

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

Кафедра материаловедения в машиностроении

Утверждаю

Зав. кафедрой ММ

\_\_\_\_\_ В. Г. Буров

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА**

по направлению высшего образования

28.03.02 Наноинженерия

Механико-технологический факультет

Немолочнов Данил Андреевич

Выявление влияния циркония и бора на структуру и свойства материала на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ , полученного методом электроискрового плазменного спекания

**Руководитель  
от НГТУ**

Шевцова Л. И.

к.т.н

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

**Автор выпускной  
квалификационной работы**

Немолочнов Д. А.

МТФ, НТ-601

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Новосибирск 2020

Кафедра материаловедения в машиностроении

Утверждаю

Зав. кафедрой ММ

\_\_\_\_\_ В. Г. Буров

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ЗАДАНИЕ  
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ БАКАЛАВРА**

студенту *Немолочнову Данилу Андреевичу*

Направление подготовки *28.03.02 Наноинженерия*

*Механико-технологический факультет*

Тема *Выявление влияния циркония и бора на структуру и свойства материала на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ , полученного методом электроискрового плазменного спекания*

Цель работы: *Исследование влияния легирующих элементов на примере бора и циркония на структуру и механические свойства алюминиды никеля, полученного методом электроискрового плазменного спекания механически активированных порошковых смесей*

Структурные части работы:

- 1. Литературный обзор. Произвести анализ литературы, связанной с исследуемым материалом. Описать его характеристики и области применения. Рассмотреть способы формирования объемных материалов на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ . Сформулировать комплекс задач для поставленной цели.*
- 2. Материалы и методы исследования. Описать исходные порошки, режимы метода формирования и методы исследования полученных материалов.*
- 3. Исследовательский раздел. Исследовать структурные особенности материалов после их формирования и проведения испытаний. Провести оценку механических свойств материалов на основе системы  $Ni-Al-Zr-B$ .*
- 4. Охрана труда и окружающей среды. Рассмотреть меры безопасности при использовании порошков и эксплуатации оборудования.*
- 5. Экономический раздел. Рассчитать расходы, затрачиваемые на выполнение исследовательской работы, включая расходы на исходные материалы,*

*амортизацию оборудования, затраты на электроэнергию и заработную плату рабочих.*

Задание согласовано и принято к исполнению

**Руководитель  
от НГТУ**

Шевцова Л. И.

К.Т.Н

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

**Автор выпускной  
квалификационной работы**

Немолочнов Д. А.

МТФ, НТ-601

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Тема утверждена приказом по НГТУ № 1607/2 от «20» марта 2020г.

изменена приказом по НГТУ № \_\_\_\_\_ от «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

ВКР сдана в ГЭК № \_\_\_\_\_, тема сверена с данными приказа

\_\_\_\_\_  
(подпись секретаря государственной экзаменационной комиссии по защите ВКР, дата)

\_\_\_\_\_  
(фамилия, имя, отчество секретаря государственной  
экзаменационной комиссии по защите ВКР)

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа посвящена исследованию влияния легирующих элементов, таких как бор и цирконий, на структуру и механические свойства алюминиды никеля, полученного методом электроискрового плазменного спекания механически активированных порошковых смесей. Пояснительная записка включает в себя пять разделов.

В первом разделе был проведен анализ научно-технической литературы по данной тематике. Были рассмотрены физико-химические свойства алюминия, никеля и алюминиды никеля, проанализирована диаграмма состояния системы «*Ni-Al*», описаны механические свойства порошкового метода получения и литого интерметаллида *Ni<sub>3</sub>Al*, также описано модифицирование интерметаллида *Ni<sub>3</sub>Al* путем легирования, рассмотрены методы получения композита на основе алюминиды никеля.

Во втором разделе рассмотрены исходные материалы и описаны методы для исследования структуры и свойств полученных материалов. В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия, никеля, циркония и бор аморфный.

В третьем разделе описаны и проанализированы структура и результаты проведенных испытаний материалов, полученных электроискровым плазменным спеканием с предварительной механической активацией.

В четвертом разделе была описана техника безопасности при работе с нанопорошками и меры предосторожности при эксплуатации оборудования.

В пятом разделе произведен экономический расчет стоимости готового продукта в рамках выполнения ВКР с учетом амортизации оборудования, затрат на электроэнергию и заработную плату рабочих.

Выпускная квалификационная работа содержит 79 страниц, 18 рисунков и 13 таблиц. Для написания исследовательской работы был изучен 72 литературный источник.

## ABSTRACT

The final qualification work is devoted to the study of the influence of alloying elements on the structure and mechanical properties of the nickel aluminide obtained by spark plasma sintering, mechanically activated powder mixers. The explanatory note includes 5 sections.

In the first section, an analysis of the literature read on this topic was carried out. The physicochemical properties of aluminum, nickel and nickel aluminide were considered, the state diagrams of the Ni-Al system were analyzed, the mechanical properties of powdered and cast Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compounds were obtained, and Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compounds were modified based on the alloying results, and methods for producing an aluminum-based composite were considered. complex tasks for its solutions.

The second section discusses the initial materials and research methods. Powders of aluminum, nickel, zirconium, and amorphous boron were used as initial materials.

As a result of the testing of materials, the results of spark plasma sintering with preliminary mechanical activation were obtained. The main phase in the obtained materials is Ni<sub>3</sub>Al, however, with the addition of zirconium more than 1 mass. % appearance of the second phase Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. According to the results of metallographic tests, we can say that the structure is uniformly uniform, both in longitudinal and in cross section. The values in theoretical relation to the number of starting elements, which are greater than nickel with non-stoichiometric composition of Ni<sub>3</sub>Al compounds, are higher. Based on a relative value of 98.9% with a nickel content of 88 mass. % Microhardness is positively affected by simultaneous microalloying with boron (0.02 mass. %) and zirconium (0.1 mass. %). The microhardness value provides 8.2 GPa. The maximum tensile strength in the presence of 2650 MPa, which corresponds to a material composition of 87.7Ni + 11.5Al + 1.7Zr + 0.05B.

The fourth section described safety precautions when working with powders and precautions for the operation of equipment.

In the fifth section, the economic calculation of the cost of the finished product is carried out in the framework of fulfilling the requirements for depreciation of equipment, energy costs and wages of workers.

The final qualification work contains 79 pages, 18 figures and 13 tables. The 72 literary sources were studied to write the research work.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	9
1 СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ni_3Al$ (Литературный обзор) .....	10
1.1 Физико-химические свойства алюминидов никеля.....	10
1.2 Диаграмма состояния системы « $Ni-Al$ » .....	12
1.3 Механические свойства алюминидов никеля и сплавов на их основе.....	15
1.4 Модифицирование интерметаллида $Ni_3Al$ .....	16
1.5 Способы получения композитов из интерметаллида $Ni_3Al$ .....	20
1.5.1 Метод направленной кристаллизации.....	20
1.5.2 Метод горячего прессования.....	21
1.5.3 Метод электроискрового плазменного спекания.....	23
1.6 Применение интерметаллида $Ni_3Al$ .....	26
1.7 Выводы.....	30
1.8 Цель и задачи .....	32
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	33
2.1 Материалы исследования.....	33
2.2 Подготовка порошковых смесей .....	33
2.3 Оборудование и режимы электроискрового плазменного спекания порошковых смесей.....	34
2.4 Методы исследования спеченного материала на основе алюминида никеля.....	37
2.4.1 Рентгенофазовый анализ .....	37
2.4.2 Оптическая металлография .....	38
2.4.3 Растровая электронная микроскопия.....	38
2.5 Определение механических свойств .....	39
2.5.1 ДюрOMETрические испытания .....	39
2.5.2 Испытания на трехточечный изгиб .....	39
2.6 Математическое моделирование испытаний статического нагружения (растяжение).....	40
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Ni-Al-Zr-B$ ,	

ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ.....	43
3.1 Структурные исследования.....	43
3.1.1 Металлографические исследования .....	43
3.1.2 Рентгенофазовый анализ материалов системы « <i>Ni-Al-Zr-B</i> » ..	47
3.2 Оценка механических свойств спеченного материалов .....	48
3.2.1 ДюрOMETрические испытания .....	48
3.2.2 Результаты испытаний на трехточечный изгиб .....	50
3.3 Выводы.....	57
4 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ПОРОШКОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И УСТАНОВКОЙ ДЛЯ ИХ СПЕКАНИЯ .....	59
4.1 Техника безопасности .....	59
4.2 Техника безопасности при работе с <i>SPS</i> -установкой .....	60
4.3 Пожаро- и взрывоопасность порошков .....	61
4.4 Охрана окружающей среды .....	62
4.5 Регламентированные перерывы.....	63
5 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЯ .....	65
5.1 Затраты на исходные порошки и расходные материалы.....	65
5.2 Амортизация установки <i>LABOX-1575</i> .....	65
5.3 Заработная плата.....	66
5.4 Затраты на электроэнергию .....	68
5.5 Смета затрат на выполнение производственной практики .....	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	70
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	71



## ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности во многих отраслях, в частности, в ракетно- и авиатехнике встает вопрос о создании материалов, обладающих особыми свойствами. Для ученых представляет особый интерес материалы на основе алюминиды никеля преимуществами, которого является высокая температура плавления, аномальная зависимость предела текучести от температуры нагрева материала и химическая устойчивость. Однако материалы такого типа не представляется возможным использовать в больших масштабах на производстве из-за низкого значения пластичности и устойчивости к механическому воздействию.

Для решения этой проблемы необходимо проанализировать уже применяемые подходы и применить различные технические решения, например, легировать материал добавками. Положительное влияние бора на пластичность интерметаллида на основе алюминиды никеля уже было зафиксировано многими учеными. В рамках этой работы предлагается дополнительно легировать цирконием, мнения по этому поводу расходятся одна группа ученых говорит, что *Zr* не оказывает влияния на пластичность, а другая утверждает, что цирконий повышает пластичность и прочность.

В последнее время многие ученые проявляют интерес к порошковой металлургии, а именно к технологии электроискрового плазменного спекания материала. Это обусловлено рядом преимуществ этой технологии, таких как получение материала, обладающего более высокой твердостью, прочностью и трещиностойкостью. Сам процесс спекания занимает гораздо более меньшее время по сравнению со стандартным твердотельным синтезом, что позволяет сохранить наноструктуру в спеченных материалах.

На данный момент эта темf недостаточно изучена, поэтому необходимо исследовать микроструктуру и механические свойства материалов на основе алюминиды никеля, полученного методом электроискрового спекания с предварительной механической активацией исходных порошков, и легированных цирконием и бором.

# 1 СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ni_3Al$ (Литературный обзор)

## 1.1 Физико-химические свойства алюминидов никеля

Никель – химический элемент четвертого периода периодической системы Д. И. Менделеева и имеет 28 атомный номер. Атомная масса никеля равна 58,69 а.е.м. Кристаллическая решетка никеля гранецентрированная кубическая (ГЦК), параметр кристаллической решетки  $a=0,35238$  нм (рисунок 1.1, а). Чистый никель характеризуется высокой температурой плавления, которая составляет  $1455\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1].

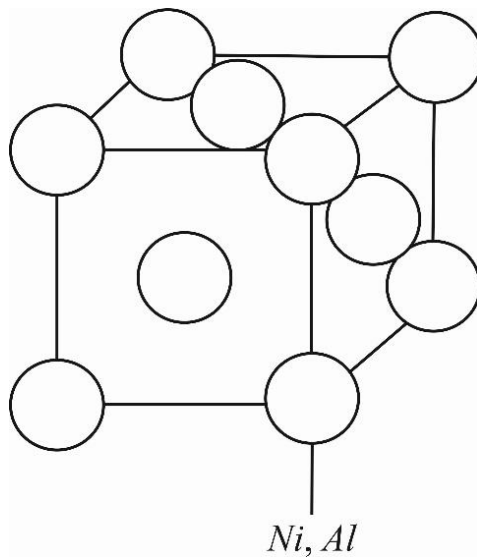
Алюминий – элемент третьего периода периодической таблицы химических элементов с атомным номером 13. Атомная масса алюминия равна 26,981 а. е. м. Он также, как и никель, имеет ГЦК кристаллическую решетку, параметр кристаллической решетки  $a=0,40403$  нм (рисунок 1.1, а). Температура плавления алюминия высокой чистоты –  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1].

Из всех алюминидов никеля для исследователей особый интерес представляют интерметаллиды с большим содержанием никеля, а именно  $NiAl$  и  $Ni_3Al$ , в данной работе мы будем рассматривать только  $Ni_3Al$ . Физико-химические свойства никеля, алюминия и интерметаллидов  $NiAl$  и  $Ni_3Al$  представлены в таблице 1.1.

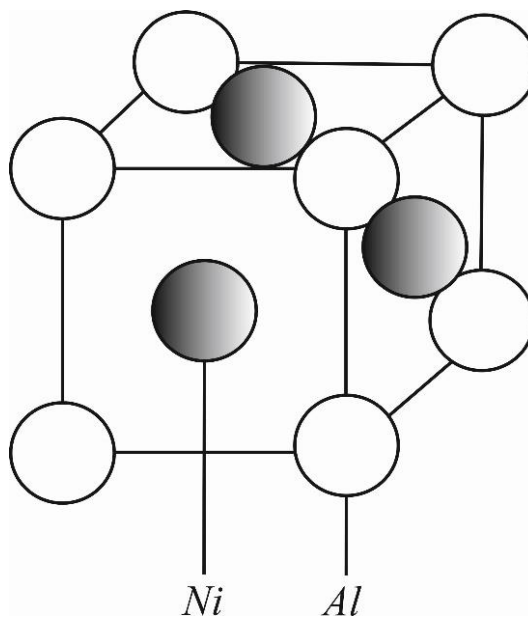
Таблица 1.1 – Физико-химические свойства  $Al$ ,  $Ni$  и соединений  $NiAl$  и  $Ni_3Al$  [2, 3]

Физико-химические параметры	$Ni$	$Al$	$Ni_3Al$
Электрическое сопротивление, $10^{-8}$ Ом·м	8,7	2,7	28
ТКЛР, $10^{-6}/\text{K}^{-1}$	13,5	24,58	8,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,9	2,7	7,5
Модуль упругости (Юнга), ГПа	196-210	70	173-200
Теплопроводность, Вт/м·К	9,9	237	37,4
Температура плавления, К	1726	933,5	1668

Основной упрочняющей фазой никелевых сплавов является  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза) и объемная доля этой фазы находится в диапазоне 25-70 %. По



a)



б)

Рисунок 1.1 – Кристаллические решетки  $Ni$ ,  $Al$  и  $Ni_3Al$ : а – ГЦК решетка никеля и алюминия; б – ГЦК решетка интерметаллида  $Ni_3Al$  [1, 4]

настоящее время сплавы такого типа занимают лидирующее место по масштабам производства и применения в авиа- и ракетостроении, а также в химической промышленности и энергетике, за счет экономически выгодного химического состава, высокой жаростойкости и жаропрочности, термической стабильности и надежности в эксплуатации до 1200 °С. Аномальный предел текучести, особенность связей атомов  $Ni_3Al$  и упрочняющий эффект под нагрузкой при повышенных температурах в значительной степени определяет ресурс работы никелевых сплавов. Плотность чистого соединения  $Ni_3Al$  составляет 7,29 г/см<sup>3</sup>...7,5 г/см<sup>3</sup> в зависимости от метода получения готового изделия [4, 5].

## 1.2 Диаграмма состояния системы «Ni-Al»

Впервые диаграмму состояния системы  $Ni-Al$  исследовал А. Гвайер методами термического и микроскопического анализов. Диаграмма состояния системы никель-алюминий представлена на рисунке 1.2, на сегодняшний день она является хорошо исследованной. В сплавах системы образуется пять соединений, имеющих формулы:  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl(\beta')$ ,  $Ni_3Al(\alpha')$ ,  $Ni_5Al_3$ . Данные о кристаллической структуре соединений системы  $Ni-Al$  приведены в таблице 1.2 [2, 6-8].

Таблица 1.2 – Кристаллическая структура соединений системы  $Ni-Al$  [2, 6-8]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр. гр.	Параметры решетки		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$NiAl_3$	$NiAl_3$	<i>oP16, Pnma</i>	0,6611	0,7366	0,4812
$Ni_2Al_3$	$Ni_2Al_3$	<i>hP5, P<math>\bar{3}m1</math></i>	0,4036	–	0,4900
$NiAl$	$CsCl$	<i>cP2, Pm<math>\bar{3}m</math></i>	0,2887	–	–
$Ni_5Al_3$	$Ga_3Pt_5$	–, <i>Cmmm</i>	–	–	–
$Ni_3Al$	$AuCu_3$	<i>cP4, Pm<math>\bar{3}m</math></i>	0,3589	–	–

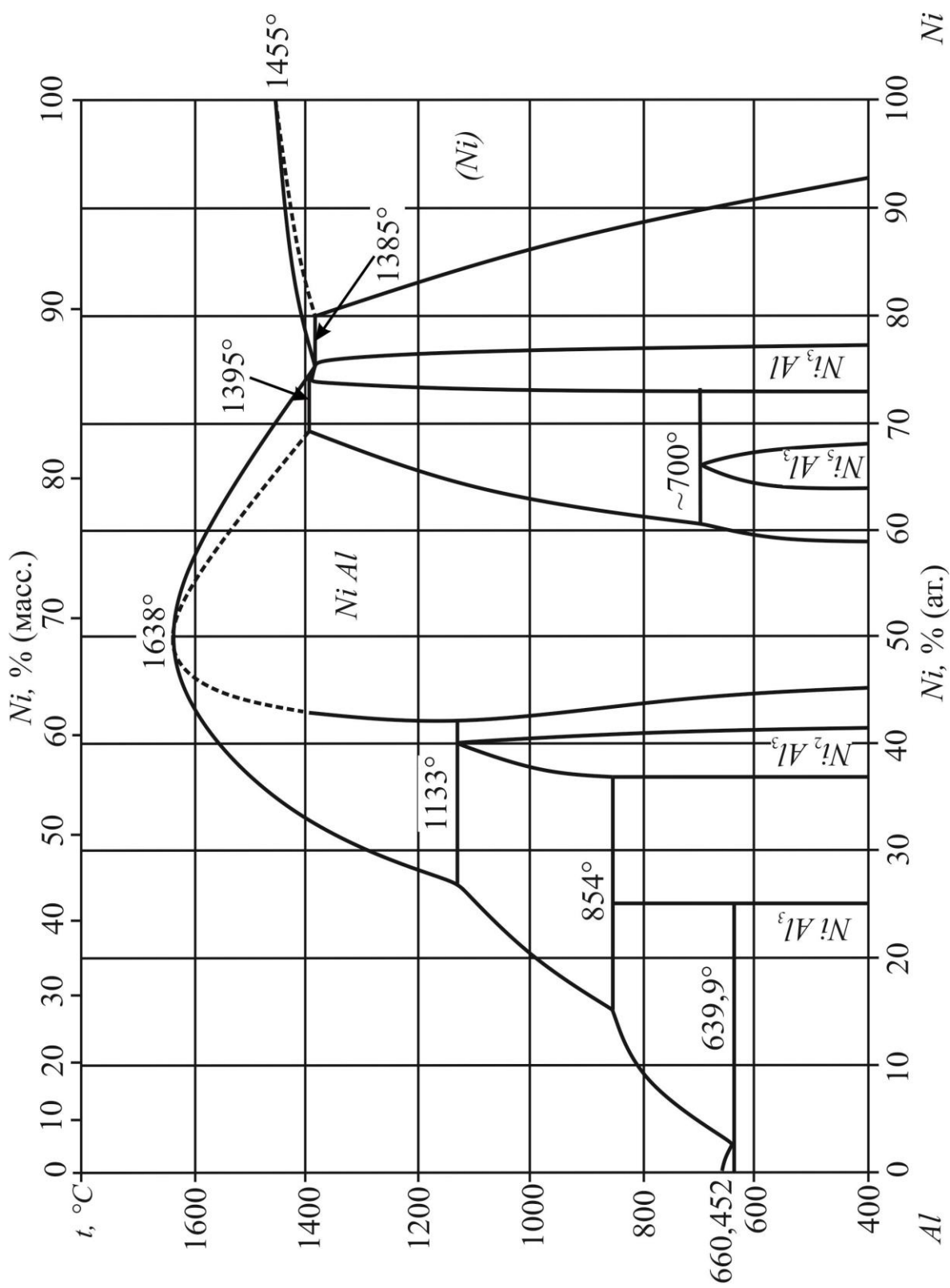


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния никель-алюминий [8]

Соединение  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза) имеет узкий интервал концентраций. Малое изменение состава внутри фазовой области приводят к значительным изменениям прочности при комнатной и при повышенной температурах. При этом повышение прочности не отражается на твердости. Интерметаллическое соединение  $Ni_3Al$  относится к сплавам со сверхрешеткой  $L1_2$ , характеризующимся высокой энергией упорядочения. Принципиальное отличие  $\gamma'$ -фазы от твердого раствора алюминия в никеле заключается в наличии упорядоченной структуры практически до точки плавления [2-4].

Соединение  $Ni_5Al_3$  находится в области гомогенности  $\sim 32-36$  % (ат.)  $Al$ . Впервые было обнаружено в  $Ni_{63,8}Al_{35,2}Co_1$  Энами и Ненно. Они предложили схематично упорядоченную орторомбическую элементарную ячейку типа  $Pt_5Ga_3$ . Эта элементарная ячейка позже была обнаружена в двойном соединении  $Ni_{65,3}Al_{34,7}$  Хаджикаром и Ведулой, которые определили параметры решетки:  $a=0,7475$  нм,  $b=0,3732$  нм,  $c=0,6727$  нм.

Соединение  $Ni_2Al_3$  образуется при  $1133$  °С по перитектической реакции. Температура перитектической реакции образования фазы  $NiAl_3$  –  $842$  °С. Фаза  $NiAl_3$  имеет орторомбическую решетку, фаза  $Ni_2Al_3$ , на основе которой происходит образование твердого раствора, имеет решетку гексагонального типа. Со стороны  $Ni$  неинвариантное превращение при  $1385$  °С является эвтектическим, а при  $1395$  °С – перитектическим. При последующем превращении образуется соединение  $Ni_3Al$  [6].

По данным книги [2] говорится, что было найдено семь соединений:  $NiAl$  (31,49 масс. %  $Al$ ), плавящегося около  $1600$ °С,  $NiAl_2$  (47,89 масс. %  $Al$ ), образующегося о перитектической реакции при  $1132$ °С,  $NiAl_3$  (59,97 масс. %  $Al$ ),  $Ni_3Al$  (13,29 масс. %  $Al$ ),  $Ni_5Al$  (8,42 масс. %  $Al$ ),  $Ni_4Al$  (10,31 масс. %  $Al$ ), а также  $Ni_2Al_3$  на основе которого образуется тверды раствор  $\gamma$ -фаза, имеет ромбоэдрическую структуру типа  $Ni_2Al_3$ , по другим данным решетка гексагональна.

### 1.3 Механические свойства алюминидов никеля и сплавов на их основе

Высокотемпературные конструкционные материалы (для изготовления деталей, элементов конструкций), работающих в условиях повышенных температур, должны соответствовать особым требованиям для продолжительной и качественной работы. Таким образом материалы такого типа должны обладать высокими прочностными характеристиками, высокую жаростойкость и жаропрочность, высокое сопротивление коррозии, а также пластичность [2, 4, 5].

Предел прочности литого  $Ni_3Al$  соединения составляет 270-350 МПа, предел текучести находится в диапазоне от 85 до 110 МПа, при этом относительное удлинение ( $\delta$ ) является незначительным и составляет 1-1,7 %. Временное сопротивление разрушению алюминида никеля с содержанием 13,3 % (масс.)  $Al$  при комнатной температуре составляет 190-215 МПа. При применении порошковых методов получения изделия уменьшение среднего диаметра зерна с 1000 мкм до 3 мкм позволяет повысить предел текучести со 100 МПа до 900 МПа, также при этом  $\delta$  увеличивается до 2,5 % [1, 9, 10].

Основные преимущества, которые могут быть получены при использовании  $Ni_3Al$ :

1. Сопротивление окислению и науглероживанию в восстанавливающих и окисляющих средах вплоть до 1100 °С.
2. Устойчивость к усталости выше, чем у традиционных никелевых суперсплавов.
3. Высокий предел ползучести. Для повышения сопротивления ползучести требуется увеличение размера зерна.
4. Высокая износостойкость при повышенных температурах (1100 °С). Сопротивление износу увеличивается с температурой [5].

Главной особенностью соединения  $Ni_3Al$  и сплавов на его основе является проявление аномальной зависимости предела текучести от температуры нагрева материала. С повышением температуры предел

текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) проходит через максимум, достигая при этом значений, существенным образом превосходящих соответствующие значения при низких температурах, что является аномальным по сравнению с изменением этих величин, наблюдаемым в чистых металлах и твердых растворах [3, 5]. По литературным данным аномальное повышение предела текучести проявляется в сплавах с дальним атомным порядком, то есть со сверхструктурой [11]. Такое явление имеет особую ценность при изготовлении изделий, предназначенных для работы в условиях повышенных температур. Следует отметить, что при увеличении количества алюминия в соединении  $Ni_3Al$  аномальная температурная зависимость усиливается [5].

Хрупкость поликристаллов  $Ni_3Al$  при комнатной температуре является следствием малой прочности границ зёрен и проблем с аккомодацией скольжения по границам зёрен. Ещё одну из причин, объясняющих потерю пластичности анализируемого соединения, связывают с водородным охрупчиванием, обусловленным восстановлением водорода из воды и быстрым его проникновением по границам зёрен [3, 5, 10].

#### **1.4 Модифицирование интерметаллида $Ni_3Al$**

Легирование является эффективным методом упрочнения интерметаллических соединений. Большое количество проведенных исследований в области интерметаллидов позволило найти способы повышения пластичности и прочности алюминидов никеля в широком интервале температур. Пластичность и прочность интерметаллида  $Ni_3Al$  можно повысить измельчением зерна и легированием [3].

На основании результатов исследования [12] установлено, что низкотемпературную пластичность  $Ni_3Al$  на воздухе и во влажной среде можно повысить введением микродобавок бора (0,01-0,15 % (масс.)), который устраняет межзеренное разрушение. Благодаря такому эффекту во все современные сплавы на основе  $Ni_3Al$  добавляют бор. Относительное удлинение сплавов никеля с 23 и 24 % (ат.) алюминия и 0,1 % бора при



комнатной температуре достигает 35-50 %. Следует отметить, что добавка бора эффективна только для сплавов  $Ni_3Al$  с пониженным содержанием  $Al$  ( $< 24 \%$ ) [3, 5, 13-17].

Недостатком сплавов на основе  $Ni_3Al$ , легированных бором, является повышенная склонность к горячеломкости (снижению пластичности при температурах 500-850 °C). Это связано с проникновением кислорода по границам зерен. Этот нежелательный эффект можно уменьшить путем легирования некоторыми элементами, очищающими границы зерен от кислорода [3]. Для защиты от горячеломкости в состав сплава на основе  $Ni_3Al$  вводят хром, который обеспечивает формирование «самозалечивающейся» пленки из оксидов хрома [3, 12, 18].

Высокое сопротивление коррозии и улучшение обрабатываемости обеспечиваются высоким содержанием титана в сплаве. К тому же, введение титана способствует измельчению зерна, что благоприятно сказывается на пластичности и жаропрочности полученного материала [5].

Повышение жаропрочности сплава на основе  $Ni_3Al$  достигается введением в него вольфрама и молибдена с суммарным содержанием 6-9 %, поскольку эти добавки имеют температуру плавления выше температуры плавления интерметаллида  $Ni_3Al$  (1385 °C). Более того, вольфрам препятствует росту зерен при нагреве. Однако содержание в материале этих дорогостоящих и дефицитных элементов повышает стоимость сплава [4].

При содержании алюминия ниже 8 % (масс.) снижается стойкость к окислению при температурах выше 1000 °C. В работе [19] было исследовано влияние добавок молибдена в сплав  $Ni_3Al$  на его механические свойства. Увеличение содержания молибдена в сплаве стехиометрического состава от 0,5 до 1,0 % (ат.) привело к уменьшению величины зерна, что обуславливает высокие показатели прочности и появление пластичности материала [2].

Добавление различных легирующих элементов в интерметаллид  $Ni_3Al$  позволило создать конструкционный высокотемпературный сплав на основе данного алюминида никеля, который отличается относительно низкой

плотностью, высоким сопротивлением окислению и повышенным комплексом механических свойств. Рационально легирование соединения  $Ni_3Al$  такими элементами как  $B$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Si$ . Считается, что пластичность легированного алюминида никеля возрастает в результате уменьшения энергии активации дислокационных процессов и увеличения числа действующих систем скольжения [2, 3, 5, 10, 20].

#### *Легирование алюминида никеля цирконием*

Цирконий является эффективным легирующим элементом, что выявлено в ряде работ исследователей. Например, цирконий способствующим увеличению сопротивления ползучести  $Ni_3Al$ . В работе [21], литой материал в виде слитков сначала плавил в среде аргона в вакуумной печи, а затем подвергали гомогенизации при температуре 1430 K, в течении 48 часов, и отжигали при температуре 1223 K, в течении 24 часов. В ходе структурных исследований сплава на основе  $Ni_3AlB$  легированного  $Zr$  (0,3-1,5 ат. %), проведенных с использованием световой микроскопии было выявлено, что добавление циркония приводит к уменьшению среднего размера зерна по отношению к исходному состоянию. Увеличения содержания циркония способствовало увеличению предела текучести и твердости, а также приводит к уменьшению предела прочности при растяжении [21].

Чуанг и др. [22] при исследовании сплав  $Ni_{77}Al_{22}Zr$  обнаружили, что на границе зерен сегрегирует цирконий. Они полагают, что цирконий не влияет на пластичность материала. При этом Чибя и др. [23] считают, что  $Zr$  повышает прочность границ зерен и увеличивает значение пластичности, за счет подавления сегрегации  $S$  на границе зерен.

В работе [24] был получен материал с составом 77%  $Ni$  – 22,4%  $Al$  – 0,6%  $Zr$  (ат.). Анализ статьи показал, что после термообработки сплава  $Ni_3Al(Zr)$  без добавки бора можно получить прочность при растяжении равную 1370 МПа, предел текучести 780 МПа и пластичность 14,5 %. Также

выявлено, что пластичность увеличивается при увеличении количества сегрегированного циркония на границах зерен.

Сегрегированный цирконий на границе зерен благоприятно влияет на свойства материала. При этом в первую очередь влияет на повышение прочности материала, но также влияет на повышение значения пластичности сплава  $Ni_3Al$ , защитную функцию поверхности алюминиды никеля с добавлением циркония до 1,5 ат. %, [21, 24, 26, 28, 29, 33, 35-42].

В таблице 1.3 представлен состав сплавов на основе  $Ni_3Al$ , легированных бором и цирконием [21, 24-35]. На основе анализа сводной таблицы можно сказать, что содержание циркония, наиболее благоприятно влияющее на свойства алюминиды никеля, находится в диапазоне от 0,1 до 1,5 (ат.) %, при этом содержание бора в основном составляет 0,26 (ат.) %.

Таблица 1.3 – Состав сплавов на основе  $Ni_3Al$ , легированных B и Zr [21-35]

Состав	Ni, (ат.) %	Al, (ат.) %	B, (ат.) %	Zr, (ат.) %	Источник
$Ni_3AlBZr$	75,74	23,7	0,26	0,3	[21]
	75,74	22,5	0,26	1,5	
$Ni_3Al-Zr$	77	22,4	--	0,6	[24]
$Ni_3AlBZrFe$ (0,42) IC50	77,19	21,4	0,5	0,49	[25]
$Ni_3Al-Zr$	77	23	--	1	[26]
$Ni_3Al$ (Zr, B)	77,64	22	0,26	0,1	[27]
$Ni_3Al-Zr-B$ (примеси H, N, O, S)	76,18	23,5	0,02	0,3	[28]
	75,58			0,9	
	74,98			1,5	
$Ni-Al-7,7Cr-1,4Mo-Zr-B$	81,292	7,9	0,008	1,7	[29], (масс. %)
$(Ni_{1-y}Al_y)_{1-x}Zr_x$	77	23	--	--	[30]
	76,85	22,95	0,2		
	76,23	22,77	1		
	74	26		--	
	73,85	25,95	0,2		
$Ni_3Al$	73,26	25,74	1		
$Ni_3Al(B, Zr)$	77,76	21,8	0,1	0,34	[31]; [32]
$Ni_3Al$	76	23,9	0,1	--	[33]
$Ni_3Al-4Cr$	74	21,9		--	
$Ni_3Al-8Cr$	72	19,9		--	
$Ni_3Al-0,8Zr$	77,8	21,3	0,8		
$Ni_3Al-1,4Zr$	77,1	21,4	1,4		
$Ni_3Al-3,5Fe$	75,9	20,5		--	
$Ni_3Al-5,8Fe$	74,7	19,4		--	

Продолжение Таблицы 1.3					
Ni <sub>3</sub> Al(Zr)	77	22	--	1	[34]
Ni <sub>3</sub> Al + Ni <sub>5</sub> Zr	77	12	--	11	[35]
Ni <sub>3</sub> Al + Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	75,5	13,5		11	
NiAl + Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	69	19		12	
NiAl + Ni <sub>3</sub> Al + Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	70	18,4		11,6	
Ni <sub>3</sub> Al + Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	74	15	--	11	
NiAl + Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	71	18		11	
Ni <sub>5</sub> Zr	80	9		11	
Ni <sub>3</sub> Al	77	15		8	
	74	18	8		
Ni <sub>3</sub> Al	80	14	--	6	
	81	15		4	
Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub>	71	15		14	
	74	12		14	
NiAl	69	20	11		
Ni <sub>3</sub> Al	74	20	6		

За рубежом лидером в области фундаментальных исследований по разработке сплавов на основе  $Ni_3Al$  является Окриджская национальная лаборатория (США). Кроме того, разработкой сплавов на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  и их применением в авиационной промышленности интенсивно занимается Пекинский институт авиационных материалов. Широкое применение в промышленности получили современные сплавы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ , такие как *IC-218*, *IC-221M*, *IC-438* и другие [43].

## 1.5 Способы получения композитов из интерметаллида $Ni_3Al$

### 1.5.1 Метод направленной кристаллизации

В наше время во многих странах для того, чтобы обеспечить высокие показатели жаропрочности материалов на основе  $Ni_3Al$  и для получения изделий из них широкое применение получил метод направленной кристаллизации (метод Бриджмена-Стокбаргера), разработанный в 1925 г. [44].

Сущность метода заключается в том, что кристаллы выращивают за счет вытягивания тигля или формы с расплавом через печь, имеющую неравномерное распределение температуры по длине. Кроме того, кристаллизация этим методом может осуществляться путем плавного снижения температуры нагревателя в условиях постоянного градиента температурного поля. Формирующаяся при этом направленная структура представлена параллельными друг другу длинными столбчатыми кристаллами, ориентированными в направлении действия наибольших напряжений [44]. Данная структура обеспечивает получение материала с более высокими прочностными и термостойкими показателями [2, 44].

Данный метод широко используется Всероссийским институтом авиационных материалов (ВИАМ) для получения лопаток газотурбинного двигателя из жаропрочных сплавов. Получение изделий из алюминида никеля таким способом заключается в устранении границ зерен. Сплав на основе  $Ni_3Al$ , который выращивают данным способом, характеризуется повышением относительного удлинения при комнатной температуре. При использовании данного метода эффективность производства лопаток возрастает в 2-4 раза.

Недостатком данного метода является контакт расплава со стенками формы, затрудняющий выращивание монокристалла, поскольку образуется большое количество центров кристаллизации. Другой недостаток направленной кристаллизации заключается в том, что в кристаллах возникают значительные напряжения, приводящие к появлению дислокаций [45].

### **1.5.2 Метод горячего прессования**

Метод горячего прессования является одним из наиболее перспективных способов получения материалов с более высокими механическими свойствами при высоких температурах плавления. Данным способом материал получается мелкозернистым.

Процесс горячего прессования заключается в прессовании порошкового материала путем быстрого нагрева при умеренных нагрузках. Спекание происходит в закрытых пресс-формах при высоких температурах. Материал уплотняется за счет совместного воздействия температуры и давления. Давление повышается до 100 МПа, его величина уменьшается с повышением температуры.

С помощью горячего прессования сокращается рост зерен материала в процессе спекания. Особое внимание уделяется пресс-форме, которая должна быть сделана из жаропрочного материала, не обладающим свойством сверхпластичности и должен быть экономически выгодным.

В работе [46] авторами был предложен способ получения деталей из интерметаллидного сплава типа ВКНА (на основе  $Ni_3Al$ ), который заключается в проведении горячего изостатического прессования в две стадии с последующим охлаждением. Следует отметить, что при применении метода горячего изостатического прессования обеспечивается повышение многоциклового усталости при 900 °C на 25 %, малоциклового усталости при многоциклового усталости при 900 °C на 25 %, малоциклового усталости при 900 °C на 22-25 %, снижение микропористости в лопатках и деталях ГТД в 5 раз по сравнению с литым состоянием.

По результатам работы [47] установлено, что измельчение исходных компонентов способствует повышению предела прочности прессованного материала при изгибе на 20 % по сравнению с алюминидом никеля  $Ni_3Al$ , полученным из крупнодисперсных порошков,  $\sigma_B = 940$  МПа и  $\sigma_B = 790$  МПа соответственно. Процесс горячего прессования в этой работе был проведен под давлением прессования, равном 45 МПа. В работе [22] при увеличении давления прессования до 50 МПа, значения предела прочности на изгиб составляли ~ 1320 МПа и ~ 610 МПа. Наряду с этим возрастает и пластичность материала до 4,2 % [48].

Достоинствами метода горячего прессования являются высокие прочностные характеристики получаемых изделий, сокращение времени

спекания, поскольку процессы прессования и спекания совмещаются. Применение метода горячего прессования позволяет повысить ресурсные и эксплуатационные характеристики (более длительный ресурс работы деталей). Недостатками метода, ограничивающими его применение, являются существенный рост зерна, что сказывается на прочностных свойствах готовых материалов, быстрый износ пресс-формы, невысокая производительность процесса, высокая стоимость и возможность получения изделий только простой формы [49].

### 1.5.3 Метод электроискрового плазменного спекания

Одним из высокоэффективных способов спекания порошков развивающемся в настоящее время во многих научных центрах является метод электроимпульсного плазменного спекания. Многообразие этих способов обусловлено широким диапазоном возможностей при электрофизическом воздействии на порошковый материал. К ним относятся: электроразрядное спекание (ЭРС), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное спекание, электроимпульсное прессование, развиваемые в странах СНГ. В дальнем зарубежье к подобным методам относятся: *Field assisted sintering technique (FAST)*, *Plasma Assisted Sintering (PAS)*, *Spark Plasma Sintering (SPS)*, *and Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR)*, *Electric Dis-charge Compaction (EDC)* и ряд других [50].

Данная технология основана на спекании и агломерации порошка при относительно низких температурах. Данный процесс протекает с использованием электрического тока. Спекание можно разделить на три вида: спекание за счет выделения Джоулева тепла (спекание сопротивлением), импульсное спекание и искровое спекание.

Технология электроискрового плазменного спекания является одним из самых быстрых способов спекания. Внешний вид лабораторной установки представлен на рисунке 1.3. Системы *SPS* обладают многими



Рисунок 1.3 – Лабораторная установка искрового плазменного спекания *LABOX 1575* (Пр-во Япония)



преимуществами по сравнению с обычными системами за счет простоты эксплуатации и точного контроля энергии, а также высокая скорость спекания, высокая воспроизводимость, безопасность и надежность. Ожидается, что процесс *SPS* найдет более широкое применение при изготовлении функционально градуированных материалов, интерметаллических соединений, волокон, которые трудно спекать обычными методами спекания. История технологии, связанная с рассматриваемым процессом, началась в конце 1930-х годов, когда в США был введен процесс спекания с использованием электрического тока.

В Японии был исследован аналогичный процесс, основанный на методе спекания с применением импульсного тока и запатентован в 60-х годах. Но он не был широко распространен из-за отсутствия прикладных технологий в то время, которые связаны с промышленным производством, стоимостью оборудования. Процесс характеризуется очень высокой тепловой эффективностью из-за прямого нагрева. Порошки очень быстро уплотнялись, так как нагрев был равномерным. Очистка поверхности происходила благодаря диспергирования искровых точек [49, 50].

Главными недостатками технологии свободного спекания и горячего прессования является медленный нагрев, приводящий к увеличению длительности процесса спекания и как следствие росту зерен в спекаемых материалах, а также невозможность точного управления процессом спекания (в силу его инертности).

Таким образом, метод, заложенный в основу технологии ЭИПС, делает ее гораздо более выгодной по сравнению с традиционными технологиями спекания как за счет сокращения длительности самого процесса спекания, так и за счет возможности точного контроля и управления параметрами спекания: температуры спекания, времени изотермической выдержки, скорости нагрева, давления, и т.д. [50].

## 1.6 Применение интерметаллида $Ni_3Al$

### *Компрессионные и турбинные лопатки в авиационных двигателях*

$Ni_3Al$  используется в качестве материала для изготовления элементов авиационных двигателей. Данный сплав с коммерческим названием *IC6* разработан для усовершенствования лопастей турбины реактивных двигателей. При температуре 1050-1100 °С этот материал с покрытием, полученным из  $NiCrAlYSi$ , используется для лопаток газовой турбины второй ступени. Прочность при разрыве составляет 100 МПа, т.е. примерно на 20 МПа выше, чем русский аналог ВКНА-4У (сплав на основе  $Ni_3Al$ ). Сплав на основе  $Ni_3Al$  применяется для высокотемпературных конструкций. Так же могут использоваться в качестве материалов для усовершенствованного вентилятора авиационной техники с рабочей температурой до 1373 К [51]. Применение данного сплава обеспечивает длительность работы. Если перед лопатками ротора и направляющей лопасти сопла турбинного двигателя повысить температуру на 50-100 °С, то их масса уменьшится на 10 %, это приведет к улучшению термостойкости, следовательно, увеличится срок службы в 2-3 раза. Следует отметить, что эти материалы не требуют упрочнения с помощью термической обработки. Поэтому их производительный процесс занимает меньше времени и предполагает более низкие затраты на дефицитные металлы, такие как вольфрам, кобальт и т.д. [51, 52].

### *Роторы турбокомпрессоров в дизельных двигателях*

Интерметаллид  $Ni_3Al$  является перспективным материалом для изготовления роторов турбокомпрессоров в дизельных двигателях грузовиков. Сплав *IC-221M* может заменить никелевый сплав *IN-713C*, у которого низкая усталостная прочность и он дороже. Тем не менее, публикации о возможном использовании сплавов  $Ni_3Al$  в этой области не были зарегистрированы с 2000 года. Но учитывая продолжающуюся работу по применению авиационных двигателей, их дальнейшее развитие не исключено [52, 53].

### *Роторы водяных турбин и водяные насосы*

Сплавы на основе  $Ni_3Al$  имеют гораздо лучшую кавитационную и эрозионную стойкость, чем обычные материалы. Ожидается, что сплав *IC-50* может заменить фактически применяемые материалы. Ротор водяной турбины, выполненный из сплава  $Ni_3Al$  и имеет более длительный срок службы, его аналог из нержавеющей стали. Благодаря высокой коррозионной стойкости эти материалы могут использоваться также для работы в морской воде.

### *Изготовление запчастей для автомобилей*

Перспективным считается изготовление поршневых колец и клапанов двигателя внутреннего сгорания из  $Ni_3Al$ . Дозирующие поршни – один из элементов впрыскивания, сделан из сплава  $Ni_3Al$ , который упрочнен керамическими частицами  $Al_2O_3$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_2O_3$  и  $SiC$ . Высокая износостойкость стальных элементов необходима для того, чтобы детали не стирались об другие части системы [53]. В работах сообщается, что этот материал легче и в 5 раз прочнее, чем нержавеющая сталь, и обладает высокой коррозионной стойкостью, чем другие материалы, которые используются в настоящее время. Поэтому сплавы на основе  $Ni_3Al$  могут использоваться не только в автомобилях, но и в качестве элементов с очень высокой прочностью или поглощающей энергию, т.к. данный сплав дорогой, то его используют в качестве деталей для таких машин, как: *Audi*, *Mercedes* и *BMW*.

### *Сталелитейная промышленность*

В данной области сплав на основе  $Ni_3Al$  очень популярен и начал использоваться очень давно. Использовался в качестве переводных роликов в печах, предназначенных для термической обработки, цементации. Замена нержавеющей стали сплавом *IC-221M* позволяет значительно сэкономить затраты энергии, не требуя охлаждения водой и продлевая срок службы в 4-6 раз. По оценкам, к 2020 году использование сплава *IC-221M* в качестве передаточных валков принесет в США сбережения в размере 25 млн

долларов в год. Используется в качестве элементов и компонентов печей для процессов термообработки и цементации. Например, термической обработки поддонов, трубчатых подвесок, соединительных ремней, муфелей печи, болтов. Срок службы поддонов в печах термической обработки примерно 12-13 месяцев. Однако лотки, изготовленные из *IC-221M*, служили минимум 3,5 года без каких-либо признаков повреждений. Считается, что к 2020 году использование данного сплава в качестве материала для различных компонентов печей, принесет в США сбережение в размере 100 млн долларов за год [52, 53].

#### *Применение тонких пленок из $Ni_3Al$*

Из-за особых физических и химических свойств, связанных с относительно малым весом, ожидается, что интерметаллид  $Ni_3Al$  в форме тонких пленок и лент должен в значительной степени способствовать производству высокотехнологичных устройств микроэлектромеханических систем (МЭМС). Однако сплавы на основе  $Ni_3Al$  также имеют несколько недостатков, главным образом связанных с их низкой восприимчивостью к пластическому деформированию и высокой склонностью к хрупкому растрескиванию, что уменьшает вероятность использования в промышленности. Ожидается, что фольга из  $Ni_3Al$  будет применяться в качестве компонентов высокотехнологичных устройств. Например, в теплообменниках, микрореакторах, микроактиваторах или даже в качестве компонентов реакторных двигателей. Кроме того, их каталитические свойства могут найти применение в системах очистки воздуха от химических и биологических токсинов. Технология МЭМС уже обнаружила или найдет в будущем применение в следующих областях исследований и производства:

1. Изготовление микродатчиков, например, ускорения, давления, системы мониторинга.

2. Изготовление микрочипов: шестерни, двигатели, провода и т.д. С другой стороны, МЭМС – относительно новое направление исследования, которое было начато государственным университетом штата Орегон,

который работает с научно-производственными центрами, например: Агентство перспективных исследований обороны, Национальный научный фонд (ННФ) или Тихоокеанская северо-западная национальная лаборатория.

Технология МЭКС предназначена для применения, например, в микронасосах, тепловых испарителях, топливных элементах, химических реакторах, системе охлаждения теплообменников [54, 55]. Широкое развитие микросистем требует использование материалов с высокой прочностью и специальные физико-химические свойства. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  устройства МЭМС обладают не только высокой прочностью. Но также относительно высокой пластичностью и высокой вязкостью разрушения. Эти свойства в сочетании с высокой стойкостью к окислению и коррозии, а также высокой рабочей температурой (до 1300 °C) делают материал подходящим для МЭМС и МЭКС. Высокая термическая стабильность  $Ni_3Al$  делают его идеальным кандидатом для работы в высокотемпературных средах. Исследования подтвердили высокие эксплуатационные характеристики этого типа материала, включая его высокую скорость к сопротивлению окисления. Сопротивление окислению тонкой фольги  $Ni_3Al$  намного лучше, чем тот же сплав, но в литом состоянии. Результирующее изменение массы литого образца после пяти часов отжига было таким же, как у тонкой фольги, отожженной в течение 50 часов. Кроме того, вес фольги стабилизировался после 5 часов окисления, в то время как масса отлитого образца непрерывно увеличивалась. Разработаны фольга и ленты из  $Ni_3Al$  для конструкционных (несущей конструкции, обшивки), функциональных и многофункциональных компонентов. Помимо исследований по изготовлению и обработке фольг, также проводятся исследования по технологиям соединения и методам их формирования структуры в виде «сот» [51].

#### *Катализаторы и фильтры*

В газовых турбинах важным компонентом, изготовленным из тонкой фольги, является уплотнительное кольцо турбины, которая контролирует зазор наконечника турбины для улучшения теплового КПД. Узел

уплотнительного кольца обычно выполнен из сотовых уплотнений, припаянных к отливке из суперсплава. Традиционные сплавы, используемые для сотовых образцов, являются хромированными формообразователями, например, суперсплавами на основе никеля. Тонкие пленки из стойких к окислению сплавов, в том числе нержавеющей стали и сплавов на основе никеля, были широко оценены как высокотемпературный теплообменник в микротурбинах. Эти теплообменники, используемые для предварительного нагрева поступающего воздуха для горения, могут существенно повысить эффективность микротурбины.

#### *Элементы для электронной промышленности*

Специфические свойства интерметаллидов  $Ni_3Al$  также привлекательны для электронной промышленности. Высокая удельная прочность в сочетании с высокой рабочей температурой (по меньшей мере  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и высокой тепловой проводимостью делает их привлекательными для широкого спектра применений. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  имеют достаточно высокое содержание алюминия для создания непрерывной поверхности из оксидного слоя алюминия, который обладает высокой термостойкостью по сравнению с хромированным слоем. Более высокая теплопроводность способствует эффективности теплоотдачи, следовательно, рабочая температура более высокая. Тонкая фольга  $Ni_3Al$  является эластичной. Интерметаллические фольги  $Ni_3Al$  толщиной 25-200 мкм рассматриваются как потенциальные заменители легкие, гибкие, имеют более высокое ударное сопротивление (они не повреждаются при падении с нескольких метров) [51].

### **1.7 Выводы**

1. Интерметаллическое соединение  $Ni_3Al$  с упорядоченной кристаллической структурой  $L1_2$  является перспективным в качестве высокотемпературного конструкционного материала благодаря высокому комплексу физико-механических свойств: аномальной температурной зависимости предела текучести, высокой температуры плавления ( $1385\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),

относительно низкой плотности ( $7,5 \text{ г/см}^3$ ) и других. Однако из-за того, что у поликристаллический  $Ni_3Al$  отсутствует пластичность при комнатной температуре и низкое сопротивление ползучести при повышенной температуре, не имеет широкого практического использования в качестве самостоятельного материала.

2. Сплавы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  применяют в авиа- и ракетостроении, автомобилестроении, литейной, нефтяной и химической промышленности (например, для изготовления деталей камер сгорания с рабочей температурой до  $1300^\circ \text{C}$ , а так же компрессорные лопатки, турбинные лопатки авиационного двигателя, поршневые кольца и клапаны двигателя внутреннего сгорания). Интерметаллид в чистом виде не применяется из-за его низкого уровня пластичности. Прочность и пластичность соединения  $Ni_3Al$  повышают путем легирования различными элементами.

3. Добавление небольшого количества бора к поликристаллическому соединению  $Ni_3Al$  с большим содержанием никеля приводит к значительному повышению пластичности при комнатной температуре. Однако недостатком сплавов на основе  $Ni_3Al$ , легированных бором, является повышенная склонность к горячеломкости (снижение пластичности при температурах  $500-850^\circ \text{C}$ ).

4. Повышения свойств алюминида никеля также можно добиться получением мелкозернистой структуры, что достигается за счет механической активации или применения нанопорошков никеля и алюминия в качестве исходного сырья.

5. Микролегирование цирконием благоприятно влияет на свойства материала на основе алюминида никеля. При этом увеличивается предел прочности материала, повышается значение пластичности сплава  $Ni_3Al$ , а также повышается защитная функция поверхности алюминида никеля с добавлением циркония до 1,5 ат. %.

6. Одним из самых эффективных способов получения заготовок из  $Ni_3Al$  является метод электроискрового плазменного спекания. Основным преимуществом *SPS*-технологии является уплотнение порошков при более низких температурах и за гораздо меньшее время по сравнению со стандартным твердотельным синтезом. Малое время выдержки при температуре спекания позволяет сохранить наноструктуру в спеченных материалах. Кроме того, процесс электроискрового плазменного спекания не требует больших энергозатрат при производстве материалов.

### **1.8 Цель и задачи**

На основании проведенного литературного обзора была сформулирована цель дипломной работы. Целью работы является исследование влияния легирующих элементов на примере бора и циркония на структуру и механические свойства алюминида никеля, полученного методом электроискрового плазменного спекания механически активированных порошковых смесей.

Для достижения поставленной цели работы необходимо решить следующие задачи:

1. Формирование плотных компактированных материалов на основе алюминида никеля, легированного бором и цирконием, методом электроискрового плазменного спекания, с различным содержанием компонентов.
2. Исследование структурных особенностей полученных материалов с использованием методов оптической и растровой электронной микроскопии.
3. Проведение рентгенофазового анализа сформированных материалов с различным содержанием исходных компонентов.
4. Оценка уровня прочностных свойств по результатам дюрометрических исследований и испытаний на трехточечный изгиб.



## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что одним из наиболее эффективных способов получения качественных заготовок из интерметаллидов является *SPS*-технология.

Использование современного оборудования для проведения исследований разрабатываемых материалов позволило получить новые данные о структуре и свойствах сплава на основе  $Ni_3Al$ , полученного электроискровым плазменным спеканием порошка.

### 2.1 Материалы исследования

В качестве исходных материалов для изготовления образцов методом электроискрового плазменного спекания использовали: порошок никеля марки ПНК-УТЗ, порошок алюминия марки ПА-4, порошок циркония и аморфный бор. Частицы порошков имеют форму, которая близка к сферической, размер этих частиц варьируется от 5 до 50 мкм. Химический состав используемых порошков представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходных порошков

Марка порошка	Химический состав			
	Ni	Al	Fe	C
ПНК-УТЗ	99,8	-	0,015	0,09
ПА-4	-	98	0,35	0,01

### 2.2 Подготовка порошковых смесей

Механическую активацию проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона. Для этого порошковые смеси массой 10 г засыпали в два стальных барабана объемом 160 см<sup>3</sup>, также в каждый барабан засыпали стальные шары диаметром 8 мм и массой 200 г. Центробежное ускорение шаров соответствовало 40 g. Время проведения механоактивации составило 3 минуты. Получившиеся механокомпозиты

представлены на рисунке 2.1. На снимке отчетливо видно, что частицы механокомпозита имеют хлопьевидную форму, размер которых находится в диапазоне от 50 до 300 мкм.

Корчагин М. А. с соавторами в ходе проведения исследований внутреннего строения механокомпозита установили, что размер зерна исходных компонентов находится в нанометровом диапазоне [55]. Микрофотография внутреннего строения механокомпозита состава  $3Ni + Al$  представлена на рисунке 2.2

С целью формирования чистого интерметаллида  $Ni_3Al$  стехиометрического состава был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза предварительно механически активированной порошковой смеси состава  $(3Ni + Al)$  [56]. Инициирование СВС осуществлялось нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез проводили в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

### **2.3 Оборудование и режимы электроискрового плазменного спекания порошковых смесей**

Электроискровое плазменное спекание механоактивированной смеси никеля, алюминия, циркония и бора проводилось в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН на установке *Spark Plasma Sintering Labox-1575* (Япония). Данная установка обладает следующими характеристиками:

- Рабочая среда – вакуум, инертный газ;
- Максимальное давление прессования – 150 МПа;
- Максимальная сила тока – 7500 А;
- Максимальная температура нагрева – 2500 °С.

Процесс спекания исследуемого материала проходил следующим образом. Механоактивированную смесь засыпали в токопроводящую



Рисунок 2.1 – Изображение механокомпозита образовавшегося после механоактивации  $3Ni + Al$

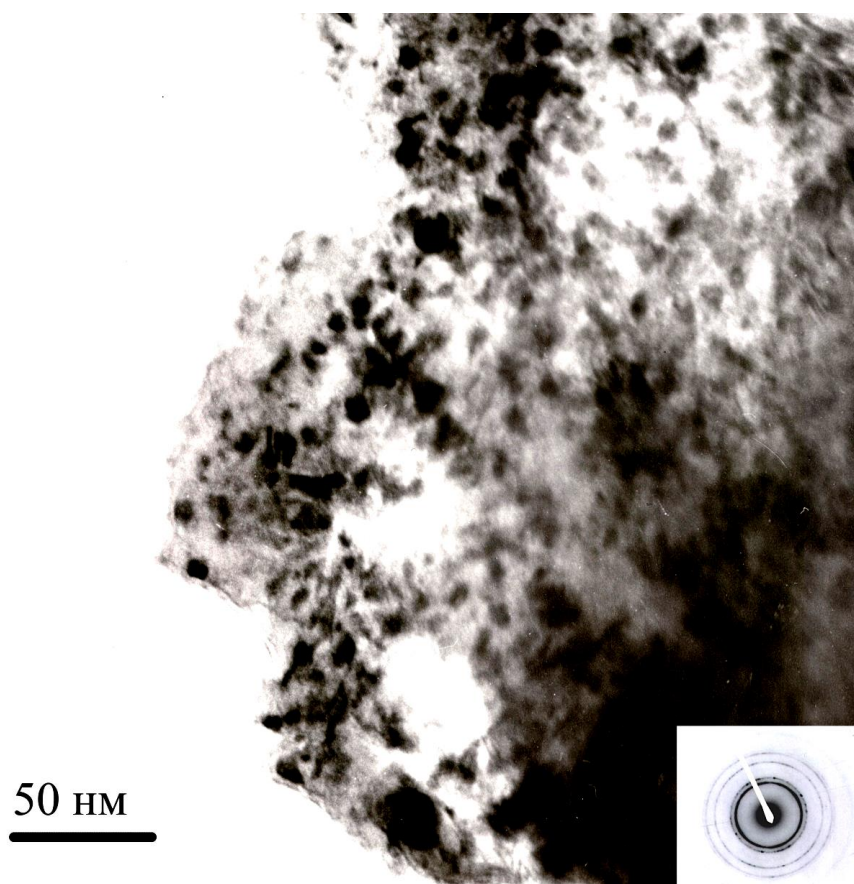


Рисунок 2.2 – Изображение внутреннего строения механокомпозита

графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 30 мм, затем ее помещали в вакуумную камеру установки ( $10^{-2}$  Па). Для увеличения электрического контакта подвижных частей пресс-формы, а также для легкого извлечения спеченного образца из нее, в качестве прослойки использовали графитовую бумагу. Графитовые пуансоны также были изолированы от заготовки дисками, выполненными из графитовой бумаги, толщина которой составляла 0,2 мм. Чтобы было меньше потерь на тепло, наружную боковую поверхность матрицы обволакивали графитовым войлоком. Для обеспечения надежного контакта между матрицей и пуансонами-электродами задавали небольшое начальное давление (4 кН). С использованием сенсорной панели управления задавали программы спекания и приложения нагрузки образцов. Процесс спекания контролировали в режиме реального времени.

При нагреве пресс-формы до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  температуру спекания фиксировали термопарой, когда температура нагрева превышала  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , использовали пирометр. Максимальная температура нагрева порошка была равной  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Время выдержки под давлением при температуре спекания составляло 5 минут. Спекание проводили при давлении прессования, равном 40 МПа. Скорость нагрева составляла  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

После спекания были получены образцы диаметром 30 мм и высотой 7 мм. Плотность материала рассчитывали гидростатическим взвешиванием. Технологические режимы спекания механоактивированных порошковых смесей с использованием SPS-технологии представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Технологические режимы спекания механоактивированных порошковых смесей

№	Смесь порошка, % (масс.)	Температура нагрева, $^{\circ}\text{C}$	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	Сила тока, кА
1	$Ni_3Al$ (CBC) + 0,1Zr	1100	40	5	100	2
2	$Ni_3Al$ (CBC) + 1Zr					

3	$85,8Ni + 13,2Al + 0,5Zr$	1100	40	5	100	2
4	$Ni_3Al (CBC) + 0,1Zr + 0,02B$					
5	$88Ni + 11,5Al + 0,5Zr + 0,02B$					
6	$87,7Ni + 11,5Al + 1,7Zr + 0,05B$					

## 2.4 Методы исследования спеченного материала на основе алюминида никеля

Для описания структурных изменений в материале, которые происходили в процессе искрового плазменного спекания порошка, были использованы методы оптической металлографии и растровой электронной микроскопии.

### 2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава спеченных образцов использовали рентгеновский дифрактометр *ARL X'TRA*. Исследуемый образец закрепляли в держателе дифрактометра, затем закрывали в камере прибора. Источником рентгеновского излучения являлась медная трубка. Дифракционные картины регистрировали с шагом  $\Delta 2\theta$  и временем накопления 1 с на одну точку.

Использование различных материалов влияет на пики и интенсивность дифракционных максимумов. Таким образом, по этим пикам можно судить о фазовом составе образца.

Полученную дифракционную картину сравнивали с имеющимися в базе данных эталонными дифракционными спектрами с использованием программы *Search Match*.

## 2.4.2 Оптическая металлография

Для проведения металлографических исследований были использованы образцы, подготовленные по стандартной технологии с использованием операций шлифования и полирования. Поскольку исследуемый материал обладает повышенной хрупкостью, подготовку образцов для металлографических исследований выполняли на проволочно-вырезном электроискровом станке *Sodick AG400L*. На установке *Buehler SimpliMet 1000* полученные образцы были запрессованы в полимерную смолу. Для этого заготовки помещали в пресс-форму и засыпали сверху необходимым количеством полимерной смолы для запрессовки. Получение шлифа происходило при температуре до 200 °С и давлении запрессовки 250 бар с последующим охлаждением. После окончания процесса запрессовки готовый шлиф извлекали из пресс-формы. Подготовка поверхности шлифа осуществлялась на шлифовально-полировальном оборудовании *Struers LaboPol-5*.

Операции шлифования исследуемой поверхности выполняли с использованием абразивных кругов различной зернистости (от 600 до 2500) и оксида алюминия с размером частиц ~ 3 мкм. Конечное полирование поверхности шлифов проводили на сукне с использованием 60 мл силики (диоксида кремния).

Для проведения металлографических исследований были использованы оптические микроскопы типа *Axio Observer A1m*. Диапазон увеличений составлял x25...x1500. Съемку изображений осуществляли камерой *AxioCam MRc5*. Структура спеченного материала была исследована в режиме светлого поля.

## 2.4.3 Растровая электронная микроскопия

Методы растровой электронной микроскопии использовали для проведения фрактографических исследований образцов, разрушенных после испытания на трехточечный изгиб. Для проведения такого рода исследований использовали растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss*

*EVO50*. Работу на нем проводили в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов в диапазоне увеличений  $\times 50 \dots \times 30000$ .

## **2.5 Определение механических свойств**

При выполнении исследований особое внимание уделялось комплексу механических свойств материала, полученного в результате искрового плазменного спекания. В качестве параметров, характеризующих механические свойства материала, использовали значения микротвердости и предела прочности при изгибе. Все испытания проводили при комнатной температуре.

### **2.5.1 ДюрOMETрические испытания**

ДюрOMETрические испытания состояли в измерении микротвердости поверхности образцов по методу Виккерса на полуавтоматическом микротвердомере *Wolpert Group 402MVD*. В качестве индентора использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ . Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,098 Н. Для определения среднего значения микротвердости на один образец наносили не менее 15 отпечатков. Доверительный интервал рассчитывали с использованием специальных формул для статистической обработки результатов механических испытаний [58].

### **2.5.2 Испытания на трехточечный изгиб**

Прочностные испытания спеченных образцов на трехточечный изгиб проводили на универсальном испытательном оборудовании *Instron 3369*. Прочностные характеристики образцов при испытании определяли в соответствии с ГОСТ 14019-2003 [59].

Для проведения испытаний на трехточечный изгиб использовали образцы прямоугольной формы размерами  $3 \times 4 \times 30$  мм<sup>3</sup>, которые вырезали из спеченных заготовок на установке электроэрозионной резки *Sodick AG400L*.

Образец устанавливали на двух опорах, изготовленных из твердого сплава, и изгибали посередине между опорами центральным толкателем до полного разрушения. Скорость перемещения траверсы при приложении нагрузки была равной 0,5 мм/мин.

## **2.6 Математическое моделирование испытаний статического нагружения (растяжение)**

Моделирование проводилось в программном обеспечении *ANSYS WORKBENCH R19.2* в модуле *Static Structural*, корень модуля представлен рисунок 2.3. Был смоделирован процесс статического нагружения посредством растяжения.

Моделирование происходило в несколько этапов. Для начала была смоделирована 3D-модель образца в программном обеспечении КОМПАС3D v18 Учебная версия.

После получения модели образца, было совершено ее импортирование в *Geometry* с форматом файла *Parasolid (x\_t)* в среду *ANSYS* при помощи модуля *Static Structural*.

Дальнейшими действиями является создание материала из которых состоят образцы. После этого происходит создание элементарной конечной сетки образца и распределение всех действующих сил на образец. По завершению распределения всех компонентов, производится расчет данных при помощи вкладки «*Solve*».

К образцу была приложена тянущая сила, составляющая 2500 Н. Распределение полной деформации рисунок 2.4, показывает максимальное значение 0,08 мм, данное значение можно считать не корректным, т. к. программный пакет *ANSYS WORKBENCH R19.2* не позволяет создать статистическое нагружение, а в место этого сила нагружения прикладывается мгновенно. Результаты суммарных напряжений показывают 754,85 Мпа рисунок 2.5. Наименьший коэффициент запаса продемонстрирован на рисунке 2.6.



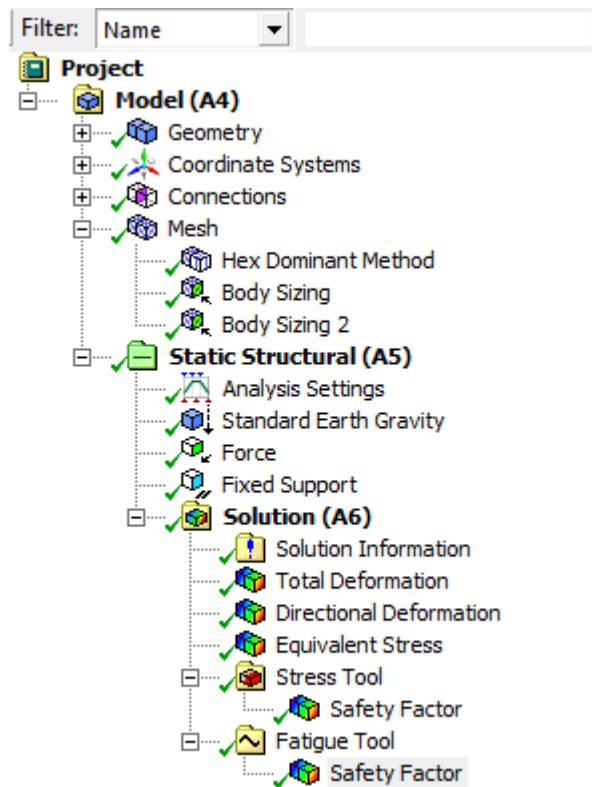


Рисунок 2.3 – Корень модуля *Static Structural*

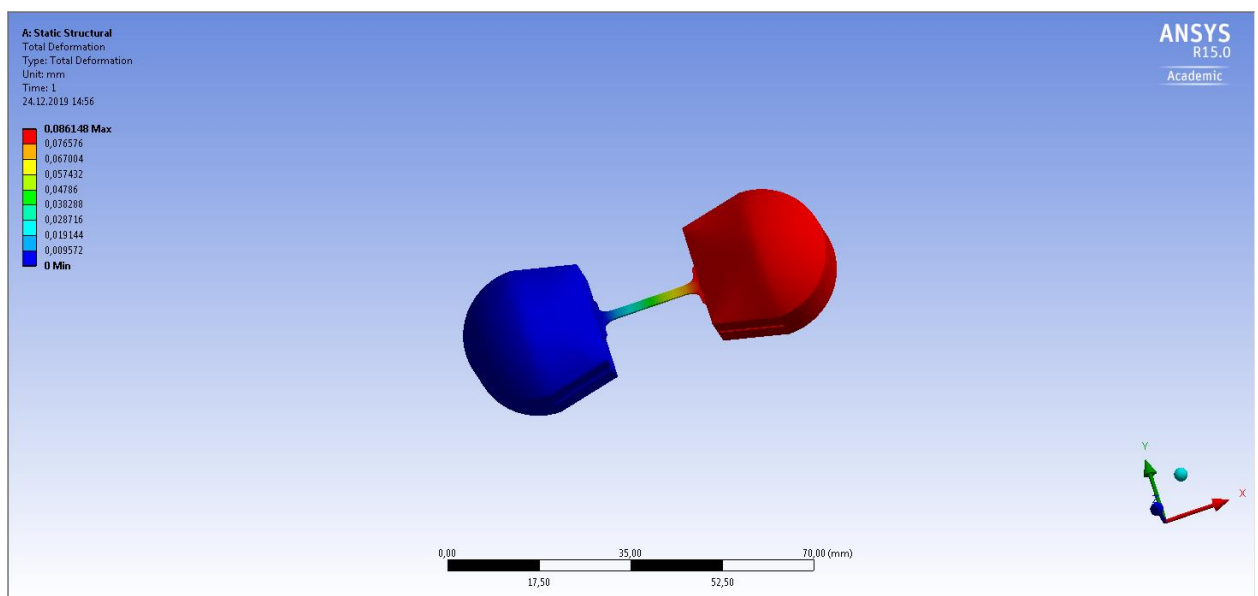


Рисунок 2.4 – Поля распределения деформаций

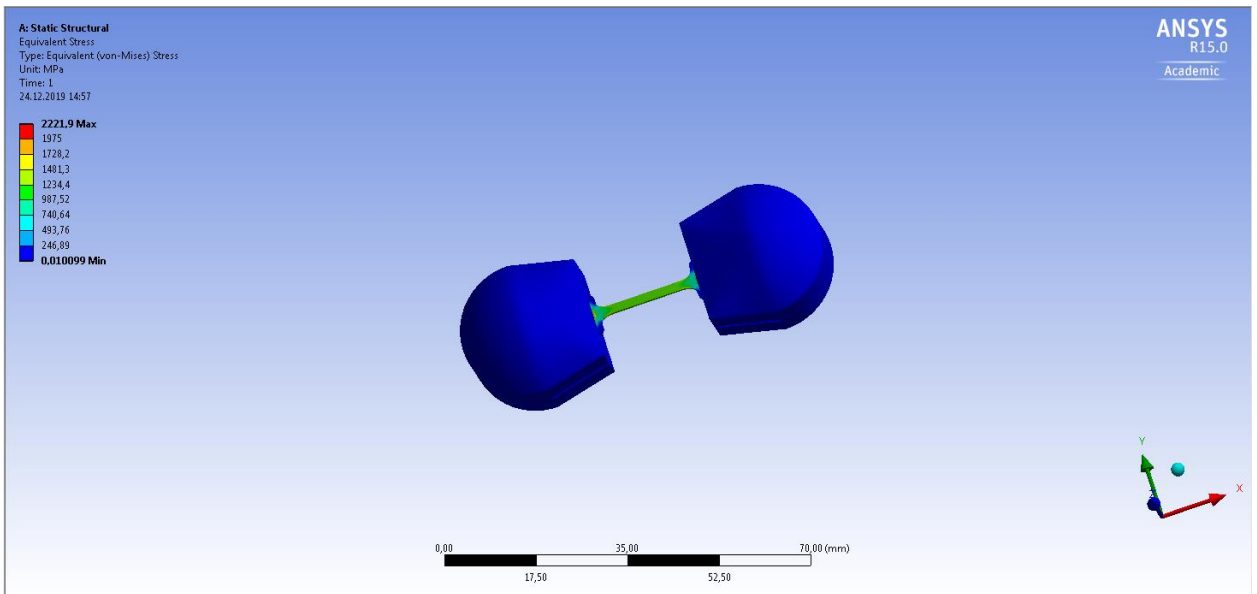


Рисунок 2.5 – Поля распределения эквивалентных напряжений

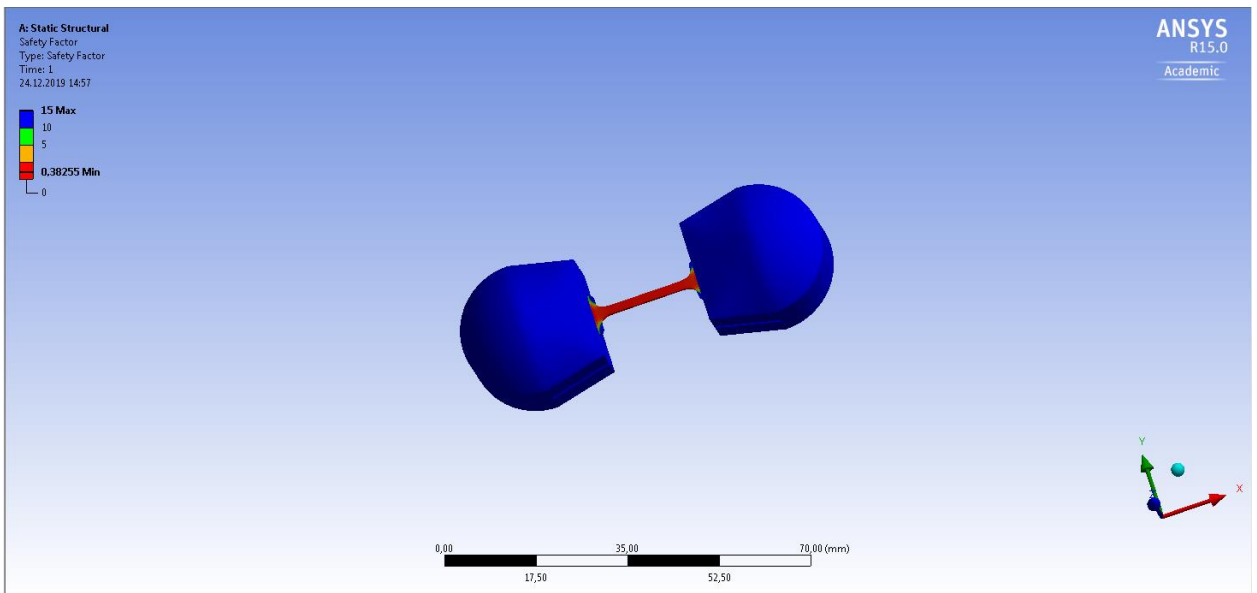


Рисунок 2.6 – Поля распределения коэффициента запаса по статической прочности

### **3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ *Ni-Al-Zr-B*, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

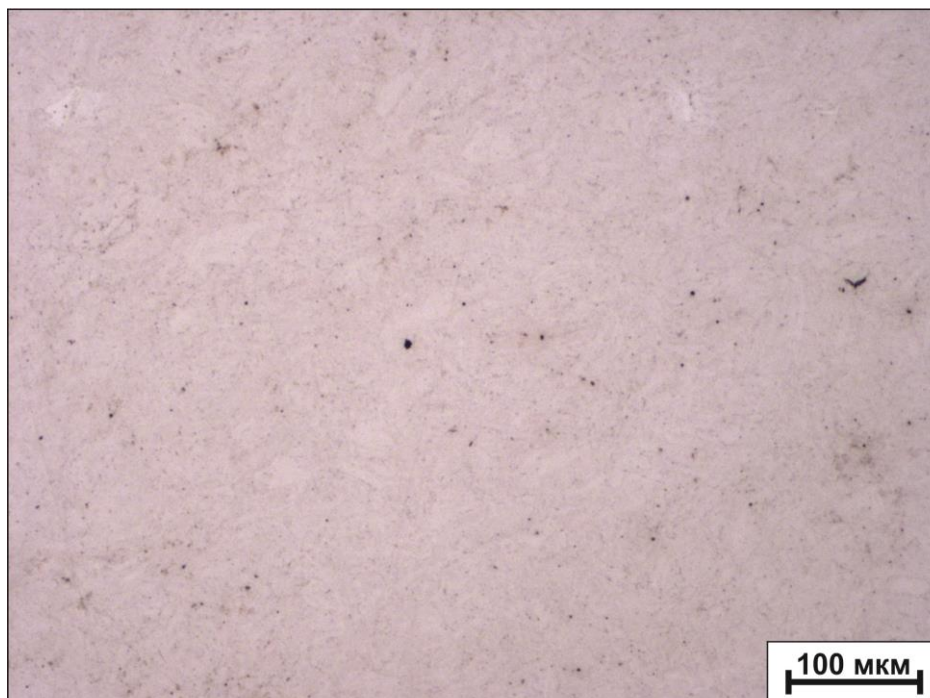
В разделе представлен анализ результатов исследований материалов на основе  $Ni_3Al$ , легированных цирконием и бором, полученных методом электроискрового плазменного спекания. Было выявлено влияние исходных порошков компонентов, а также легирования и микролегирования цирконием и бором на структуру сформированных образцов, при проведении металлографических исследований и рентгенофазовом анализе. Произведена оценка свойств, полученных материалов при проведении дюрOMETрических испытаний и испытаний на трехточечный изгиб.

#### **3.1 Структурные исследования**

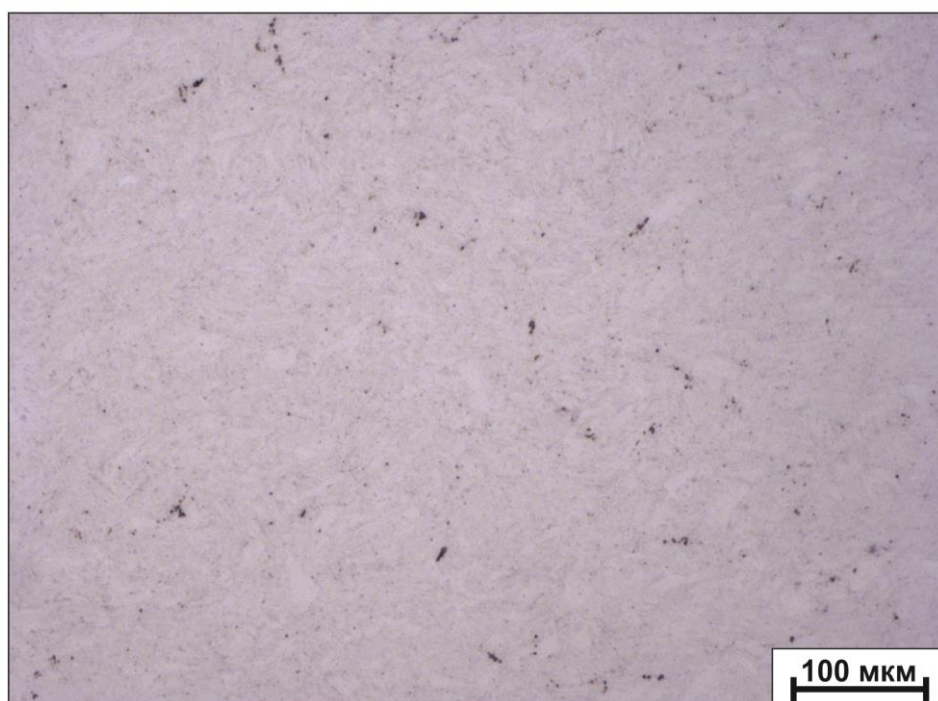
Для изучения структуры спеченных материалов проводили металлографические исследования. Метод рентгенофазового анализа применяли для подтверждения основной фазы и выявления появления новых фаз. Объектами исследования являлись шлифы, полученные по современной технологии пробоподготовки.

##### **3.1.1 Металлографические исследования**

На рисунках 3.1-3.3 представлены микрофотографии структуры материалов на основе алюминиды никеля, спеченных с разным химическим соотношением исходных элементов. Снимки сделаны с использованием оптического микроскопа *Axio Observer Z1m* в режиме светлого поля. Результаты металлографических исследований показали, что структура материалов на основе порошковых смесей из алюминия, никеля, циркония и бора, полученных по технологии электроискрового плазменного спекания, преимущественно однородна, как в продольном, так и в поперечном

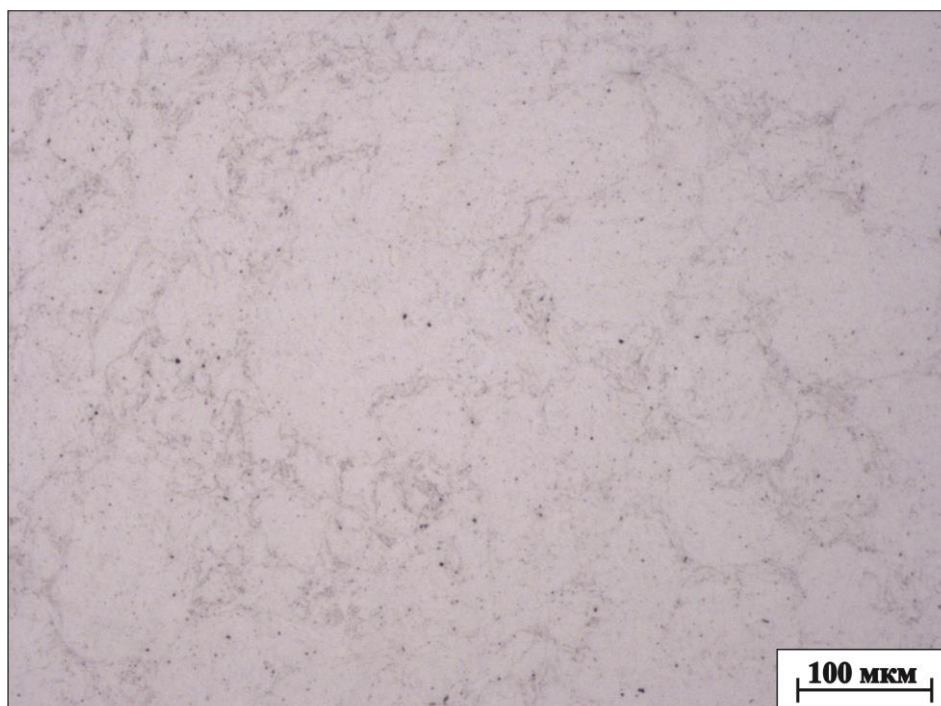


а)

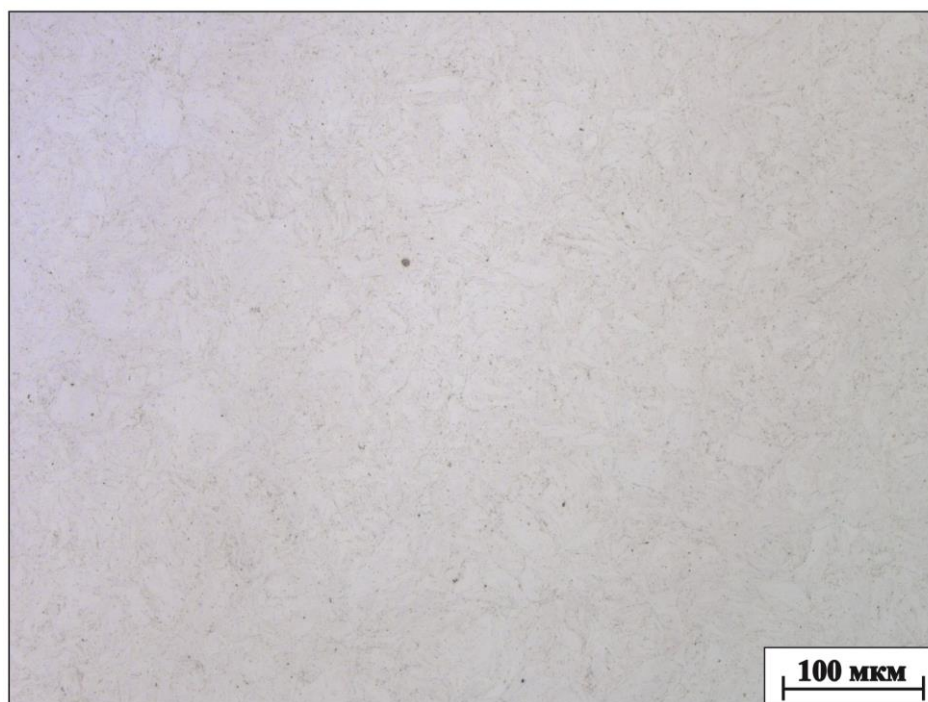


б)

Рисунок 3.1 – Изображение микроструктуры материалов, полученных методом электроискрового плазменного спекания алюминида никеля стехиометрического состава с добавлением: 0,1 (масс.) % *Zr* (а) и 1 (масс.) % *Zr* (б)

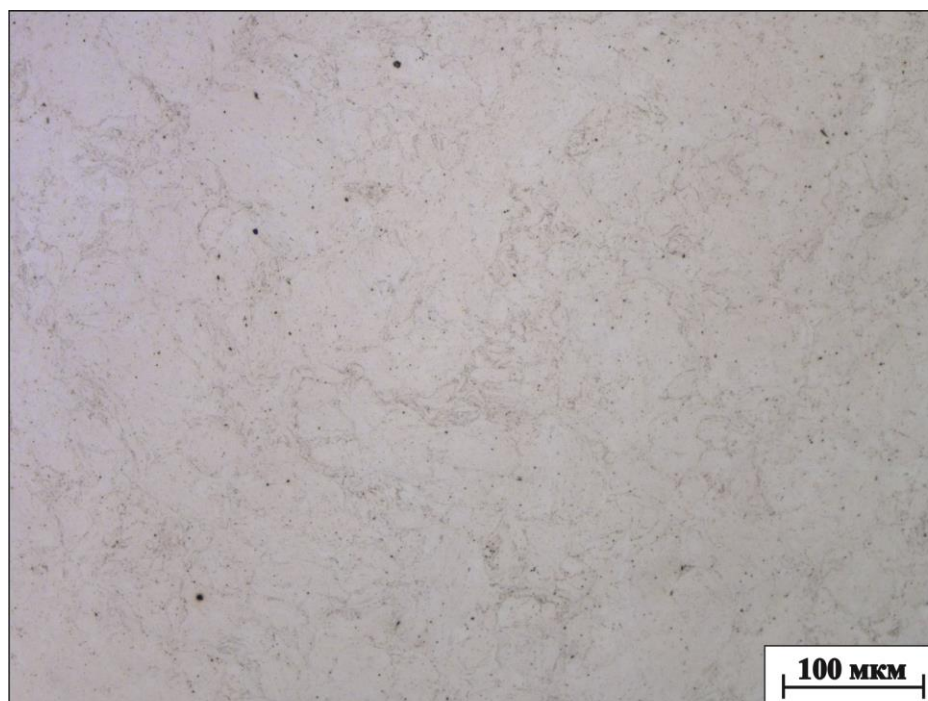


а)

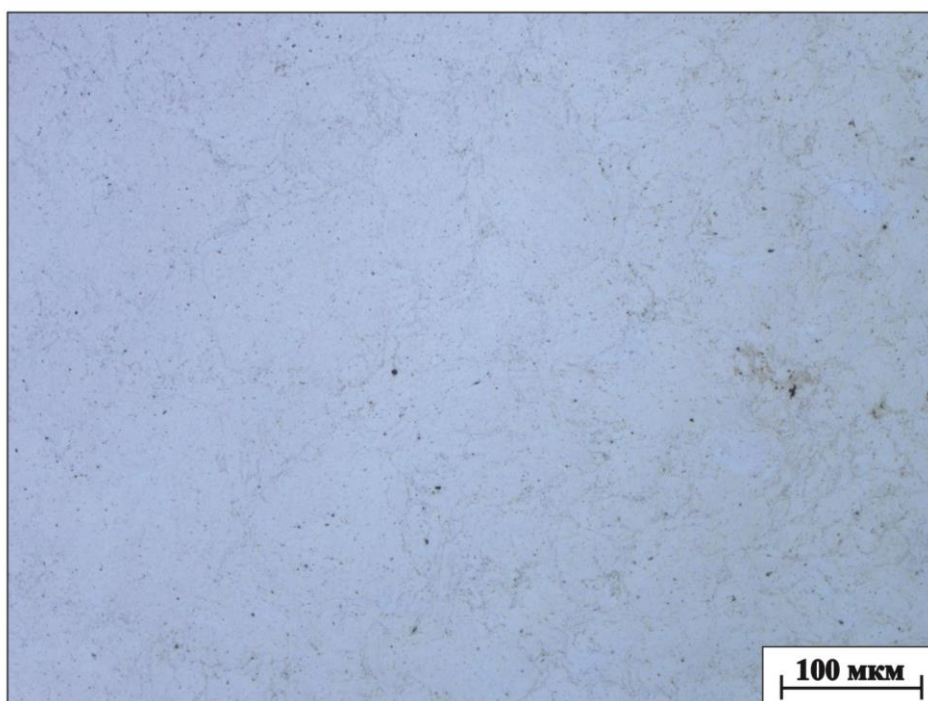


б)

Рисунок 3.2 – Изображение микроструктуры материалов, полученных методом электроискрового плазменного спекания алюминида никеля нестехиометрического состава с добавлением 1 (масс.) %  $Zr$  (а) и алюминида никеля стехиометрического состава с добавлением 0,5 (масс.) %  $Zr$  + 0,02 (масс.) %  $B$  (б)



а)



б)

Рисунок 3.3 – Изображение микроструктуры материалов, полученных методом электроискрового плазменного спекания алюминида никеля нестехиометрического состава с добавлением: 0,5 (масс.) %  $Zr$  + 0,02 (масс.) %  $B$  (а) и 1,7 (масс.) %  $Zr$  + 0,05 (масс.) %  $B$  (б)

сечениях. Между частицами не наблюдается четких границ раздела, что обусловлено исходной формой частиц (хлопьевидные).

За счет использования технологии электроискрового плазменного спекания у полученных материалов отсутствуют макро- и микротрещин. Однако следует отметить, что для всех материалов характерно присутствие микропор.

Результаты расчета плотности на основе данных, полученных методом гидростатического взвешивания, представлены в таблице 3.1.1. Полученные результаты показали, что плотность спеченных образцов находится в диапазоне от 96,8 до 98,9 % относительно теоретической плотности алюминида никеля ( $7,5 \text{ г/см}^3$ ). Также можно сделать выводы о том, что при увеличении содержания легирующего элемента (*Zr*) в спеченном соединении  $Ni_3Al$ , полученному методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, относительная плотность уменьшается. При использовании нестехиометрического состава соединения  $Ni_3Al$  относительная плотность ближе к теоретической по сравнению с материалом на основе алюминида никеля, полученным методом СВС.

Таблица 3.1.1 – Плотность и относительная плотность спеченных материалов на основе  $Ni_3Al$

№	Химический состав исследуемого материала, масс. %				Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %
	Ni	Al	Zr	B		
1	Ni <sub>3</sub> Al (СВС)		0,1	–	7,31	97,5
2	Ni <sub>3</sub> Al (СВС)		1	–	7,26	96,8
3	85,8	13,2	1	–	7,37	98,3
4	Ni <sub>3</sub> Al (СВС)		0,5	0,02	7,36	98,1
5	88	11,5	0,5	0,02	7,42	98,9
6	87,7	11,5	1,7	0,05	7,41	98,8

### 3.1.2 Рентгенофазовый анализ материалов системы «Ni-Al-Zr-B»

Результаты рентгенофазового анализа полученных материалов на основе алюминида никеля представлены в таблице 3.1.2. Анализ полученных

результатов свидетельствует о том, что после спекания порошковых смесей всех шести составов методом электроискрового плазменного спекания, основной фазой полученных материалов является соединение  $Ni_3Al$ . Вторая фаза, зафиксированная в составе под номером 6,  $Ni_2Al_3$ . Смещение пиков на рентгенограммах не зафиксировано, что свидетельствует о том, что параметры решетки не изменились. Рентгенограммы спеченных образцов изображены на рисунке 3.4.

Таблица 3.1.2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных методом SPS

№	Состав, масс. %	Присутствующие фазы
1	$Ni_3Al$ (CBC) + 0,1Zr	$Ni_3Al$
2	$Ni_3Al$ (CBC) + 1Zr	
3	85,8Ni + 13,2Al + 1Zr	
4	$Ni_3Al$ (CBC) + 0,1Zr + 0,02B	
5	88Ni + 11,5Al + 0,5Zr + 0,02B	
6	87,7Ni + 11,5Al + 1,7Zr + 0,05B	$Ni_3Al, Ni_2Al_3$

### 3.2 Оценка механических свойств спеченного материалов

Для определения прочностных свойств материалов, полученных с использованием технологии электроискрового плазменного спекания порошковых смесей системы «Ni-Al-Zr-B» проводили дюрOMETрические испытания, как один из простых методов оценки механических свойств, испытания на трехточечный изгиб.

#### 3.2.1 ДюрOMETрические испытания

На микротвердомере *Wolpert Group 402MVD* определяли микротвердость полученных образцов по методу Виккерса с нагрузкой на алмазный индентер равной 0,098 Н. Результаты дюрOMETрических испытаний материалов, полученных SPS-методом механоактивированных порошковых смесей, представлены в виде гистограммы на рисунке 3.5.



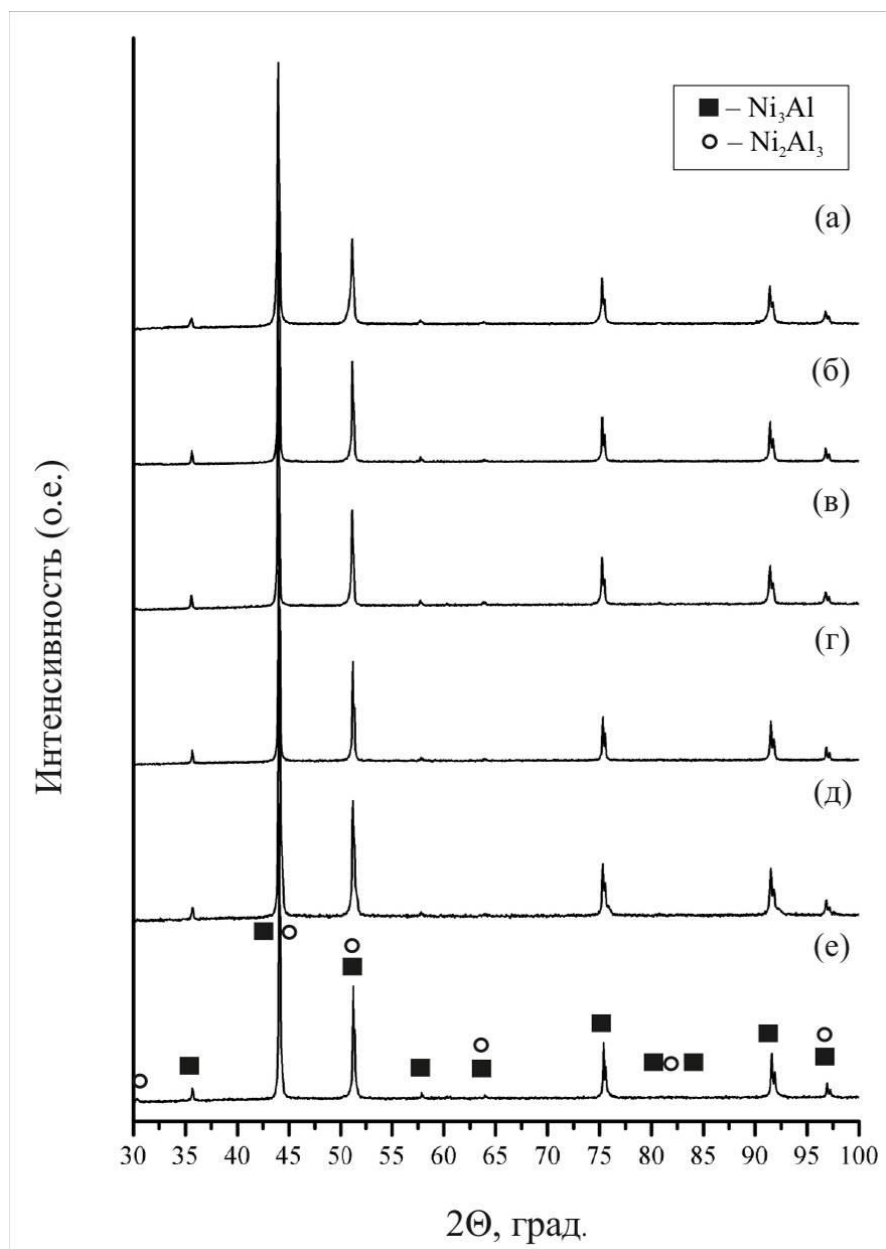


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы образцов, полученных спеканием *SPS*-методом механически активированных порошковых смесей:  $Ni_3Al$  (CBC) + 0,1% (масс.) циркония (а);  $Ni_3Al$  (CBC) + 1 % (масс.) циркония (б); 85,8Ni + 13,2Al + 1Zr (масс. %) (в);  $Ni_3Al$  (CBC) + 0,1Zr + 0,02B (масс. %) (г); 88Ni + 11,5Al + 0,5Zr + 0,02B (масс. %) (д) и 87,7Ni + 11,5Al + 1,7Zr + 0,05B (масс. %) (е)

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при микролегировании алюминид никеля, полученного СВС-методом (режим №1), значение микротвердости выше, чем при легировании нестехиометрического соединения  $Ni_3Al$  (режим №3). Однако, увеличение добавки циркония к порошковой смеси, полученной по режиму №1, снижает микротвердость с 6,9 до 6,6 ГПа (режим №2).

Наибольшее значение микротвердости (8,2 ГПа) было зафиксировано для материала, полученного по режиму №4 за счет одновременного микролегирования цирконием и бором (0,1 и 0,02 масс. % соответственно) алюминид никеля и проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На основании анализа полученных результатов можно сказать, что увеличение масс. % легирующих элементов приводит к снижению значения микротвердости  $Ni_3Al$ , полученного методом СВС. Но увеличение масс. % легирующих добавок к нестехиометрическому соединению  $Ni_3Al$  повышает микротвердость с 6,6 до 7,6 ГПа (режимы №5 и №6). Также на основе результатов можно сказать, что экспериментальные данные исследуемых материалов существенно отличаются друг от друга и составляют 6,6-8,2 ГПа.

### **3.2.2 Результаты испытаний на трехточечный изгиб**

Так как материал на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  является хрупким, то для определения предела прочности необходимо использовать испытания на трехточечный изгиб. Определение предела прочности на изгиб производилось на основе ГОСТ 14019-2003. Результаты прочностных испытаний представлены в виде гистограммы на рисунке 3.5.

Материал, изготовленный по режиму №1 ( $Ni_3Al$  (СВС) + 0,1Zr (масс. %)), обладает наименьшей прочностью на изгиб и составляет 760 МПа. При увеличении количества содержания циркония (масс. %) прочность повышается, что можно заметить при сравнении режимов №1 и №2 (760 и 930 МПа), а также значительное повышение прочности при одновременном

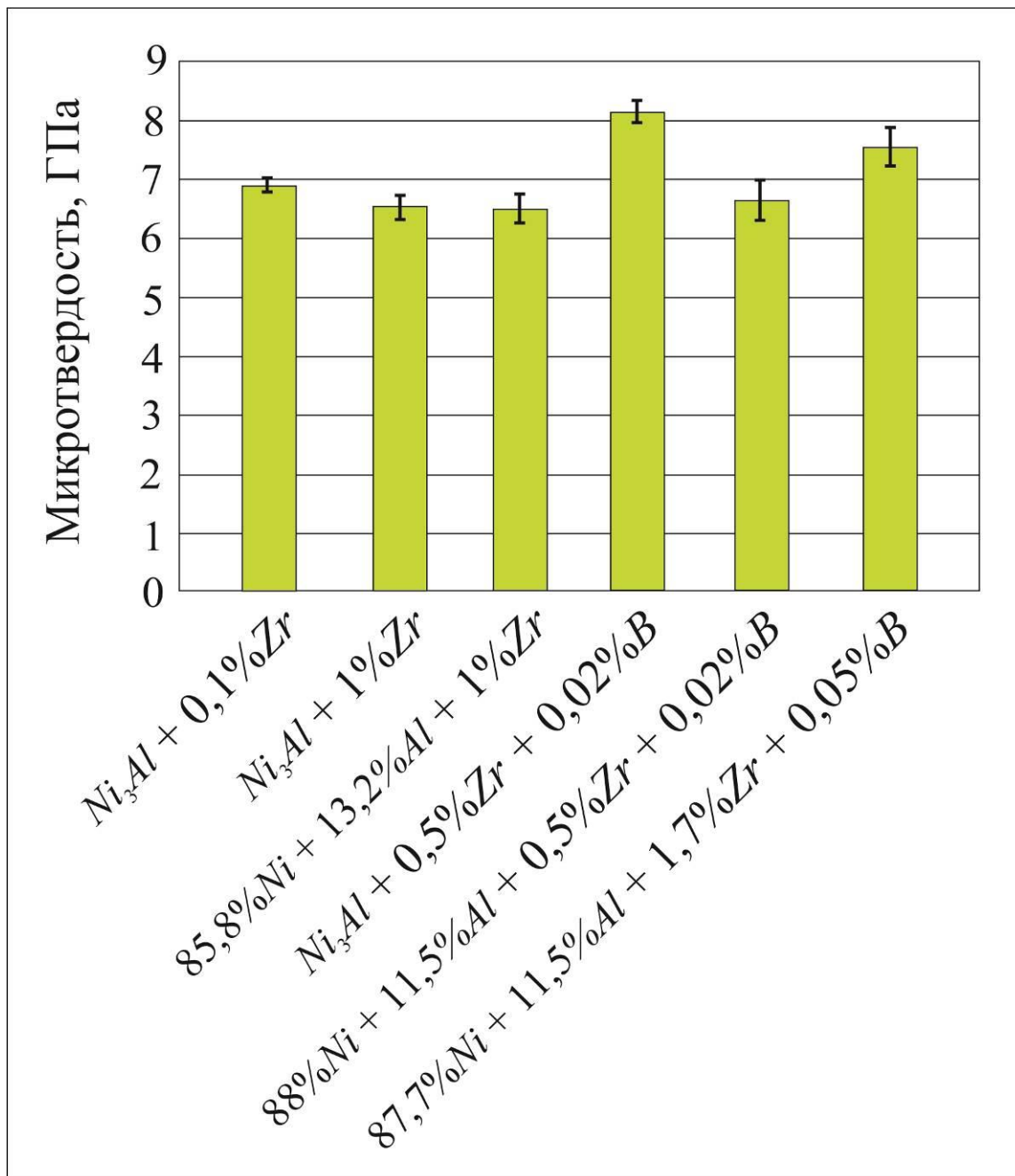


Рисунок 3.5 – Микротвердость материалов, полученных *SPS*-спеканием порошковых смесей на основе алюминида никеля с различным содержанием легирующих элементов с предварительной механоактивацией

930 МПа), а также значительное повышение прочности при одновременном легировании цирконием и бором из режимов №3 и №6 (1150 и 2650 МПа). Также можно сделать вывод, что для увеличения прочности готового материала лучше использовать нестехиометрический состав соединения  $Ni_3Al$  при дополнительном легировании, что видно по гистограмме, представленной на рисунке 3.5; при этом предел прочности на изгиб увеличивается с 760 до 2650 МПа. В сравнении с нелегированным материалом на основе  $Ni_3Al$  (785 МПа) [10], полученным *SPS*-спеканием с предварительной механоактивацией предел прочности увеличился более чем в 3 раза.

Фрактографические исследования свидетельствуют о том, что в образцах при нагружении во время испытаний на трехточечный изгиб происходило преимущественно интеркристаллитное разрушение. Изломы исследуемых материалов после испытаний на трехточечный изгиб представлены на рисунках 3.6-3.8.

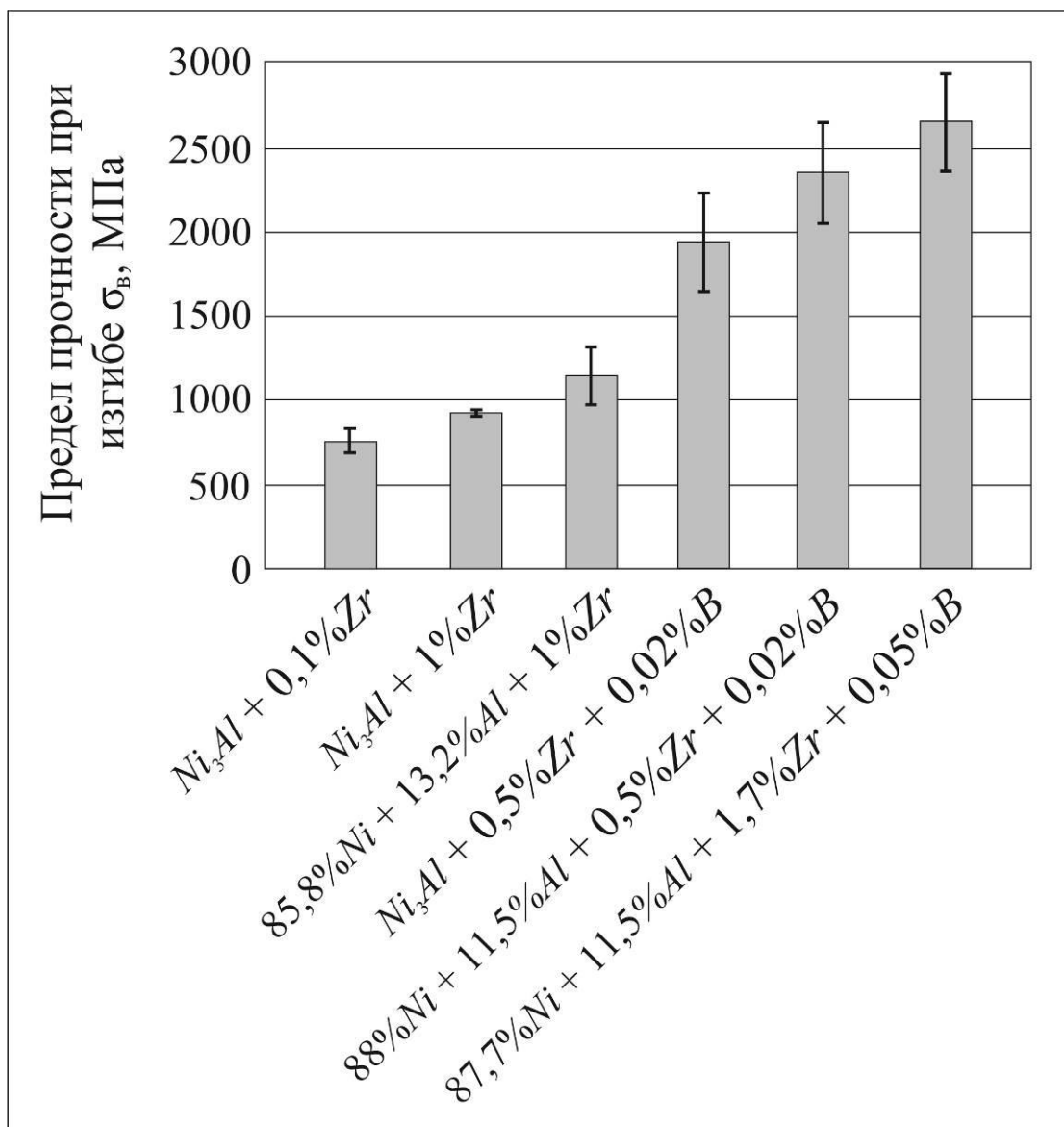


Рисунок 3.5 – Предел прочности материалов, полученных *SPS*-спеканием порошковых смесей на основе алюминида никеля с различным содержанием легирующих элементов с предварительной механоактивацией

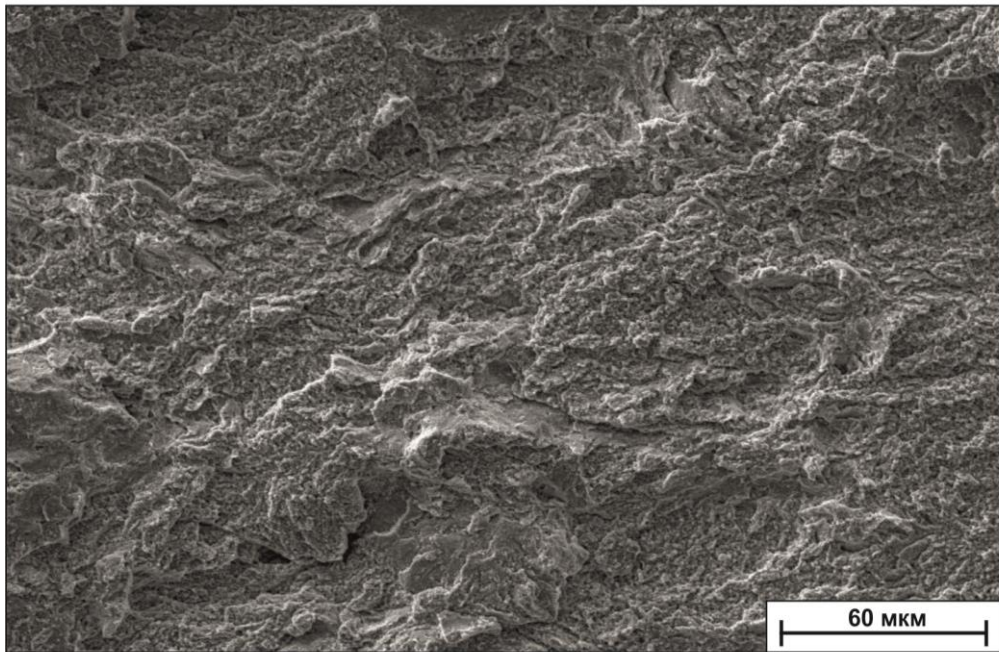


а)

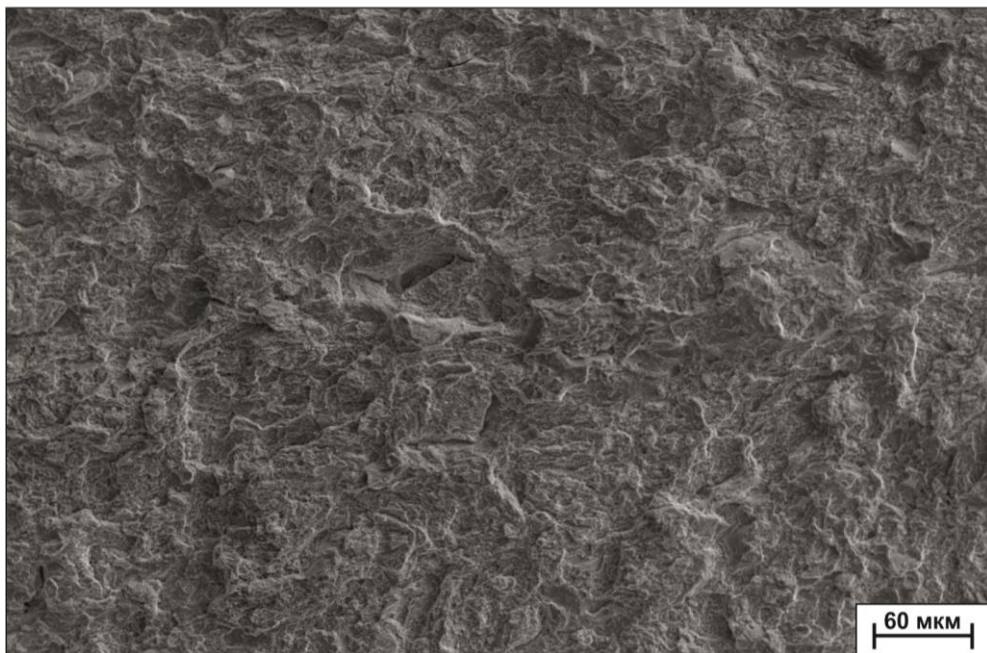


б)

Рисунок 3.6 – Микрофотографии изломов материалов после проведения испытаний на трехточечный изгиб, полученных методом электроискрового плазменного спекания алюминида никеля стехиометрического состава с добавлением: 0,1 (масс.) % *Zr* (а) и 1 (масс.) % *Zr* (б)



а)

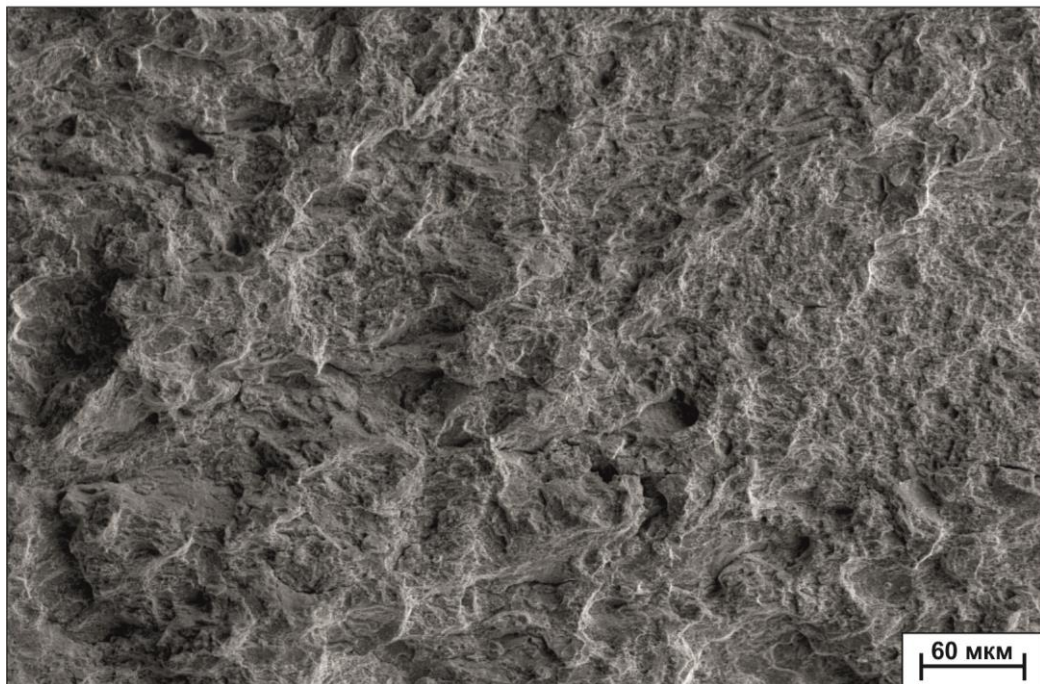


б)

Рисунок 3.7 – Микрофотографии изломов материалов после проведения испытаний на трехточечный изгиб, полученных методом электроискрового плазменного спекания алюминида никеля нестехиометрического состава с добавлением 1 (масс.) %  $Zr$  (а) и алюминида никеля стехиометрического состава с добавлением 0,5 (масс.) %  $Zr$  + 0,02 (масс.) %  $B$  (б)



а)



б)

Рисунок 3.8 – Микрофотографии изломов материалов после проведения испытаний на трехточечный изгиб, полученных методом электроискрового плазменного спекания алюминида никеля нестехиометрического состава с добавлением: 0,5 (масс.) %  $Zr$  + 0,02 (масс.) %  $B$  (а) и 1,7 (масс.) %  $Zr$  + 0,05 (масс.) %  $B$  (б)



### 3.3 Выводы

1. Метод электроискрового плазменного спекания позволяет получить плотные малодефектные компактированные материалы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ , легированных цирконием и бором, полученных механической активацией порошковых смесей и последующим самораспространяющемся высокотемпературным синтезом.

2. В результате проведения предварительной механической активации порошковых смесей, состоящих из алюминия, никеля, циркония и бора, и последующим самораспространяющемся высокотемпературным синтезом были сформированы материалы с наноструктурой, размер зерна составляет 40-50 нм.

3. Структура материалов на основе алюминида никеля, полученных по технологии электроискрового плазменного спекания механоактивированных порошковых смесей с добавлением циркония и бора, преимущественно однородна как в продольном, так и в поперечном сечениях. После электроискрового плазменного спекания в процессе роста зерен исходные частицы увеличиваются примерно в 4 раза.

4. При увеличении содержания легирующего элемента (Zr) в спеченных материалах на основе соединения  $Ni_3Al$ , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, относительная плотность уменьшается. При использовании нестехиометрического состава соединения  $Ni_3Al$  относительная плотность выше, чем при спекании после СВС и значение ближе к теоретической плотности, составляет 98,9 %.

5. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в материалах из порошковых смесей на основе алюминида никеля, полученных электроискровым плазменным спеканием, с добавлением циркония и бора, основной фазой является соединение  $Ni_3Al$ . Но также были зафиксированы пики фазы  $Ni_2Al_3$  у материала, полученного по режиму №6 ( $87,7Ni + 11,5Al + 1,7Zr + 0,05B$ ).

6. Увеличение количества легирующих элементов в спеченных материалах, таких как бор и цирконий, приводит к повышению значения микротвердости соединения нестехиометрического состава с 6,6 ГПа до 7,6 ГПа и до 8,2 ГПа для стехиометрического состава, полученного СВС-методом. В то время как при легировании отдельно цирконием соединения  $Ni_3Al$  стехиометрического состава, полученного методом-СВС, уменьшение содержания циркония с 1 до 0,1 масс. % способствует повышению уровня микротвердости с 6,6 ГПа до 6,9 ГПа.

7. Увеличение количества циркония и бора способствует повышению предела прочности при изгибе спеченного соединения  $Ni_3Al$  как стехиометрического состава, полученного методом-СВС, так и соединения  $Ni_3Al$  нестехиометрического состава, до 1940 МПа и до 2650 МПа соответственно. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что предел прочности увеличился более чем в 3 раза. Следует обратить внимание на то, что цирконий не приводит к повышению пластичности, об этом свидетельствует характер разрушения материалов.

8. В ходе анализа полученных данных был выбран состав материала с оптимальными свойствами. А именно сплав, полученный по режиму №6, имеющий состав «87,7Ni + 11,5Al + 1,7Zr + 0,05B», обладающий следующими характеристиками: плотность составляет 7,41 г/см<sup>3</sup>, микротвердость равна 7,6 ГПа, предел прочности равен 2650 МПа.

## 4 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ПОРОШКОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И УСТАНОВКОЙ ДЛЯ ИХ СПЕКАНИЯ

### 4.1 Техника безопасности

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, которые должны пройти инструктаж по технике безопасности (не менее двух раз в год). Если же рабочий не ознакомился с данными требованиями, то его автоматически не допускают до оборудования.

Работодатель должен обеспечить безопасность на рабочем месте. Согласно статье 163 ТК РФ к таким условиям относятся:

1. Исправное состояние помещения и оборудования.
2. Надлежащее качество материалов, с которыми будет взаимодействовать рабочий.
3. Санитарно-гигиенические, психологические и др. факторы.

При работе с порошковой смесью на основе  $Ni_3Al$  следует учесть некоторые факторы. Никель является одной из основных причин аллергии, очень токсичен, то есть негативно влияет на организм человека. Чаще всего отравление никелем происходит через дыхательные пути. Хроническое отравление никелем приводит к риску развития онкологических заболеваний. Поражаются такие органы, как: легкие, печень, кожа [58].

Алюминий обладает незначительной токсичностью. В первую очередь действует на нервную систему (приводит к тяжелым расстройствам центральной нервной системы). Алюминиевая пыль обладает выраженным раздражающим и слаботоксичным действием и при вдыхании может вызвать раздражение слизистых оболочек носа, глаз и развитие алюминоза легких. Так же негативно влияет на людей, у которых есть проблемы с почками. При постоянном взаимодействии с алюминием может развиваться рак молочной железы [59]. Исходя из этого в цехах должны соблюдаться такие правила:

1. Установлены вытяжки и пылесборники.

2. При уборке пыли рабочие должны пользоваться мочальными швабрами. Обмывка или протирание тряпками допускается только после сухой уборки. Уборка полов должна производиться каждую смену, а уборка стен, потолков и оборудования – один раз в неделю.

3. Порошки должны храниться в тарах из цветного металла.

4. Упаковка порошка должна быть механизирована.

5. При хранении порошка на складе должны соблюдаться правила пожаро- и взрывобезопасности.

6. В помещении должны быть огнетушители [62].

#### **4.2 Техника безопасности при работе с SPS-установкой**

Электроискровое плазменное спекание порошкового тела реализуется благодаря пропусканию через проводящие частицы высокой силы электрического тока. Вокруг любого проводника с электрическим током образуется электромагнитное поле.

Вследствие этого основными опасными факторами являются высокие напряжения в электрической схеме и электромагнитное излучение [63]. Поражая человека, электрический ток оказывает следующие негативные воздействия:

- Термическое. Нагрев тканей человека возникает из-за того, что человеческое тело оказывает сопротивление электрическому току. Вследствие этого, возможны термические ожоги.

- Механическое. Электрический ток, подобно нервным импульсам, заставляет сокращаться мышечные ткани, возникают судороги. Возможна остановка легких, сердечной мышцы.

- Электролитическое. Происходит разрыв электрических связей в цитоплазме клеток, разложение других органических жидкостей. Это вызывает нарушение физико-химического состава тканей.

- Биологическое. Возникает сбивание естественных биоритмов, биоэлектрических процессов.

Вследствие этого, перед работой на любых электроустановках следует внимательно осмотреть целостность изоляции токоведущих элементов. Также для обеспечения безопасности при работе с электрическими установками применяют схемы защитного заземления или зануления, предотвращающие от особо тяжелых последствий воздействия электрического тока.

Важно помнить о средствах индивидуальной защиты, а именно: перчатки из диэлектрических материалов, резиновые боты или галоши. Ремонт, очистка оборудования должен проводиться специалистами только при его полном обесточивании.

Электромагнитное излучение также негативно воздействует на человеческий организм. Излучение стремится повысить общую или локальную температуру организма, заставляя интенсивнее работать систему терморегуляции человека, тратя на это энергию и приводя к повышенной утомляемости. Продолжительное воздействие электромагнитного излучения на человека оказывает негативное воздействие прежде всего на нервную, сердечно-сосудистую и половую системы [63].

Слабую терморегуляционную систему имеют глаза. При длительных воздействиях повышается риск развития катаракты. Вследствие этого инженеры-лаборанты, работающие с SPS-установками, а также рабочие термисты должны носить специальные защитные очки. В соответствии с ГОСТ 12.1.002-84 [64], нахождение человека в зоне с напряженностью не более 5 кВ/м допустимо не более 8 часов.

### **4.3 Пожаро- и взрывоопасность порошков**

В технологии получения металлических порошков и изделий из них основными операциями являются: размол используемых материалов; смешивание порошков; уплотнение материала (прессование, прокатки и др.);

спекание порошковой смеси; обработка изделий шлифованием, резанием. В процессе выполнения данных операций возможно загрязнение атмосферы различными пыле- и газообразными веществами. Некоторые из этих веществ оказывают вредное воздействие на человека или являются пожаро- и взрывоопасными [65, 66].

Пожаро- и взрывоопасность этих веществ обусловлены применением легковоспламеняющихся и хорошо горящих мелкодисперсных порошков. Алюминиевый порошок в виде аэрозоля взрывоопасен, а в насыпном состоянии (в виде аэрогеля) – пожароопасен. Для обеспечения безопасных условий труда в предприятиях применяются меры по технике безопасности и охране труда. При выполнении работы следует соблюдать правила, которые специально разработаны для технологических процессов порошковой металлургии [65].

#### **4.4 Охрана окружающей среды**

При эксплуатации электроустановок должны приниматься меры предупреждения или ограничения вредного воздействия на окружающую среду выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и сбросов в водные объекты. А также снижение звукового давления, вибрации, электрических и магнитных полей и иных вредных физических воздействий, и сокращение потребления воды из природных источников.

Количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу не должно превышать установленных норм предельно допустимых выбросов, сбросов загрязняющих веществ в водные объекты – норм предельно допустимых или временно согласованных сбросов. Напряжённость электрического и магнитного полей не должна превышать предельно допустимых уровней этих факторов, норм звуковой мощности оборудования, установленных соответствующими санитарными нормами и стандартами.

По эксплуатации маслonaполненного электрооборудования должны быть разработаны мероприятия по предотвращению аварийных выбросов его

в окружающую среду. Также должны быть смонтированы маслоприёмники, маслоотводы и маслосборники в соответствии с требованиями действующих правил устройства электроустановок [67]. Маслоприёмные устройства должны содержаться в состоянии, обеспечивающем приём масла в любое время года. При эксплуатации установок, образующих токсичные отходы, должна обеспечиваться их своевременная утилизация, обезвреживание и захоронение. Складирование токсичных отходов не допускается.

Эксплуатация электроустановок без устройств, обеспечивающих соблюдение установленных санитарных норм и правил и природоохранных требований или с неисправными устройствами, не обеспечивающими соблюдение этих требований, не допускается. В целях охраны водных объектов при эксплуатации электроустановок от загрязнения необходимо руководствоваться действующим законодательством, государственными и отраслевыми стандартами по охране водных объектов от загрязнения.

Объём оснащённости электроустановок системами контроля, техническими средствами измерений и учёта электрической энергии должен соответствовать требованиям нормативно-технической документации и обеспечивать: контроль над техническим состоянием оборудования и режимами его работы; учёт выработанной, отпущенной и потреблённой электроэнергии; соблюдение безопасных условий труда и санитарных норм и правил; контроль над охраной окружающей среды [68].

#### **4.5 Регламентированные перерывы**

Время жизнедеятельности человека подразделяется на рабочее и нерабочее. В рамках трудовой деятельности рабочее время – это время, в течение которого работник в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и условиями трудового договора должен исполнять трудовые обязанности, а также иные периоды времени, которые в соответствии с трудовым кодексом относятся к рабочему времени.

Согласно ст. 91 ТК РФ нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю. Режим рабочего времени должен предусматривать продолжительность рабочей недели, работу с ненормированным рабочим днём для отдельных категорий работников, продолжительность ежедневной работы, время начала и окончания работы, время перерывов в работе, чередование рабочих и нерабочих дней, которые устанавливаются правилами внутреннего трудового распорядка. Рабочая неделя может быть пятидневной с двумя выходными днями, шестидневной с одним выходным днём, а также рабочая неделя с предоставлением выходных дней по скользящему графику. Работа в течение двух смен подряд запрещается (ст. 103 ТК РФ).

В течение рабочего дня работнику должен быть предоставлен перерыв для отдыха и питания продолжительностью не более 2 часов и не менее 30 минут, который в рабочее время не включается. Работа в выходные и праздничные дни запрещается. Ежегодно работникам предоставляется отпуск в течение 28 календарных дней с сохранением места работы, должности и среднего заработка [69].



## 5 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЯ

### 5.1 Затраты на исходные порошки и расходные материалы

Для расчета стоимости готового продукта (мишени для магнетронного распыления) из материала на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  диаметром 50 мм и высотой 6 мм необходимо учитывать следующие затраты: на исходные материалы, на основную и дополнительную заработную плату производственных рабочих, страховые взносы и накладные расходы. В таблице 5.1 приведена стоимость исходных порошков и расходных материалов, необходимых для получения готового изделия с использованием SPS-технологии, для одновременного изготовления 9-ти мишеней.

Таблица 5.1 – Стоимость материалов для процесса спекания

Наименование продукции, кол-во	Цена продукции, руб.
Порошок марки ПНК УТЗ, 752 г	6792
Порошок марки ПА-4, 96 г	64
Порошок $Zr$ , 5,5 г	175
Порошок $B_{амор}$ , 0,2 г	7
Графитовая бумага, 110x160 мм <sup>2</sup>	300
Графитовый войлок, 0,2 м <sup>2</sup>	600
Графитовая пресс-форма, 1 шт.	5000
Итого	12938

### 5.2 Амортизация установки *LABOX-1575*

Расчет ежемесячной амортизационных отчислений проводится по формулам (1) и (2) [69]:

$$A = K * \frac{H_A}{100\%} \quad (1)$$

$$H_A = \frac{100\%}{T_r} \quad (2)$$

где  $K$  – капитальные вложения в электрооборудование (8792600 руб.);

$T_r$  – гарантийный срок службы оборудования, мес., для установки *LABOX-1575* составляет 10 лет [70].

$$H_A = \frac{100\%}{T_r} = \frac{100\%}{120} = 0,833$$

$$A = K * \frac{H_A}{100\%} = 8792600 * \frac{0,83}{100\%} = 73242,4 \text{ руб.}$$

Но в нашем случае необходимо узнать почасовую амортизацию для этого получившуюся сумму необходимо разделить на количество рабочих часов (в среднем 22 рабочих дня в месяце и 10-ти часовой рабочий день), а также умножить на количество часов затраченных при спекании брикетов:

$$A = \frac{73242,4}{220} * 2,75 = 915,5 \text{ руб.}$$

### 5.3 Заработная плата

На производстве используется тарифная система оплаты труда. При этой системе оплачивается то время, которое работник фактически отработал. Тарифная система позволяет в определенной степени учитывать различия в квалификации работников, сложность, степень ответственности и интенсификации их труда, а также условия, в которых выполняется технологический процесс.

Начисленная зарплата ( $ЗП_n$ ) определяется с учетом районного коэффициента рассчитывается по формуле (3) и складывается из основной заработной платы (расчет по формуле (4)) и дополнительной заработной платы на социальное страхование (расчет по формуле (5)):

$$ЗП_n = K_p * (ЗП_o + ЗП_{доп}) \quad (3)$$

$$ЗП_0 = t * T_c \quad (4)$$

$$ЗП_{доп} = K_d * ЗП_0 \quad (5)$$

где  $K_p = 1,25$  – районный коэффициент;

$K_d = 0,3$  – коэффициент, учитывающий дополнительную заработную плату и страховые взносы;

$t = 3$  – фактически отработанное на производстве время, ч;

$T_c$  – часовая тарифная ставка рабочего соответствующего разряда, руб./ч.

Часовая тарифная ставка рассчитывается по формуле (6):

$$T_c = \frac{МРОТ}{t_ч} * k_T \quad (6)$$

где МРОТ = 12130 – минимальный размер оплаты труда в Новосибирской области в 2020 году, руб./месяц;

$t_ч = 176$  – количество рабочих часов в месяце, ч;

$k_T = 2,15$  – тарифные коэффициенты рабочих (7 разряд рабочего).

Таким образом, переходим к расчету начисленной заработной платы:

$$T_c = \frac{МРОТ}{t_ч} * k_T = \frac{12130}{176} * 2,15 = 148,2 \text{ руб.}$$

$$ЗП_0 = t * T_c = 3 * 148,2 = 444,6 \text{ руб.}$$

$$ЗП_{доп} = K_d * ЗП_0 = 0,3 * 444,6 = 133,4 \text{ руб.}$$

$$ЗП_н = K_p * (ЗП_0 + ЗП_{доп}) = 1,25 * (133,4 + 444,6) = 722,5 \text{ руб.}$$

Результаты расчетов по заработной плате производственного рабочего представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Заработная плата производственного рабочего

Наименование	Сумма, руб.
Часовая тарифная ставка	148,2
Основная ЗП (тарифная)	444,6
Дополнительная ЗП	53,4
Основная ЗП+доп. ЗП	578
Начисления ЗП	722,5

#### 5.4 Затраты на электроэнергию

В данном пункте приведен расчет затрат на электроэнергию только для технологического процесса. Затраты на электроэнергию рассчитываются следующим образом:

$$\mathcal{E} = \mathcal{C} * N * t_{\text{зан}} ,$$

где  $\mathcal{C}$  – цена за 1 кВт/ч электроэнергии, руб.;

$N$  – мощность электрооборудования по паспорту, кВт;

$t_{\text{зан}}$  – время использования оборудования, ч.

По Новосибирской области с 1 января 2020 года по 30 июня 2020 года действует одноставочный тариф на электроэнергию – 2,68 руб./кВт·ч. Мощность *SPS*-установки *LABOX-1575* составляет 35 кВт [71, 72].

Для формирования брикетов электроустановка *SPS* была использована 3 раз в течение 5 минут. До спекания проводятся подготовительные работы в течении 15 минут: подготовка пресс-формы, разрезание и укладка графитовой бумаги и графитового войлока, засыпание порошка. После спекания установка остается включенной до полного остывания образцов, как правило, это занимает ~ 35 минут. Суммировав все время, при котором оборудование было включено, общее время составляет 165 минут (или 2,75 ч).

Таким образом, сумма затрат на электроэнергию составляет:

$$\text{Э} = 2,68 * 35 * 2,75 = 258 \text{ руб.}$$

### 5.5 Смета затрат на выполнение производственной практики

В таблице 5.5 приведена смета затрат на выполнение выпускной квалификационной работы.

Таблица 5.5 – Смета затрат

№	Элемент затрат	Сумма затрат, руб.	% от общей суммы
1	Затраты на материал	12938	87,2
2	Амортизация оборудования (LABOX-1575)	915,5	6,2
3	Заработная плата	722,5	4,9
4	Затраты на электроэнергию	258	1,7
5	Итого	14834	100
6	Рентабельность (25 % от общих затрат)	3709	
7	Стоимость изготовления изделий при прохождении производственной практике	18543	
8	НДС (18 %)	3338	
9	Итого с учетом НДС (за 9 шт.)	21881	

Таким образом, произведенные в экономическом разделе расчеты показывают, что цена изделия из материала на основе интерметаллида  $Ni_3Al-Zr-V$  диаметром 50 мм и высотой 6 мм составляет 2431 рублей. По сравнению с традиционными никелевыми сплавами, которые содержат большое количество дорогостоящих элементов, что приводит к увеличению стоимости готового продукта, стоимость изделия из сплава  $Ni_3Al-Zr-V$  более чем в два раза ниже.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современной промышленности, в частности, в ракето- и авиастроении встает вопрос о создании материалов, обладающих особыми свойствами. Для ученых представляют особый интерес материалы на основе алюминиды никеля, преимуществами которого являются высокая температура плавления, аномальная зависимость предела текучести от температуры нагрева материала и химическая устойчивость. Однако материалы такого типа не представляется возможным использовать в больших масштабах на производстве из-за низкого значения пластичности и устойчивости к механическому воздействию.

Для получения высококачественных изделий из порошковых материалов в последнее время применяется технология электроискрового плазменного спекания. Применение данной технологии позволяет получить материал, обладающий более высокой твердостью, прочностью и трещиностойкостью за гораздо меньшее время по сравнению со стандартным твердофазный синтезом, а также сохранить наноструктуру.

Решением является легирование бором и цирконием. Одновременное легирование и применение *SPS*-технологии с предварительной механоактивацией оказывают положительное влияние на прочностные характеристики, о чем свидетельствуют результаты выполненной работы. Спекание хлопьевидных механокомпозиций на основе алюминиды никеля, легированных 1,7 масс. % *Zr* и 0,05 масс. % *B* позволяет получить материалы с преимущественно однородной структурой, относительной плотностью 98,6 %, микротвердостью 7,6 ГПа и пределом прочности при изгибе равным 2650 МПа. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что предел прочности увеличился более чем в 3 раза, а микротвердость увеличилась на 20 %. Однако положительного влияния легирования цирконием на пластичность спеченного алюминиды никеля не выявлено. Об этом свидетельствует хрупкий излом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б. А. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов / Б. А. Колачев, Елагин В. И., Ливанов В. А. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 1999. – 416 с.
2. Синельникова В. С. Алюминиды / В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин ; ред. Г. В. Самсонов . – Киев: Наукова думка, 1965. – 244 с.
3. Гринберг Б. А. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 358 с.
4. Каблов Е. Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е. Н. Каблов, Е. Р. Голубовский. – М.: Машиностроение, 1998. – 463 с.
5. Каблов Е. Н. Литейные конструкционные сплавы на основе алюминиды никеля / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, О. А. Базылева // Двигатель. – 2010. – № 4 (70). – С. 22-26.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
7. Хансен М. Структуры двойных сплавов. В 2 т. Т. 1 / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 1188 с.
8. Nash P. *Al-Ni (Aluminum-Nickel), Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* / P. Nash, M. F. Singleton, J. L. Murray // ASM International, Materials Park, OH. – 1991. – P. 3-11.
9. Структура и механические свойства монокристалла  $Ni_3Al$  при высокотемпературной деформации / Н. Н. Степанова, Д. И. Давыдов, Д. П. Родионов, Ю. И. Филиппов, Ю. Н. Акшенцев, Н. И. Виноградова, Н. В. Казанцева // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110. – № 6. – С. 1-7.

10. Шевцова Л. И. Структура и механические свойства материалов на основе алюминидов никеля, полученных по технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей: дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 2015.

11. Колобов Ю. Р. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением: монография // Под науч. Ред. Е. Н. Каблова и Ю. Р. Колобова. М.: Издательский дом МИСиС, 2008. – 326 с.

12. Базылева О. А. Особенности легирования интерметаллида  $Ni_3Al$  при создании высокотемпературных сплавов // Материаловедение. – 1998. – № 7. – С. 13-15.

13. Liu C. T. *Ni<sub>3</sub>Al aluminide alloys // Structural Intermetallics / Ed. Darolia R. et al. The Miner., Met. and Mater. Soc. – 1993. – P.365-377.*

14. Садко С. Н. Влияние бора на механические свойства интерметаллидного соединения  $Ni_3Al$  / С. Н. Садко, Д. А. Немолочнов, Д. Р. Цыплухина, Л. И. Шевцова // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 5–9 дек. 2016 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – Ч. 3. – С. 189-190.

15. Shevtsova L. I. *The effect of preliminary mechanical activation on the structure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al+B material obtained by SPS / L. I. Shevtsova, A. A. Bataev, V. Mali, M. Esikov, V. Sun Shin Yan, D. Nemolochnov, T. Zimoglyadova // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 743. – P. 19-24.*

16. Shevtsova L. I. *Fabrication of Ni<sub>3</sub>Al+B material by mechanical activation and spark plasma sintering / L. I. Shevtsova, M. A. Korchagin, M. A. Esikov, D. A. Nemolochnov // Fundamental bases of mechanochemical technologies (FBMT–2018): book of abstr. of the 5 intern. conf., Novosibirsk, 25–28 June 2018. – Novosibirsk: IPC NSU, 2018. – P. 46.*

17. Волков Д. С. Исследование интерметаллида  $Ni_3Al$ , полученного SPS-методом и легированного бором, после коррозии в щелочах / Д. С. Волков, Л. И. Шевцова, Д. А. Немолочнов // Наука. Технологии. Инновации:



сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 3. – С. 187-191.

18. Бунтушкин В. П. Механические и эксплуатационные свойства литейного жаропрочного сплава на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  / В. П. Бунтушкин, Е. Н. Каблов, О. А. Базылева // *Металлы*. – 1995. – № 8. – С. 70-73.

19. Гринталь Р. Д. Сб. «Механические свойства металлических соединений». – М., 1962. – 250 с.

20. Каблов Е. Н. Малолегированные легкие жаропрочные высокотемпературные материалы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  / Е. Н. Каблов, В. П. Бунтушкин, К. Б. Поварова, О. А. Базылева, Г. И. Морозова, Н. К. Казанская // *Металлы*. – 1999. – № 1. – С. 58-65.

21. *Hujek P. Ductilization of  $Ni_3Al$  by alloying with boron and zirconium / P. Hujek, I. Sulima, S. Wierzbinski // Archives of Materials Science and Engineering. – 2009. – Vol. 40. – № 2 – P. 69-74.*

22. *Chuang T. H. The mutual effects of boron, zirconium and aluminium on grain boundary segregation in  $Ni_3Al$  intermetallic compounds // // Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol. A 141. – P. 169-178.*

23. *Chiba A. Hanada S. Watanabe S. Ductility of recrystallized Zr-doped  $Ni_3Al$  alloys fabricated by isothermal hot-forging // Materials Transactions, JIM. – 1994. – Vol. 35. – № 4. – P. 286-290.*

24. *Li Y. Tensile properties of  $Ni_3Al(Zr)$  alloy at room temperature and the mechanism of ductility through Zr improving / Y. Li, J. Guo, L. Zhou, H. Ye // Rare Metal Materials And Engineering. – 2004. – Vol. 33. – № 10. – P. 1061-1064.*

25. *Ball J. Large strain deformation of  $Ni_3Al+B$ : IV. The effect of Zr and Fe additions / J. Ball, B. Zeumer, G. Gottstein // Intermetallics. – 1995. – Vol. 3. – P. 209-219.*

26. *Li Y.F. Effect of recrystallization on room-temperature mechanical properties of Zr-doped  $Ni_3Al$  alloy / Y.F. Li, J.T. Guo, L.Z. Zhou, H.Q. Ye // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58. – P. 1853-1856.*

27. Polkowski W. *Evolution of crystallographic texture and strain in a fine-grained Ni<sub>3</sub>Al (Zr, B) intermetallic alloy during cold rolling* / W. Polkowski, P. Jozwik, K. Karczewski, Z. Bojar // *Archives of civil and mechanical engineering*. – 2014. – P. 1-11.

28. Hyjek P. *Mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al alloyed with boron and zirconium elements* / P. Hyjek, S. Wierzbinski // *Cracow*. – 2006. – P. 219-223.

29. Motejadded H.B. *Dissolution mechanism of a Zr rich structure in a Ni<sub>3</sub>Al base alloy* / H.B. Motejadded, M. Soltanieh, S. Rastegari // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 27. – № 10 – P. 885-892.

30. Li Y. *Zirconium – induced softening in hyperstoichiometric Ni<sub>3</sub>Al* / Y. Li, J. Guo, H. Ye // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 21. – № 2. – P. 207-210.

31. Bhattacharya B., Ray R.K. *Deformation behavior of a Ni<sub>3</sub>Al(B,Zr) alloy during cold rolling: Part I. changes in order and structure* / B. Bhattacharya, R.K. Ray // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2000. – Vol. 31A. – P. 3001-3010.

32. Bhattacharya B., Ray R.K. *Deformation behavior of a Ni<sub>3</sub>Al(B,Zr) alloy during cold rolling: Part II. microstructural and textural changes* / B. Bhattacharya, R.K. Ray // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2000. – Vol. 31A. – P. 3011-3021.

33. Cermak J., Rothova V. *Surface barrier for hydrogen permeability in Ni<sub>3</sub>Al – influence of Cr, Fe and Zr* / J. Cermak, V. Rothova // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9. – P. 403-408.

34. Li Y. *Effect of recrystallization on environmental embrittlement of a Ni<sub>3</sub>Al(Zr) alloy* / Y. Li, J. Guo, L. Zhou, H. Ye // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2004. – Vol. 40. – № 5. – P. 499-503.

35. Tiwary C. *Intermetallic eutectic alloys in the Ni-Al-Zr system with attractive high temperature properties* / C. Tiwary, V. V. Gunjal, D. Banerjee, K. Chattopadhyay // *MATEC Web of Conferences*. – 2014. – Vol. 14. – P. 01005.

36. Немолочнов Д. А. *Алюминид никеля, легированный цирконием, полученный путем механоактивации и последующего SPS* / Д. А.

Немолочнов, Л. И. Шевцова // III Всероссийская конференция (с международным участием) "Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам", посвященная 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (HTSSC-2019): тез. докл.: Новосибирск, 1-5 окт. 2019 г. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – С. 152.

37. Немолочнов Д. А. Структура и механические свойства алюминида никеля, легированного цирконием, полученного SPS-методом / Д. А. Немолочнов, Л. И. Шевцова, К. А. Скороход, Т. А. Зимоглядова, Н. Ю. Черкасова // XXI Международная научно-практическая конференция "Металлургия: технологии, инновации, качество" (Металлургия-2019): тр. в 2 ч., Новокузнецк, 23-24 окт. 2019 г. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2019. – Ч. 2. – С. 200-204.

38. Немолочнов Д. А. Влияние циркония на микроструктуру и механические свойства  $Ni_3Al$ , полученного методом SPS / Д. А. Немолочнов, Л. И. Шевцова // Инновации в машиностроении (ИнМаш–2019): сб. тр. X Междунар. науч.-практ. конф., Кемерово-Шерегеш, 26-29 нояб. 2019 г. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2019. – С. 377-381.

39. *Fabrication of the  $Ni_3Al - Zr$  materials by mechanical activation and spark plasma sintering / L. I. Shevtsova, D. A. Nemolochnov, M. A. Esikov, E. A. Lozhkina, N. Y. Cherkasova [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167. – P. 020328.*

40. Иванчик И. С. Влияние добавок циркония на структуру и свойства алюминида никеля, полученного методом SPS / И. С. Иванчик, С. Н. Иванчик, Л. И. Шевцова, Д. С. Волков, Д. А. Немолочнов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Машиностроение. – 2019. – Т. 19. – № 4. – С. 21-27.

41. Шевцова Л. И. Исследование материалов, полученных в процессе электроискрового плазменного спекания алюминида никеля и циркония / Л. И. Шевцова, Д. А. Немолочнов, Д. С. Волков // Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций :

междунар. конф.; Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: 8 Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвящ. 50-летию основания Ин-та химии нефти: тез. докл., Томск, 1-5 окт. 2019 г. – Томск: Изд. Дом ТГУ, 2019. – С. 326-327.

42. Немолочнов Д. А. Влияние циркония на структуру и свойства алюминиды никеля, полученного методом SPS / Д. А. Немолочнов, Л. И. Шевцова // XII Всероссийской научной конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации" (НТИ-2018): сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 3-7 дек. 2018 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. – Ч. 3. – С. 225-229.

43. *Pawel J. Applications of Ni<sub>3</sub>Al Based Intermetallic Alloys—Current Stage and Potential Perceptivities / P. Jozwik, W. Polkowski, Z. Bojar // Materials Science and Technology. – 2015. – Vol. 8. – P. 2537-2568.*

44. Каблов Е. Н. / Направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов / Е. Н. Каблов, В. Н. Толорайя, И. М. Демонис, Н. Г. Орехов // Технология легких сплавов. – 2007. – № 2. – С. 3-23.

45. Каблов Е. Н. Сплав на основе интерметаллида *Ni<sub>3</sub>Al* – перспективный материал для лопаток турбин / Е. Н. Каблов, Б. С. Ломберг, В. П. Бунтушкин, Е. Р. Голубовский, С. А. Мубояджян // МиТОМ. – 2002. – № 7. – С. 16-19.

46. Патент 2451767 Рос. Федерация, МПК С 22 F1/10. Способ обработки деталей из сплава на основе никеля / Базылева О. А.; заявитель и патентообладатель Рос. Федерация в лице Министерства промышленности и торговли Рос. Федерации. - №2010132697/02; заявл. 04.08.2010; опубл. 27.05.2012, Бюл. – № 15. – 6 с.

47. *Meng J. Fabrication of NiAl by hot pressing from element powders / J. Meng, C. Jia, Q. He // Rare metals. – 2007. – Vol. 26. – № 3. – P. 222-225.*

48. *Meng J. Effect of mechanical alloying on the structure and property of Ni<sub>3</sub>Al fabricated by hot pressing / J. Meng, C. Jia, Q. He // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 421. – P. 200-203.*

49. Каченюк М. Н. Плазменно-искровое спекание как перспективный метод консолидации нитридокремниевых материалов // М. Н. Каченюк, К. Э. Андраковская, М. А. Прыгин // *Masters Journal*. – 2013. – № 2.

50. Болдин М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания // Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с.

51. Jozwik P. *Applications of Ni<sub>3</sub>Al based intermetallic alloys – current stage and potential perceptivities* / P. Jozwik, W. Polkowski, Z. Bojar // *Materials*. – 2015. – Vol. 8. – P. 2537-2568.

52. *Making metals take the heat* [electronic resource] – URL: <https://www.thenakedscientists.com/articles/science-features/making-metals-take-heat> (date of treatment: 20.02.2020).

53. Kraemer, J.; Brill, U. (Exhaust) Valve of Internal Combustion Engine – Made at Least Completion of Intermetallic Phases of Nickel and Aluminum. Patent DE 3935496 C1, 26 November 1990.

54. *Microtechnology-Based Energy. Chemical and Biological Systems*. Available [electronic resource] – URL: <http://mecs.oregonstate.edu> (date of treatment: 20.02.2020).

55. Корчагин М. А. Тепловой взрыв в механически активированной смеси  $3Ni + Al$  / М. А. Корчагин, В. Ю. Филимонов, Е. В. Смирнов, Н. З. Ляхов // *Физика горения и взрыва*. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 48-53.

56. Корчагин М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов // *Физика горения и взрыва*. – 2003. – Т. 39. – № 1. – С. 51-59.

57. Romig A. D., Dugger M. T., McWhorter P. J. *Materials issues in microelectromechanical devices: Science, engineering, manufacturability and* 78

*reliability* / A. D. Romig, M. T. Dugger, P. J. McWhorter // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51. – P. 5837-5866.

58. Каблов Е. Н. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. Колл. авторов / Под научной редакцией Е. Н. Каблова и Ю. Р. Колобова. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2008. – 328с.

59. Самсонов Г. В. Бор его соединения и сплавы / Под общ. ред. проф. д-ра техн. наук Г. В. Самсонова. – Киев: Издательство Акад. наук УССР, 1960. – 590 с.

60. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов. / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – 872 с.

61. ГОСТ Р 55375-2012. Алюминий первичный и сплавы на его основе, 2013. – 9 с.

62. Постановление Госгортехнадзора России от 21.06.2002 N 35, зарегистрированным Министром России 11.09.2002, рег. N 3786 (Российская газета, N 186, 02.10.2002).

63. ПОТ РМ 016-2001. Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок. Утв. Постановлением Минтруда РФ от 05.01.01 № 3 в ред. изменений и дополнений, утвержденных Постановлением Минтруда РФ от 18.02.03 и Приказом Минэнерго РФ от 20.02.03. ИД «УралЮрИздат», 2008. – 160 с.

64. ГОСТ 12.1.002-84. ССБТ. Электромагнитные поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах, 1984. – 7 с.

65. Осокин Е. Н. Процессы порошковой металлургии: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 421 с.

66. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии: учеб. для вузов: в 2 ч./ Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М.: МИСиС, 2001. – 368 с.

67. Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок: ПОТ РМ 016-2001. Введ. 2001-07-01. ИД «УралЮрИздат», 2008. – 160 с.

68. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей. Введ. 2003-07-01. М., 2003. – 222 с.

69. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 24.04.2020) [электронный ресурс] – URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_34683/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34683/) (дата обращения: 16.05.2020).

70. Сафронов Н. А. Экономика предприятия: учебник. – М.: Юристъ, 1998. – 584 с.

71. *SPS System for research & development LABOX series* [electronic resource] – URL: [http://www.njs-japan.co.jp/e\\_labox.html/](http://www.njs-japan.co.jp/e_labox.html/) (date of treatment: 18.05.2020).

72. Тарифы на электроэнергию в Новосибирске и Новосибирской области. Действуют с 1 января 2020 года по 30 июня 2020 года [электронный ресурс] – URL: [http://energovopros.ru/spravochnik/elektrosnabzhenie/tarify-naelektroenergiju/novosibirskaya\\_oblast/35274/](http://energovopros.ru/spravochnik/elektrosnabzhenie/tarify-naelektroenergiju/novosibirskaya_oblast/35274/) (дата обращения: 18.05.2020).