

## Synthesis of cast heat-resistant nickel aluminide alloys with tungsten boride

V. V. Gostishchev, I. A. Astapov<sup>†</sup>

<sup>†</sup>immaterial\_khv@mail.ru

Institute of Material Studies of Far Eastern Branch of RAS, 153 Tikhookeanskaya St., 680042, Khabarovsk, Russia

Nickel aluminides of a composite structure reinforced with inclusions of refractory transition metal compounds possess big potential possibilities for a development of new materials with enhanced strength and thermal resistance. A variety of compositions of alloying systems allows one to obtain composites of different types with a set of improved characteristics. In the given work, experimental results on a production of materials based on intermetallic NiAl matrix with inclusions of tungsten boride are presented. Thermodynamic parameters of sequential reactions underlying the production of composites are determined and indicate on a high probability of an occurrence of a two-stage synthesis process. It is shown that the phase formation occurs as a result of thermally coupled exothermic reactions in NiO-Al and  $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$  systems. It is established that to provide optimal conditions for the formation of intermetallic compounds NiAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  it is necessary to have an excess of aluminum (40%) in the initial charge. It has been shown that the introduction of inert additive  $\text{CaF}_2$  (15%) in a charge results to the maximum yield (about 85%) of metal into an alloy. Increasing the concentration of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the composition of the initial mixture from  $\text{WO}_3:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:0.15$  to  $1:0.45$  increases the volume fraction of tungsten boride content in the synthesized alloy. At the same time, lowering the temperature causes the formation of two intermetallic phases NiAl and  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . As the results of element analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy show, the composite materials contain phases of NiAl and  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  with inclusions of tungsten boride WB. The volume fraction of WB in NiAl-WB alloy amounted about 15% and in the alloy NiAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-WB}$  about 25%. Microhardness of NiAl intermetallic matrix is 3,5–4,5 GPa. Microhardness of tungsten boride particles (6,3–9,9 GPa) is below the theoretical value, which is not less than 20 GPa. This is associated with up to 5 wt. % dissolution of nickel in this phase.

**Keywords:** nickel aluminide, tungsten boride, aluminothermy, phase composition, microhardness.

## Синтез литых термостойких сплавов алюминида никеля с боридом вольфрама

Гостищев В. В., Астапов И. А.<sup>†</sup>

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, ул. Тихоокеанская 153, 680042, Хабаровск, Россия

Алюминиды никеля композитной структуры, упрочненные включениями тугоплавких соединений переходных металлов, обладают большими потенциальными возможностями в плане создания новых материалов с повышенной прочностью и термостойкостью. Разнообразие составов легирующих систем позволяет получать композиционные материалы разного типа с комплексом улучшенных характеристик. В работе представлены экспериментальные результаты по получению материалов на основе интерметаллидной матрицы NiAl с включениями борид вольфрама. Определены термодинамические параметры последовательных реакций, лежащих в основе получения композиционных материалов, которые указывают на высокую вероятность протекания двухстадийного процесса синтеза. Показано, что фазообразование происходит в результате термически сопряженных экзотермических реакций в системах NiO-Al и  $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ . Установлено, что для создания оптимальных условий образования интерметаллидов NiAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  необходимо обеспечить избыток алюминия (около 40%) в составе исходной шихты. Показано, что введение инертных добавок  $\text{CaF}_2$  (15%) в шихту приводит к максимальному выходу (около 85%) металла в сплав. Увеличение концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в составе исходной шихты  $\text{WO}_3:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:0.15$  до  $1:0.45$  повышает объемное содержание борид вольфрама в синтезированном сплаве. Понижение температуры при этом служит причиной образования двух интерметаллидных фаз NiAl и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . По результатам элементного, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии композиционные материалы представлены фазами NiAl и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  с включениями борид вольфрама WB. Объемное содержание WB для сплава NiAl-WB составило 15%, для сплава NiAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-WB}$  — 25%. Микротвердость интерметаллидной матрицы NiAl составляет 3,5–4,5 ГПа. Микротвердость включений борид вольфрама WB (6,3–9,9 ГПа) ниже теоретической, которая не ниже 20 ГПа, что связано с растворением в этой фазе до 5 % мас. никеля.

**Ключевые слова:** алюминид никеля, борид вольфрама, алуминотермия, фазовый состав, микротвердость.

## 1. Введение

Интенсивное развитие современной техники выдвигает на первый план фундаментальные задачи создания материалов нового поколения с высоким комплексом свойств, способных обеспечить повышение ресурса работы деталей машин в экстремальных условиях эксплуатации. Большими потенциальными возможностями в плане создания материалов с уникальными свойствами обладают интерметаллидные сплавы системы Ni-Al. Эти материалы имеют высокие температуры плавления (1395–1650°C), низкую плотность, повышенную жаростойкость. Важную роль в улучшении комплекса физико-механических свойств интерметаллидных сплавов играет формирование композитной структуры этих материалов из нескольких фаз. Алуминиды никеля с композитной структурой привлекают значительное внимание исследователей поскольку они обладают повышенной термической устойчивостью за счет вхождения в их структуру тугоплавких, термодинамически стабильных фаз внедрения. Основные принципы создания композиционных материалов, упрочненных более тугоплавкими чем матрица включениями изложены в работе [1]. При этом отмечено, что большое значение приобретает физико-химическая совместимость свойств компонентов композитов. Так, например, из-за интенсивного взаимодействия между матрицей и фазой внедрения возможна деградация структуры композитов, что может привести к ухудшению свойств материалов [2]. Вместе с тем, широкий выбор составов упрочняющих фаз (термодинамически устойчивых оксидов, боридов, карбидов металлов) обеспечивает возможность получения различных материалов с комплексом улучшенных характеристик. Так, например, получены алуминиды никеля системы Ni-Al, упрочненные включениями карбидов или боридов переходных металлов NiAl-NbC, NiAl-TiC, NiAl-TiB<sub>2</sub>, NiAl-MoB и др. [3,4]. Проблема получения алуминидов никеля и композитов на их основе решается в настоящее время путем использования, главным образом, традиционных литейных технологий и порошковой металлургии, которые отличаются многостадийностью технологических циклов, большими затратами [5–7]. Определенные перспективы для получения композиционных материалов представляет использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в частности СВС-металлургии. Высокая температура, развивающаяся в термитных процессах, труднодостижимая обычным нагревом, дает возможность получать литые композиционные материалы по короткой схеме [8–10]. Ранее нами получены алуминиды никеля, упрочненные тугоплавкими соединениями: высшими боридами вольфрама и молибдена [11–12]. В развитие этих исследований изучение влияния условий синтеза на состав и структуру целевых продуктов с упрочняющей фазой иного состава представляет определенный интерес. В частности, целью настоящей работы является получение сплавов алуминида никеля с низшим боридом вольфрама методом СВС-металлургии».

## 2. Методика и материалы

В качестве исходных компонентов реакционных смесей использовали реагенты, чистота которых в мас.% составляла: оксид никеля NiO — 98,9, оксид вольфрама WO<sub>3</sub> — 98,5, оксид бора — 98,7, порошок алюминия — 99,5 (средний размер частиц 50 мкм), кальций фтористый CaF<sub>2</sub> марки «Ч». Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-7 (Cu<sub>Kα</sub>-излучение). Микротвердость исследовали на микротвердомере ПМТ-3М. Микроструктуру и элементный состав исследовали с помощью электронного микроскопа Jeol JCM-6000 с EDX-приставкой. Металлотермическую плавку проводили в жаропрочных металлических тиглях, футерованных огнеупорным материалом. В целом, процесс синтеза проводили по традиционной технологической схеме [13] Шихту готовили в виде двух слоев различного состава: в нижней части тигля располагали смесь реагентов для синтеза борид вольфрама, в верхней части помещали смесь для синтеза алуминида никеля. Тигель с шихтой из двух смесей, разделенных алюминиевой фольгой, помещали в реактор (рис. 1). Реактор герметизировали, заполняли аргоном. Металлотермическую реакцию локально инициировали электрозапалом сверху. Далее реакция протекала без внешнего подогрева. Образовавшийся расплав алуминида никеля прожигал алюминиевую фольгу, воспламенял нижнюю смесь реагентов и синтез борид вольфрама протекал совместно с расплавом интерметаллида. Это обуславливало перемешивание расплавов матричной и армирующей фазы целевого материала. В результате плавки образовывались продукты двух видов: металлическая фаза в форме компактного слитка и оксидная фаза, отчетливо разделенные на два слоя. Оксидная фаза в своем составе содержит, главным образом, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO.

## 3. Результаты и обсуждение

Процесс получения композиционного материала с определенной долей приближения может быть представлен в виде суммы частных реакций синтеза отдельных компонентов композита. На первом этапе происходит восстановление оксида никеля алюминием и формирование алуминида никеля по реакциям 1 и 2 (табл. 1).

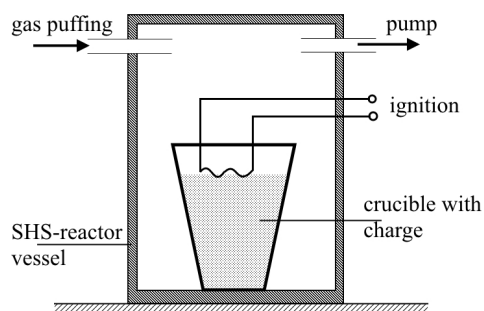
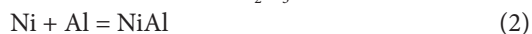
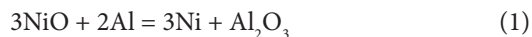


Рис. 1. Принципиальная схема СВС-реактора.

Fig. 1. Schematic diagram of the SHS reactor.

На втором этапе синтез борид вольфрама протекает через стадию восстановления исходных реагентов таким образом, что оксид вольфрама и оксид бора восстанавливаются алюминием до элементов. В свою очередь вольфрам и бор взаимодействуют, образуя борид. Суммарно синтез борид может быть описан уравнением реакции 3.



Принципиальную возможность получения композиционного материала оценивают на основании термодинамического анализа реакций синтеза отдельных компонентов. Результаты термодинамической оценки показывают, что вероятность прохождения реакций высока: изменению величины энергии Гиббса соответствуют большие отрицательные числовые значения, адиабатическая температура достаточна для распространения фронта горения (табл.1). Учитывая, что обе реакции термически сопряжены, температура, развивающаяся в алюминотермической системе в целом достаточна для ее расплавления и получения продукта в виде двухфазного высокотемпературного расплава, в котором металлическая фаза отделена от оксидной среды. Например, в системах NiO-Al, WO<sub>3</sub>-Al реальная температура достигает 2400 – 2500°C.

Состав исходной шихты для синтеза композиционного материала устанавливали с учетом стехиометрического соотношения реагентов в реакциях синтеза. Очевидно, что для успешного формирования алюминида никеля и борид вольфрама необходимо обеспечить в составе шихты избыток алюминия. Эксперименты показали, что по мере увеличения избытка восстановителя в составе верхней части шихты значительное его количество переходит в сплав, не участвуя в восстановлении. Тем самым создаются условия благоприятные для синтеза алюминида никеля. При этом скорость горения металлтермической смеси прогрессивно ускоряется, не исключен вынос вещества из тигля. Разбавление реакционной системы путем введения инертных порошков CaO, CaF<sub>2</sub> приводит к снижению скорости горения. В тоже время инертные добавки снижают вязкость оксидной фазы и влияют на длительность высокотемпературной выдержки, что обеспечивает полноту выхода целевого продукта в металлический слиток. В результате конечным продуктом реакций является высокотемпературный расплав, в котором в следствие различия в плотностях, происходит разделение металлической и оксидной фаз. Охлажденные продукты синтеза отчетливо разделены на металлический и оксидный слой.

В ходе экспериментов синтезирован алюминид никеля легированный вольфрамом NiAl-W, а также композиционный материал на основе алюминида никеля и борид вольфрама состава NiAl-WB. Выход металлов в сплавы составляет 83–85%масс. Следует заметить, что с изменением состава исходной шихты возможно получение материалов различного состава. Так увеличение концентрации B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе исходной шихты

приводит к повышению концентрации WB в целевом продукте при этом скорость реакции синтеза и температура расплава снижается, что может явиться причиной формирования двух интерметаллидных фаз NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Результаты рентгенофазового и элементного анализов полученных материалов представлены в таблице 2, и на рисунке 2.

Табл. 1. Термодинамические характеристики СВС-систем.

Table 1. Thermodynamic characteristics of SHS-systems.

№	Реакционная система Reaction system	Целевой продукт End product	$\Delta G_{1000K}^0$ , кДж/моль $\Delta G_{1000K}^0$ , kJ/mol	$T_{ад}^0$ , K $T_{ад}^0$ , K	$T_{пл}^0$ , K $T_{м}^0$ , K
1	NiO + Al	Ni	-944	3156	1726
2	Ni + Al	NiAl	-105	1912	1911
3	WO <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al	WB	-2142	3354	3073

Табл. 2. Состав и микротвердость композиционных материалов.

Table 2. The composition and microhardness of composite materials.

№	Соотношение основных компонентов Ratio of the main components	Элемент, мас. % Element, mass. %			Микротвердость, ГПа Microhardness, GPa
		Ni	Al	W	
1	NiO : WO <sub>3</sub> : Al 1 : 0,1 : 0,5	67,1	26,4	6,3	NiAl – 3,5 W – 5,4
2	NiO : Al 1 : 0,45 WO <sub>3</sub> : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Al 1 : 0,15 : 0,45	59,8	26,2	13,9	NiAl – 4,3 WB – 9,9
3	NiO : Al 1 : 0,45 WO <sub>3</sub> : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Al 1 : 0,45 : 0,5	50,3	31,1	18,3	NiAl, Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> – 4,5 WB – 6,3

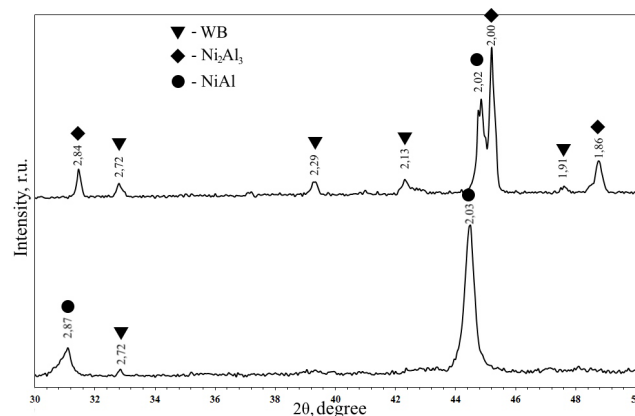


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов NiAl-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>-WB (а), NiAl-WB (б).

Fig. 2. XRD-patterns alloys NiAl-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>-WB (a), NiAl-WB (b).

Микроструктура сплавов представлена основными фазами  $\text{NiAl}$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  с отдельными включениями борида вольфрама (рис. 3), объемное содержание которых составляет 20,4–28,6% (для сплава  $\text{NiAl-Ni}_2\text{Al}_3\text{-WB}$ ) и 12,9–17,7% ( $\text{NiAl-WB}$ ), что согласуется с относительной интенсивностью характерных рефлексов на дифрактограммах. Экспериментально определено, что боридные включения в сплавах имеют значения микротвердости ниже теоретических. Рентгеноспектральный микроанализ указывает на растворение в этих фазах до 5 мас.% никеля, что, вероятно, и приводит к снижению чисел твердости (табл. 2).

#### 4. Заключение

Установлено, что последовательное проведение экзотермических реакций в системах  $\text{NiO-Al}$  и  $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$  приводит к образованию литых сплавов на основе алюминидов никеля. Экспериментально найдено, что сплавы имеют композиционную структуру: в интерметаллической матрице  $\text{NiAl}$  распределены включения борида вольфрама  $\text{WB}$ , объемное содержание которых составило 20,4–28,6 мас.% (для сплава  $\text{NiAl-Ni}_2\text{Al}_3\text{-WB}$ ) и 12,9–17,7 мас.% ( $\text{NiAl-WB}$ ). Микротвердость боридной фазы приводит к увеличению общей твердости композитов, в тоже время экспериментально полученные данные для  $\text{WB}$  (6,3–9,9 ГПа) ниже теоретических из-за растворения никеля (до 5%) в боридных включениях.

#### Литература/References

1. K.B. Povarova, A.A. Drozdov, N.K. Kazanskaya et al. Russ. Metall. **3** (2011), 209–220 (2011), Doi: 10.1134/S003602951103013X
2. K.B. Povarova, N.K. Kazanskaya, A.A. Drozdov, A.E. Morozov. Russ. Metall. **5** (2007), 380–386 (2007), Doi: 10.1134/S0036029507050060
3. V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, V.I. Yuxhvid, E.A. Levashov Centrifugal SHS-metallurgy of nickel aluminide based cast alloys, high-alloyed by boron. Non-ferrous metals. **11** (863), 83–89 (2014). (in Russian) [В.Н. Санин, Д.М. Икорников, В.И. Юхвид, Е.А. Левашов. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминидов никеля, высоколегированных бором. Цветные металлы. **11** (863), 83–89 (2014).]
4. J.A. Hawk, D.E. Alman. Wear. **1** (225-229), 544–556. (1999), Doi: 10.1016/S0043-1648(99)00006-X
5. R.D. Noebe, R.R. Bowman, M.V. Nathal. Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds. Book. (1996) 212–296, Doi: 10.1007/978-1-4613-1215-4
6. M.H. Enayati, F. Karimzadeh, S.Z. Anvari. J. Mater. Process. Technol. **1–3** (200) 312–315 (2008), Doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.023
7. O.A. Skachkov, K.B. Povarova, A.A. Drozdov, A.E. Morozov. Russ. Metall. **5** (2012), 431–434 (2012), Doi: 10.1134/S0036029512050138

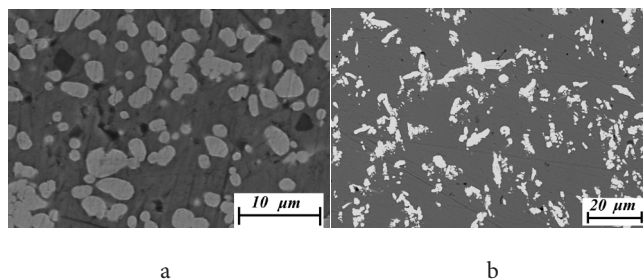


Рис. 3. РЭМ-изображения синтезированных сплавов:  $\text{NiAl-Ni}_2\text{Al}_3\text{-WB}$  (a),  $\text{NiAl-WB}$  (b).

Fig. 3 SEM images of the synthesized alloys:  $\text{NiAl-Ni}_2\text{Al}_3\text{-WB}$  (a),  $\text{NiAl-WB}$  (b).

8. V.I. Yuxhvid High-temperature liquid-phase SHS processes: new trends and challenges. Non-ferrous metallurgy. **5**, 62–78 (2006) [В.И. Юхвид. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи. Цветная металлургия. **5**, 62–78 (2006).]
9. A.G. Merzhanov, V.I. Yuxhvid, I. P. Borovinskaya. SHS cast refractory inorganic compounds. Reports of the Academy of Sciences of the USSR. **1** (255), 120–124 (1980) [А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР. **1** (255), 120–124 (1980).]
10. V.N. Sanin, D.E. Andreev, V.I. Yuxhvid. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. **3** (54), 274–279 (2013), Doi: 10.3103/S1067821213030152
11. Gostishchev V. V, Astapov I. A., Medneva A. V. Synthesis of composites based on nickel aluminide and molybdenum borides. Voprosy materialovedeniya. **4(48)**. 45–50 (2015) (in Russian) [Гостищев В.В., Астапов И.А., Меднева А.В. Получение композитов на основе алюминидов никеля и боридов молибдена. Вопросы материаловедения. **4(48)**. 45–50 (2015)]
12. Gostishchev V.V, Astapov I. A., Khimukhin S. N. Poluchenie nikel-alyuminiyevykh spлавov s boridami volframa i molibdena metodom SVS-metallurgii. Materialovedenie. **12**. 25–29 (2016) (in Russian) [Гостищев. В. В., Астапов И. А., Химухин С. Н. Получение никель-алюминиевых сплавов с боридами вольфрама и молибдена методом СВС-металлургии. Материаловедение. **12**. 25–29 (2016)]
13. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maskimov Ju.M., Juhvid V.I. Perspektivnye materialy i tehnologii samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza. Uchebnoe posobie. Moscow, NUST MISIS, (2011). 377 p. (in Russian) [Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Маскимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Учебное пособие. Москва. Изд. дом МИСиС. (2011). 377 с.]