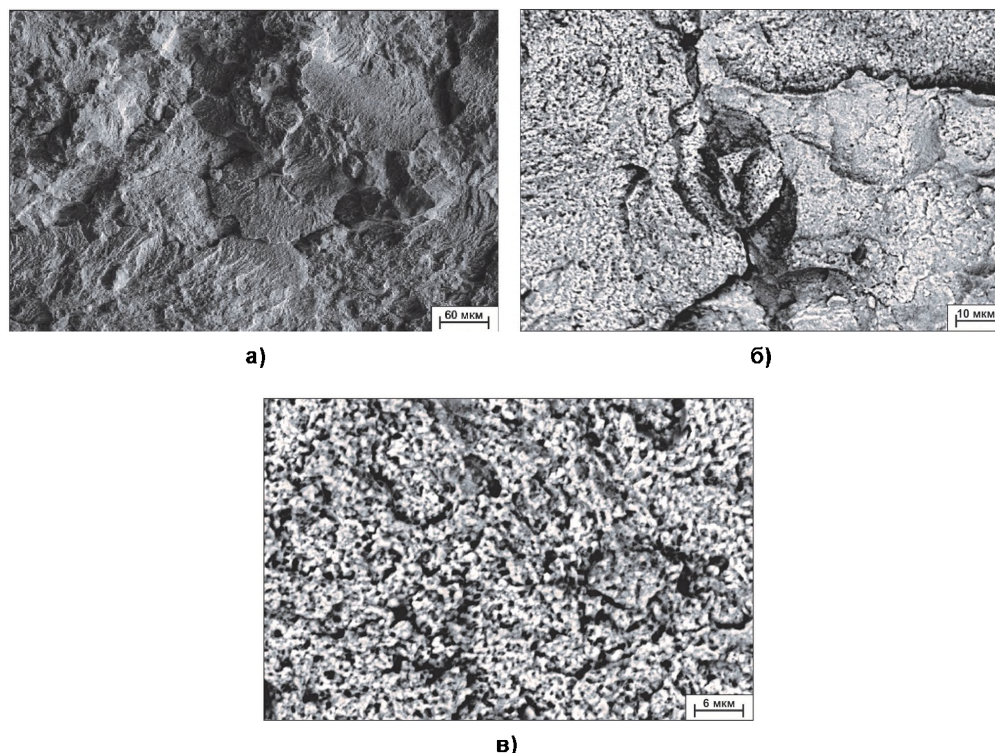


Рис. 2. Изломы образцов из алюминиды никеля, полученного спеканием методом SPS с различным содержанием циркония, после испытаний на трехточечный изгиб: а – 0,1 масс.%, б – 1 масс.% и в – 5 масс.%

Выводы

Анализ материалов состава «Ni₃Al – Zr» с содержанием 0,1; 1 и 5 масс.% циркония, полученных с использованием технологии электроискрового плазменного спекания показал:

- 1) структура спеченных материалов преимущественно однородная;
- 2) относительная плотность спеченных материалов всех составов составляет ~ 97 %, оставшееся пространство представлено незначительным количеством пор;
- 3) микротвердость в зависимости от содержания циркония находится в диапазоне 6550–6890 МПа, что соответствует уровню микротвердости Ni₃Al, полученному методом электроискрового плазменного спекания;
- 4) максимальное значение предела прочности при изгибе, равное 960 МПа, зафиксировано для спеченного алюминиды никеля с 1 масс.% циркония.

Таким образом, для формирования спеченных заготовок из алюминиды никеля с повышенными прочностными свойствами при следующих режимах спекания: температура спекания 1100 °С, средняя скорость нагрева 100 °С/мин, давление прессования и время выдержки 40 МПа и 5 мин соответственно, целесообразно добавлять 1 масс.% циркония.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00436.

Литература

1. Гринберг, Б.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 358 с.
2. Stacking fault energy, yield stress anomaly, and twinnability of Ni₃Al: a first principles study / L.-L. Liu, X.-Zh. Wu, W. Rui et al. // *Chin. Phys. B.* – 2015. – Vol. 24. – Id. 077102.
3. Каблов, Е.Н. Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспетникова, О.А. Базылева // *Вестник Моск. гос. техн. ун-та им. Н.Э. Баумана. Машиностроение.* – 2011. – № SP2. – С. 13–19.

4. Jozwik, P. Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys –current stage and potential perceptivities / P. Jozwik, W. Polkowski, Z. Bojar // *Mater.* – 2015. – Vol. 8. – P. 2537–2568.
5. Kumar, S.G. A novel intermetallic nickel aluminide (Ni₃Al) as an alternative automotive body material / S.G. Kumar, T. Sivarao, J.S. Anand // *Interl. J. Eng. Technol.* – 2011. – Vol. 11. – P. 208–215.
6. Takeyama, M. Effects of grain size and test temperature on ductility and fracture behavior of a B-doped Ni₃Al alloy / M. Takeyama, C.T. Liu // *Acta Metall.* – 1988. – Vol. 36. – P. 1241–1249.
7. Aoki, K. Improvement in room temperature ductility of the intermetallic compound Ni₃Al by boron addition / K. Aoki, O. Izumi // *J. Jpn. Inst. Metals.* – 1979. – Vol. 43. – P. 358–359.
8. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al and Ni₃Al-1B alloys fabricated by SHS/HE / T. Guo, L.Y. Sheng, Y. Xie et al. // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19, no. 2. – P. 137–142.
9. Ni₃Al+B material obtained by mechanical activation followed by spark plasma sintering / L.I. Shevtsova, M.A. Korchagin, M.A. Esikov et al. // *Mater. Today: Proc.* – 2019. – Vol. 12. – pp. 120–123.
10. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered nanocrystalline Ni₃Al-xB (0.0<x<1.5 at.%) alloy / A. Mohammadnejad, A. Bahrami, M. Sajadi et al. // *Mater. Today Comm.* – 2018. – Vol. 17. – P. 161–168.
11. Hyjek, P. Ductilization of Ni₃Al by alloying with boron and zirconium / P. Hyjek, I. Sulima, S. Wierzbniński // *Arch. Mater. Sci. Eng.* – 2009. – Vol. 40, no. 2. – P. 69–74.
12. Li, D. Effect of zirconium on mechanical properties and grain boundary chemistry in Ni₃Al alloys / D. Li, Y. Gu, J. Guo // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1995. – Vol. 364. – P. 885–890.
13. Tensile properties of Ni₃Al(Zr) alloy at room temperature and the mechanism of ductility through Zr improving / Y. Li, J. Guo, L. Zhou, H. Ye // *Rare Metal Mat. Eng.* – 2004. – Vol. 33, no. 10. – P. 1061–1064.
14. Ball, J. Large strain deformation of Ni₃Al + B: Part IV: The effect of Zr and Fe additions / J. Ball, G. Gottstein // *Intermetallics.* – 1995. – Vol. 3, no. 3. – P. 209–219.
15. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review / N. Saheb, Z. Iqbal, A.S. Khalil et al. // *J. Nanomater.* – 2012. – P. 1–13.
16. Kwon spark plasma sintering of nanoscale (Ni+Al) powder mixture / J.S. Kim, H. Suk Choi, D. Dudina et al. // *Solid State Phenomena.* – 2007. – P. 35–38.
17. Meng, J. Fabrication of oxide-reinforced Ni₃Al composites by mechanical alloying and spark plasma sintering / J. Meng, C. Jia, Q. He // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – Vol. 434. – P. 246–249.
18. Liu, D. Spark plasma sintering of nanostructured aluminum: influence of tooling material on microstructure / D. Liu, Y. Xiong, Y. Li // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2012. – P. 1908–1916.
19. Dudina, D.V. Ti₃SiC₂-Cu composites by mechanical milling and spark plasma Sintering: possible microstructure formation scenarios / D.V. Dudina, V.I. Mali, A.G. Anisimov // *Metal. Mater. Int.* – 2013. – Vol. 19, no. 4. – P. 1235–1241.
20. Microstructure and mechanical properties of nickel strengthened by Y₂O₃ through rock-milling and spark plasma sintering / S. Ma, A. Li, S. Zhou et al. // *J. Alloy. Compd.* 2018. – Vol. 750. – P. 911–916.

Шевцова Лилия Ивановна, кандидат технических наук, Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, edeliya2010@mail.ru.

Иванчик Илья Сергеевич, учебный мастер, Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск; Сибирский государственный университет водного транспорта, г. Новосибирск, ivan_ilija@ngs.ru.

Волков Дмитрий Сергеевич, аспирант, Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, astrul@mail.ru.

Немолочнов Данил Андреевич, студент, Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, drakon13chik@mail.ru.

Иванчик Сергей Николаевич, старший преподаватель, Сибирский государственный университет водного транспорта, г. Новосибирск, ivan_ilija@ngs.ru.

Поступила в редакцию 8 ноября 2019 г.

THE INFLUENCE OF ZIRCONIUM ADDITIVES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL ALUMINIDE, OBTAINED BY THE SPS METHOD

L.I. Shevtsova¹, edeliya2010@mail.ru,
I.S. Ivanchik^{1,2}, ivan_ilija@ngs.ru,
D.S. Volkov¹, astrul@mail.ru,
D.A. Nemolochnov¹, drakon13chik@mail.ru,
S.N. Ivanchik², ivan_ilija@ngs.ru

¹Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russian Federation,

²Siberian State University of Water Transport, Novosibirsk, Russian Federation

This article presents the results of a study of the effect of the zirconium content on the structure and mechanical properties of the polycrystalline intermetallic compound Ni₃Al obtained by spark plasma sintering of a powder mixture. The mixtures based on nickel, aluminum, and zirconium powders were used for the manufacture of samples for sintering. Three compositions were prepared with varying zirconium concentrations (0.1 wt.%, 1 wt.% and 5 wt.%). It was found that the relative density of sintered materials of all three compositions is 97%. The predominant homogeneity of the structure of sintered material was established during metallographic studies. An analysis of the results of strength tests of sintered materials indicates a positive effect of zirconium on the bending strength of the nickel aluminide, with a concentration of zirconium in the alloy equal to 1 wt.%.

Keywords: intermetallic, spark plasma sintering, mechanical properties, nickel aluminide, alloying, zirconium.

References

1. Grinberg B.A., Ivanov M.A. *Intermetallidy Ni₃Al i TiAl: mikrostruktura, deformatsionnoye povedeniye* [Intermetallic Compounds Ni₃Al and TiAl: Microstructure, Deformation Behavior]. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2002. 358 p.
2. Liu L.-L., Wu X.-Zh., Rui W., Li W.-G., Liu Q. Stacking Fault Energy, Yield Stress Anomaly, and Twinability of Ni₃Al: a First Principles Study. *Chin. Phys. B*, 2015, vol. 24, id. 077102.
3. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Bazyleva O.A. [Materials for High-Loaded Parts of Gas Turbine Engines]. *Bulletin of the Moscow State Technical University named after N.E. Bauman. Engineering*, 2011, no. SP2, pp. 13–19. (in Russ.)
4. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al Based Intermetallic Alloys -Current Stage and Potential Perceptivities. *Mater*, 2015, vol. 8, pp. 2537–2568.
5. Kumar S.G., Sivarao T., Anand J.S. A Novel Intermetallic Nickel Aluminide (Ni₃Al) as an Alternative Automotive Body Material. *Interl J. Eng. Technol*, 2011, vol. 11, pp. 208–215.
6. Takeyama M., Liu C.T. Effects of Grain Size and Test Temperature on Ductility and Fracture Behavior of a B-doped Ni₃Al Alloy. *Acta Metall.*, 1988, vol. 36, pp. 1241–1249.
7. Aoki K., Izumi O. Improvement in Room Temperature Ductility of the Intermetallic Compound Ni₃Al by Boron Addition. *J. Jpn. Inst. Metals*, 1979, vol. 43, pp. 358–359.
8. Guo T., Sheng L.Y., Xie Y., Zhang Z.X., Ovcharenko V.E., and etc. Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃Al and Ni₃Al-1B Alloys Fabricated by SHS/HE. *Intermetallics*, 2011, vol. 19, no. 2, pp. 137–142.
9. Shevtsova L.I., Korchagin M.A., Esikov M.A., Lozhkina E.A., Lozhkin V.S, and etc. Ni₃Al+B material Obtained by Mechanical Activation Followed by Spark Plasma Sintering. *Mater. Today: Proc*, 2019, vol. 12, pp. 120–123.
10. Mohammadnejad A., Bahrami A., Sajadi M., Karimi P., Fozveh H., and etc. Microstructure and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered Nanocrystalline Ni₃Al-xB (0.0<x<1.5 at.%) Alloy. *Mater. Today Comm*, 2018, vol. 17, pp. 161–168.

11. Hyjek P., Sulima I., Wierzbiński S. Ductilization of Ni₃Al by Alloying with Boron and Zirconium. *Arch. Mater. Sci. Eng.*, 2009, vol. 40, no. 2, pp. 69–74.
12. Li D., Gu Y., Guo J. Effect of Zirconium on Mechanical Properties and Grain Boundary Chemistry in Ni₃Al Alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, vol. 364, pp. 885–890.
13. Li Y., Guo J., Zhou L., Ye H. Tensile Properties of Ni₃Al(Zr) Alloy at Room Temperature and the Mechanism of Ductility Through Zr Improving. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2004, vol. 33, no. 10, pp. 1061–1064.
14. Ball J., Gottstein G. Large Strain Deformation of Ni₃Al + B: Part IV: The Effect of Zr and Fe Additions. *Intermetallics*, 1995, vol. 3, no. 3, pp. 209–219.
15. Saheb N., Iqbal Z., Khalil A.S., Hakeem A.S., Aqeeli N., and etc. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: a Review. *J. Nanomater.*, 2012, pp. 1–13.
16. Kim J.S., Suk Choi H., Dudina D., Lee J.K., Soon Y. Kwon Spark Plasma Sintering of Nano-scale (Ni+Al) Powder Mixture. *Solid State Phenomena*, 2007, pp. 35–38.
17. Meng J., Jia C., He Q. Fabrication of Oxide-Reinforced Ni₃Al Composites by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, vol. 434, pp. 246–249.
18. Liu D., Xiong Y., Li Y. Spark Plasma Sintering of Nanostructured Aluminum: Influence of Tooling Material on Microstructure. *Metall. Mater. Trans. A*, 2012, pp. 1908–1916.
19. Dudina D.V., Mali V.I., Anisimov A.G. Ti₃SiC₂-Cu Composites by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering: Possible Microstructure Formation Scenarios. *Metal. Mater. Int.*, 2013, vol. 19, no 4, pp. 1235–1241.
20. Ma S., Li A., Zhou S., Yang Y., Liu M., Wang S. Microstructure and Mechanical Properties of Nickel Strengthened by Y₂O₃ Through Rock-Milling and Spark Plasma Sintering. *J. Alloy. Compd.*, 2018, vol. 750, pp. 911–916.

Received 8 November 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние добавок циркония на структуру и свойства алюминиды никеля, полученного методом SPS / Л.И. Шевцова, И.С. Иванчик, Д.С. Волков и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2019. – Т. 19, № 4. – С. 21–27. DOI: 10.14529/engin190403

FOR CITATION

Shevtsova L.I., Ivanchik I.S., Volkov D.S., Nemo-lochnov D.A., Ivanchik S.N. The Influence of Zirconium Additives on the Structure and Properties of Nickel Aluminide, Obtained by the SPS Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mechanical Engineering Industry*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 21–27. (in Russ.) DOI: 10.14529/engin190403
