

УДК 666.3.017 : 666.3-184.4 : 539.422.53 : 669.245

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-31-40

## Исследование структуры и свойств керметов на основе системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2021 г. Л.Е. Агуреев<sup>1</sup>, В.И. Костиков<sup>2</sup>, Ж.В. Еремеева<sup>2</sup>, Б.С. Иванов<sup>1</sup>, С.В. Савушкина<sup>1</sup>, И.Н. Лаптев<sup>1</sup>, А.А. Ашмарин<sup>1</sup>, А.В. Иванов<sup>1</sup>, Г.В. Сивцова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> АО ГНЦ «Центр Келдыша», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 03.10.20 г., доработана 02.11.20 г., подписана в печать 09.11.20 г.

**Аннотация:** Методом порошковой металлургии, включающей механическую активацию порошков в планетарной мельнице и искровое плазменное спекание при температуре 1470 °С в инертной атмосфере, получены образцы керметов системы NiAl–42об.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой наночастиц алюмомагниевого шпинели в количестве 0,05 об.%. Исследованы особенности их микроструктуры. Наночастицы шпинели расположены на границах между зёрнами компонентов композита. Получены результаты рентгенофазового анализа при  $t = 25$  и  $800$  °С. Показано, что основными компонентами материала при  $t = 20$  °С являются  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiAl. Проведено исследование зависимости внутреннего трения от температуры в интервале 20–900 °С и выявлено влияние наночастиц алюмомагниевого шпинели на характер его изменения. Кривая внутреннего трения отображает, что демпфирование колебаний происходит до 600 °С. Определены зависимости предела прочности на поперечный изгиб керметов при  $t = 20 \div 750$  °С. Установлено положительное влияние добавки малого количества алюмомагниевого шпинели на упругие свойства композитов. Лучшие механические характеристики были продемонстрированы на образцах NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,05%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В среднем предел прочности на поперечный изгиб этого материала оказался на 8–15 % выше по сравнению с образцами без наночастиц. Полученные в настоящей работе материалы имели прочность на изгиб при нормальных условиях 460–490 МПа. Проведен обобщающий анализ работ по керметам системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, заключающийся в определении характера зависимости предела прочности на поперечный изгиб от соотношения компонентов. Установлен ее экстремальный характер: максимум наблюдается при соотношении количества оксида алюминия к никель-алюминию, равном 0,5.

**Ключевые слова:** кермет, никель-алюминий, оксид алюминия, шпинель, внутреннее трение, высокотемпературный рентгенофазовый анализ, прочность на изгиб.

**Агуреев Л.Е.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша» (125438, г. Москва, ул. Онежская, 8). E-mail: trynano@gmail.com.

**Костиков В.И.** – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).

**Еремеева Ж.В.** – докт. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

**Иванов Б.С.** – инженер отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: ibs@live.ru.

**Савушкина С.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: sveta\_049@mail.ru.

**Лаптев И.Н.** – инженер отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: rvah@mail.ru.

**Ашмарин А.А.** – канд. техн. наук, инженер отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: ashmarin\_artem@list.ru.

**Иванов А.В.** – инженер отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша».

**Сивцова Г.В.** – инженер отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». E-mail: kanushkin.andrey@icloud.com.

**Для цитирования:** Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Иванов Б.С., Савушкина С.В., Лаптев И.Н., Ашмарин А.А., Иванов А.В., Сивцова Г.В. Исследование структуры и свойств керметов на основе системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 2. С. 31–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-31-40.

## Study of the structure and properties of cermets based on the NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

L.E. Agureev<sup>1</sup>, V.I. Kostikov<sup>2</sup>, Zh.V. Ereemeeva<sup>2</sup>, B.S. Ivanov<sup>1</sup>, S.V. Savushkina<sup>1</sup>, I.N. Laptev<sup>1</sup>,  
A.A. Ashmarin<sup>1</sup>, A.V. Ivanov<sup>1</sup>, G.V. Sivtsova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Keldysh Research Center, Moscow, Russia

<sup>2</sup> National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 03.10.2020, revised 02.11.2020, accepted for publication 09.11.2020

**Abstract:** The powder metallurgy method including mechanical activation of powders in a planetary mill and spark plasma sintering at 1470 °C in an inert atmosphere was used to obtain NiAl–45vol.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet samples with the addition of nanoparticles of magnesium aluminum spinel in an amount of 0.05 vol.%. The features of their microstructure were investigated. Spinel nanoparticles are located at the boundaries between the grains of composite components. The results of X-ray phase analysis at  $t = 25$  and 800 °C were obtained. The main components of the material at  $t = 20$  °C are  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiAl. The dependence of internal friction on temperature in the range of 20–900 °C was studied, and the influence of magnesium aluminum spinel nanoparticles on the nature of its change was established. The internal friction curve shows that vibration damping occurs up to 600 °C. Dependences of the ultimate bending strength of cermets at  $t = 20$ –750 °C were determined. The positive effect of introducing a small amount of magnesium aluminum spinel on the elastic properties of composites was established. The best mechanical properties were demonstrated for NiAl–42vol.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.05vol.%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples. On average, the ultimate bending strength of this material was 8–15 % higher compared to samples without nanoparticles. The materials obtained in this research had an ultimate bending strength under normal conditions of 460–490 MPa. A summarizing analysis of NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet researches was carried out to determine the nature of the ultimate bending strength dependence on the ratio of components. It was found that it has an extreme nature: the maximum is observed when using the ratio of aluminum oxide to aluminum nickel equal to 0.5.

**Keywords:** cermet, aluminum nickel, aluminum oxide, spinel, internal friction, high-temperature X-ray phase analysis, bending strength.

**Agureev L.E.** – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center (125438, Russia, Moscow, Onezhskaya str., 8). E-mail: trynano@gmail.com.

**Kostikov V.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FP), NUST «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

**Ereemeeva Zh.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FP, NUST «MISIS». E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru.

**Ivanov B.S.** – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: ibs@live.ru.

**Savushkina S.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: sveta\_049@mail.ru.

**Laptev I.N.** – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: rvah@mail.ru.

**Ashmarin A.A.** – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: ashmarin\_artem@list.ru.

**Ivanov A.V.** – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center.

**Sivtsova G.V.** – Engineer, Department of the nanotechnology, Keldysh Research Center. E-mail: kanushkin.andrey@icloud.com.

**For citation:** Agureev L.E., Kostikov V.I., Ereemeeva Zh.V., Ivanov B.S., Savushkina S.V., Laptev I.N., Ashmarin A.A., Ivanov A.V., Sivtsova G.V. Study of the structure and properties of cermets based on the NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 31–40 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-31-40.

## Введение

В последние годы в мире проводятся разработки жидкосольевых энергетических систем [1, 2]. Конструкции таких установок претерпевают комплексные негативные воздействия, связанные с высокой температурой, механическими напряжениями, коррозией и радиацией. Создание материалов, устойчивых в таких жестких условиях, является актуальной задачей. Перспективными в

этой связи выглядят композиты на основе системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Никель и его сплавы широко используются в промышленности благодаря своим выдающимся характеристикам, таким как высокие механические свойства, устойчивость к агрессивным химическим средам и термообработке. Композиты с металлической матрицей имеют преимущество

перед сплавами, поскольку они особенно подходят для узлов, требующих высокую прочность при повышенной температуре, структурную жесткость, стабильность размеров и небольшую массу. Эти материалы также обладают сочетанием ряда полезных свойств, таких как стойкость к коррозии, термической усталости и термическому удару, а также прочность, ударная вязкость, металлургическая стабильность, технологичность, свариваемость, а кроме того, способность выдерживать широкий спектр сложных рабочих условий, связанных с высокими температурами, механическими напряжениями и ползучестью. Во многих работах показано, что армирующие добавки (карбид кремния, оксид алюминия и т.д.) можно легко включить в металлическую матрицу для упрочнения композитов [3–5].

Использование наночастиц тугоплавких соединений в малом количестве для упрочнения металлических и металлокерамических композитов является одним из способов значительного улучшения функциональных свойств новых материалов. Такие наночастицы, расположенные на границах зерен матрицы, способствуют спеканию за счет образования развитого межфазного слоя и появления дополнительных контактных поверхностей.

Более высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к увеличению движущей силы спекания [6]. Спекание между наночастицами, а также между нано- и микрочастицами может происходить при относительно низкой температуре процесса из-за размерных эффектов. Это рассматривается как своего рода активация границы раздела фаз и появление свободного объема для диффузии атомов [7].

Электропроводность шпинели при  $t = 1470$  °C несколько больше, чем у оксида алюминия, что также дает основания полагать о влиянии добавок  $MgAl_2O_4$  на интенсификацию спекания  $Al_2O_3$  [8, 9]. Джоулев нагрев поверхности частиц ведет к возможному возникновению между ними микродуг и усилению электромиграции диффундирующих атомов, что является результатом прямого протекания импульсного тока через более проводящие частицы [10–12]. Такое явление нежелательно, однако в нашем случае при малом количестве наночастиц этот эффект не носит отрицательного характера.

Продвижение границы раздела  $Al_2O_3/MgAl_2O_4$  в  $Al_2O_3$  осуществляется за счет скольжения дисло-

каций с обменом катионами  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ . На границах они между собой формируют структуры различных типов с малой разориентировкой между плоскостями (111)  $MgAl_2O_4$  и (0001)  $Al_2O_3$  ( $1,2^\circ$  и  $0,8^\circ$ ), способствующие адгезии. Кроме того, резко возрастает химический потенциал на границе  $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ , обеспечивающий локальную термодинамическую силу для движения межфазной поверхности и диффузии атомов [13], что также способствует уплотнению.

Использование наночастиц в небольших количествах (не более 0,1 %) также приводит к их лучшему распределению в матрице с минимальным количеством агрегатов [4].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния наночастиц алюмомагниевого шпинели на механические свойства и структуру керметов системы  $NiAl-Al_2O_3$ .

## Материалы и методика экспериментов

Для изготовления образцов керметов использовали следующие порошки:

- ПВ-Н70Ю30 ( $d < 20$  мкм, Ni — 69,5 %, Al — 30,5 %, ОАО «Полема», г. Тула);
- оксид алюминия марки ЧДА ( $d \sim 20$  мкм, чистота 99,5 %, Донецкий завод химических реактивов);
- нанопорошок шпинели ( $d \sim 10$  нм, удельная поверхность  $S_{уд} = 100$  м<sup>2</sup>/г, чистота > 99 %, НИЦТУ, г. Москва).

Для перемешивания и измельчения применяли планетарно-центробежную мельницу Активатор-2 SL (ООО «Завод химического машиностроения», г. Дорогино, Новосибирская обл.) со стальными стаканами и шарами диаметром 5 мм при соотношении порошок : шары = 1 : 3 и скорости вращения диска 700 об/мин.

Наночастицы шпинели в количестве 0,05 об.% вводили в изопропиловом спирте с добавлением 0,1 мас.% олеиновой кислоты под воздействием ультразвука и при непрерывном перемешивании лопастной мешалкой. Сушку шихт проводили в вакуумном термическом шкафу при  $t = 100$  °C в течение 10 ч. Прессование и спекание осуществляли электроискровым методом на установке FCT-HP D 25 («FCT Systeme GmbH», Германия) в аргоне при температуре 1470 °C в течение 30 мин и давлении прессования 50 МПа. Образцы были получены в виде цилиндров размером  $\varnothing 30 \times 3$  мм, из которых

для проведения исследований вырезали плоские прямоугольные образцы (20×4×3 мм).

Прочность определяли при комнатной и повышенной (750 °С) температурах методом 3-точечного изгиба на универсальной испытательной машине TestSystems-ВакЭто (Центр Келдыша, г. Москва). Модуль упругости и внутреннее трение оценивали на ультразвуковой установке Муза при температуре от 25 до 750 и 900 °С соответственно. Микроструктуру изучали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды).

## Результаты экспериментов

На рис. 1 показано СЭМ-изображение порошков шихты после механического перемешивания в планетарной мельнице, а на рис. 2 — микроструктуры спеченных материалов NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

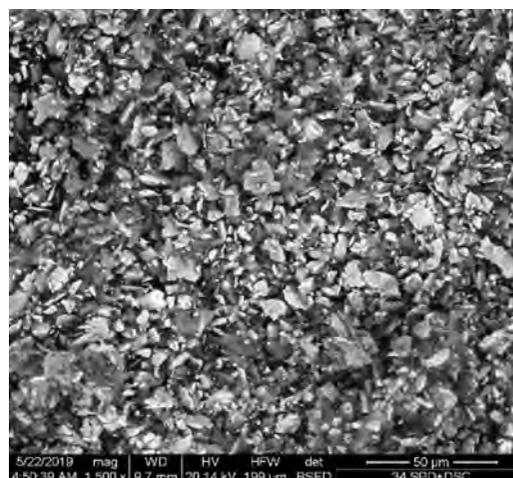


Рис. 1. Порошки NiAl–42об.%<sup>1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после смешения в планетарной мельнице

Fig. 1. NiAl–42vol.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders after mixing in a planetary mill

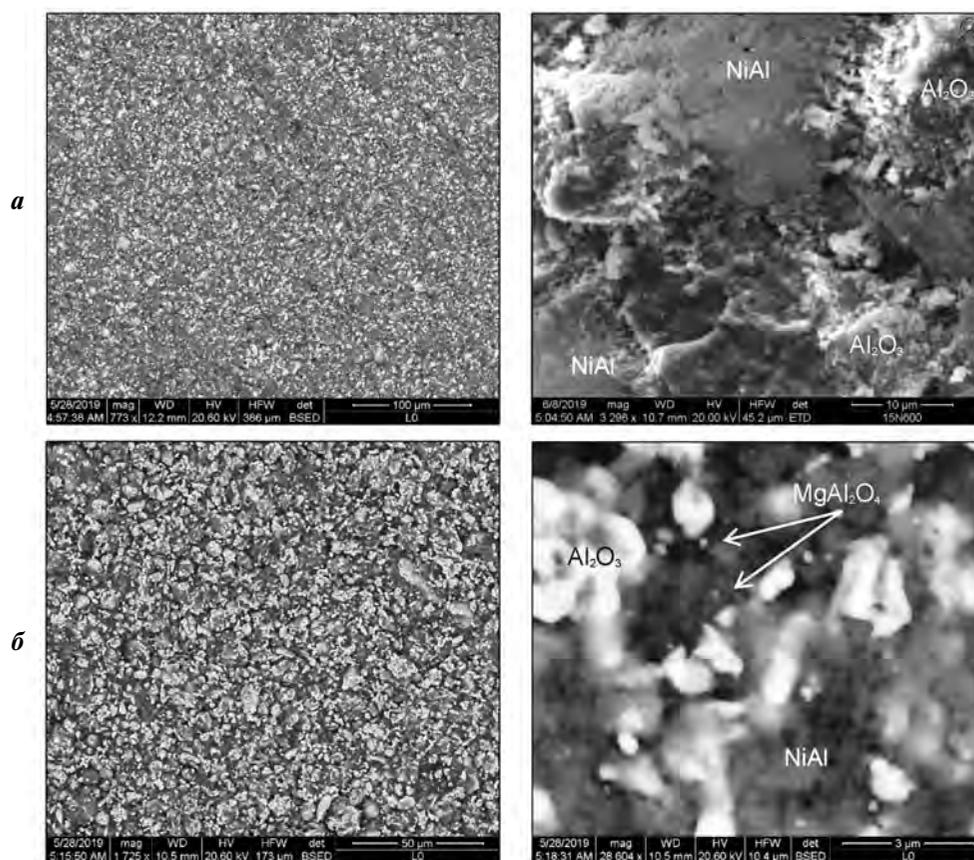


Рис. 2. Микроструктуры спеченных образцов керметов NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,05%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (б) при различном увеличении

Fig. 2. Microstructures of NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) and NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.05%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (б) cermet sintered samples at different magnification

<sup>1</sup> Здесь и далее составы исследуемых образцов приведены в об.%, если не указано иное.

NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, согласно которым средний размер зерен оксида алюминия для обоих образцов составил 8,5 и 8,2 мкм соответственно.

На рис. 3 представлены результаты рентгеноструктурного анализа при  $t = 25$  и  $800$  °С образца полученного кермета. Основными компонентами материала при  $25$  °С являются  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiAl. При  $t = 800$  °С картина несколько меняется за счет появления других фаз, определение которых требует дополнительных исследований. Так как количество алюмомагниево-шпинели незначительно, то спектры для содержащих ее образцов принципиально не отличаются от представленных на рис. 3.

Рис. 4 иллюстрирует характер изменения внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) композитов в диапазоне температур  $20$ – $900$  °С.

Введение наночастиц шпинели в композит приводит к его упрочнению и стабилизации структуры, а также к лучшей адгезии частиц в матрице за счет увеличения площади контактных поверхностей [4]. Кривая внутреннего трения отображает, что до  $600$  °С происходит демпфирование колебаний, затем, как и для образца без наночастиц, — релаксация.

На рис. 5 показано изменение предела прочности при поперечном изгибе образцов кермета в зависимости от состава и температуры. Видно, что лучшие механические характеристики продемонстрировали образцы NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,05%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В среднем прочность на изгиб это-

го материала на  $8$ – $15$  % выше по сравнению с образцами без наночастиц.

Исследуя результаты, полученные рядом авторов [14–23] при разработке композитов системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, было обнаружено, что существует закономерность между значением прочности композитов и соотношением составляющих их компонентов (рис. 6). Средние размеры зерен были определены по фотографиям микроструктур и данным, представленным в анализируемых работах (см. таблицу).

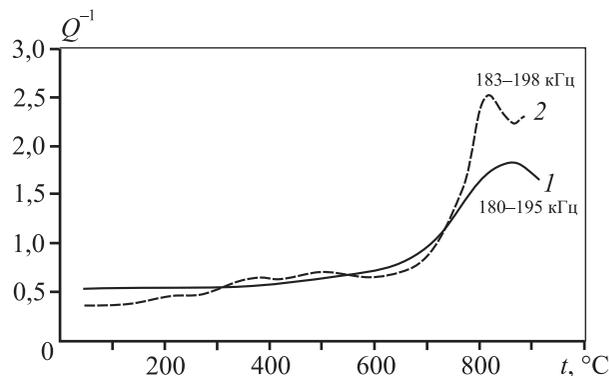


Рис. 4. Внутреннее трение композитов NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0,05%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) и NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) в зависимости от температуры

Fig. 4. Internal friction of NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.05%MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) and NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) composites depending on temperature

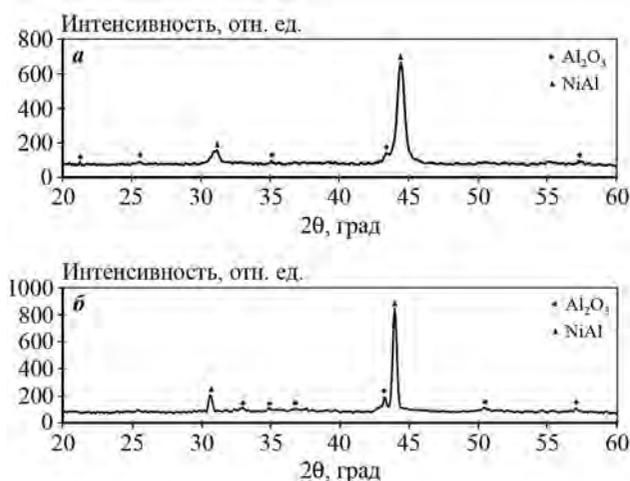


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образца кермета NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах  $25$  °С (а) и  $800$  °С (б)

Fig. 3. X-ray phase analysis results for NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet sample at  $25$  °С (a) and  $800$  °С (b)

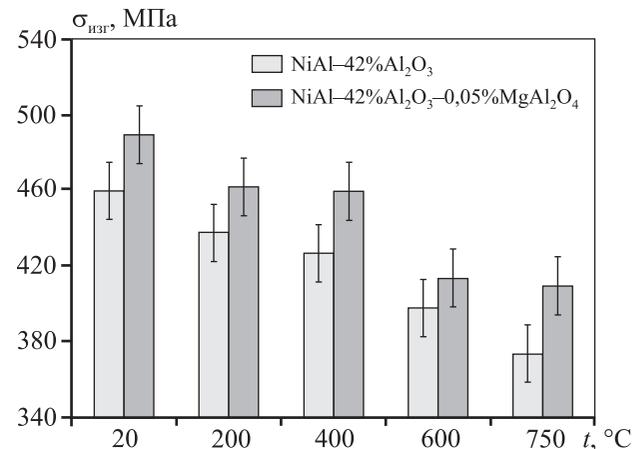


Рис. 5. Влияние температуры испытаний на предел прочности при поперечном изгибе образцов керметов с наночастицами шпинели и без них

Fig. 5. Effect of test temperature on ultimate bending strength for cermet samples with and without spinel nanoparticles

Следует упомянуть об особенностях микро- структуры композитов, полученных рядом авто- ров. В работе [15] она представляла собой крупные зерна NiAl (до 20 мкм), между которыми распо- лагались мелкие зерна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 2 мкм). Средний

размер скоплений зерен оксида алюминия со- ставлял около 8 мкм. Микроструктура образцов, полученных в работе [16], характеризуется круп- ными зернами NiAl (8–12 мкм) с прожилками из субмикронных зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Авторы [20] получили

**Состав и свойства керметов на основе системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Composition and properties of NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based cermets

σ <sub>изг</sub> , МПа при н.у.	Содержание, об.%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl	d <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> , мкм	Технология *	Лит. источник
	NiAl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
600	60	40	0,67	0,82	ГП	[16]
430	80	20	0,25	0,85		
300	90	10	0,11	0,88		
280	95	5	0,05	0,85		
460	58	42	0,75	8,5	ИПС	Наст. работа
434	27	73	2,70	4,7	ИПС	[18]
490	57,95	42	0,75	8,2	ИПС	Наст. работа
345	100	0	0,00	–	ГП	[15]
635	80	20	0,25	2,01		
456	70	30	0,43	2,01		
330	22	78	3,65	1,4		
300	35	65	1,86	1,2		
270	50	50	1,00	1,0		
460	87	13	0,15	1,91		
550	82	18	0,22	1,28		
750	77	23	0,30	1,0		
650	72	28	0,39	1,15		

\* ГП – горячее прессование; ИПС – искровое плазменное спекание.

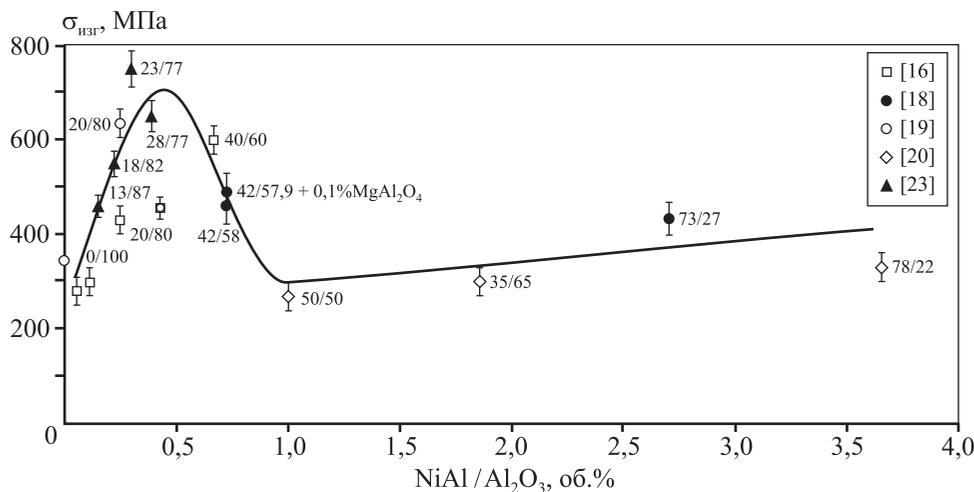


Рис. 6. Влияние состава керметов в системе NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на предел прочности при поперечном изгибе

Fig. 6. Effect of cermet compositions in the NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system on ultimate bending strength

композиты с микроструктурой, которая имеет бимодальное распределение зерен NiAl (1–10 мкм и 10–40 мкм) и мелкие (до 2 мкм) зерна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размер агрегатов зерен оксида алюминия находится в широком интервале от 10 до 40 мкм в зависимости от концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кермете. Все вышеуказанные материалы были получены горячим прессованием механоактивированных порошков. В работе [23] методом реакционного синтеза порошков и горячего прессования получен композит, микроструктура которого отличалась наличием крупных зерен NiAl (более 10 мкм) и мелких — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1–2 мкм).

## Обсуждение результатов

Закономерность изменения предела прочности на поперечный изгиб от соотношения концентраций компонентов керметов заключается в наличии максимума при содержании оксида алюминия в пределах от 18 до 40 об.% (см. рис. 6). Однако можно заметить некую тенденцию, что с увеличением соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl до 0,5 величина  $\sigma_{\text{изг}}$  достигает максимума, после чего кривая регрессии приближается к оси абсцисс до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl = 1,0, а затем с увеличением значения соотношения монотонно возрастает. Следует отметить, что чистый никель-алюминиевый сплав (без соответствующей термообработки или микролегирования) не обладает высокой прочностью на поперечный изгиб. Добавка наночастиц алюмомагниевого шпинели в малых количествах способствует упрочнению композитов на основе системы NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, матричных относительно сплава NiAl (т.е. с большим количеством интерметаллида).

Полученные в настоящей работе материалы имели прочность на изгиб при нормальных условиях (н.у.) 460–490 МПа, что, как видно из рис. 6, ниже, чем у композитов с меньшей концентрацией Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и не соответствует результатам аналогичного по составу композита, полученного в [16]. Прежде всего это связано с тем, что средний размер зерна оксида алюминия в настоящей работе составляет около 5–8 мкм. Вклад дисперсного упрочнения в прочность композита, считая его матричным относительно NiAl (т.е. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 50 %), например по модели Анселла–Ленела [24] для некогерентных частиц, оценивали следующим образом:

$$\sigma_{\text{A-L}} = \sqrt{\frac{G_{\text{NiAl}} b_{\text{NiAl}} G_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot \lambda \cdot 30}},$$

$$\lambda = \frac{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\sqrt{1,91 \cdot f}},$$

где  $G_{\text{NiAl}} = 71$  ГПа — модуль сдвига NiAl [25];  $b_{\text{NiAl}} = 0,26$  нм — вектор Бюргера NiAl;  $G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 162$  ГПа — модуль сдвига Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25];  $\lambda$  — расстояние между частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нм;  $f$  — объемная доля частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты показаны на рис. 7.

Влияние размера зерен упрочняющей фазы четко видно на рис. 8. Следует, однако, отметить, что в работе [16] имеет место наноструктурированный композит, поэтому существует тенденция к резкому росту вклада в прочность с увеличением соотношения  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}/d_{\text{NiAl}}$ . В случае материалов [15, 19, 23] и полученных в настоящей работе мы имеем тенденцию к снижению вклада по Анселлу–Ленелу в прочность с увеличением параметра  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}/d_{\text{NiAl}}$ .

На кривой внутреннего трения для образца NiAl–42%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеется несколько экстремумов при  $t = 200 \div 250$  °C,  $300 \div 400$  °C и  $470 \div 550$  °C (см. рис. 4). Скорее всего, они связаны с термической релаксацией, которая лучше выражена по сравнению с модифицированным материалом. В этой связи возможно, что наночастицы шпинели мешают диффузии алюминия через границы между зернами NiAl и дополнительному растворению алюминия в сплаве, повышая демпфирующие способности и снижая внутреннее трение [26].

Волнения на кривой внутреннего трения для материала без наночастиц можно объяснить тем, что адгезия между частицами компонентов хуже,

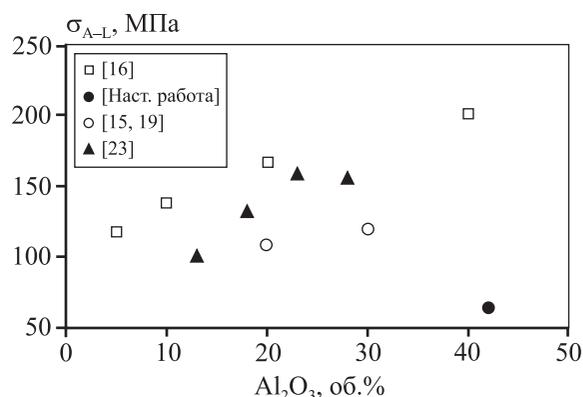
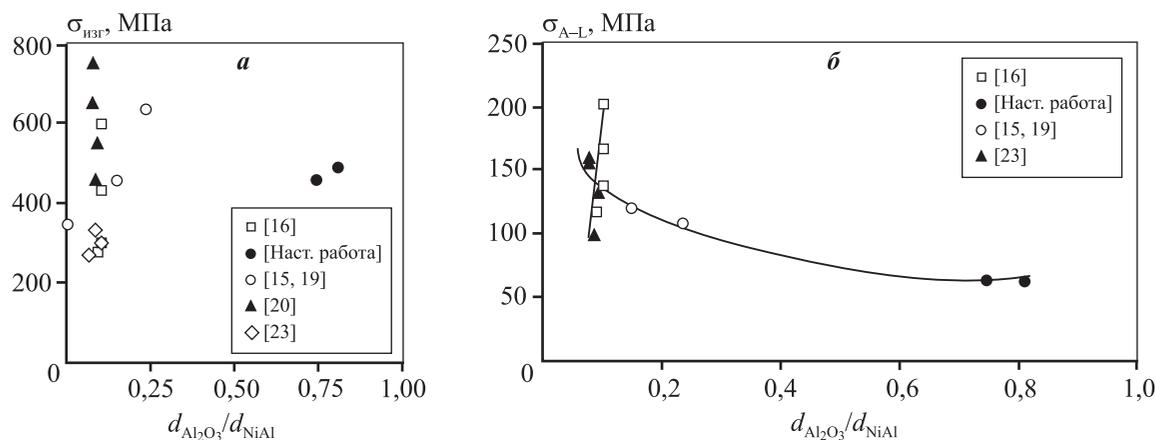


Рис. 7. Оценка вклада дисперсного упрочнения в прочность композитов по Анселлу–Ленелу в зависимости от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 7. Evaluation of Ansell-Lenel dispersion hardening contribution to composite strength depending on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content



**Рис. 8.** Зависимость прочности на изгиб керметов (**а**) и их упрочнения по Анселлу–Ленелу (**б**) от соотношения диаметров зерен их компонентов

**Fig. 8.** Dependence of cermet bending strength (**a**) and Ansell-Lenel hardening (**b**) on the grain diameter ratio of their components

чем в материале со шпинелью, которая способствует адгезии на наноуровне между микрочастицами оксида алюминия, а возможно, и между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiAl}$ , а также нивелирует влияние разности в термических коэффициентах. Кроме того, согласно [27] в интервале температур 773–923 °С в  $\text{NiAl}$  происходит активная миграция атомных дефектов. В работе [28] пики при температурах 673–873 °С объясняются движением дислокаций путем формирования пар перегибов скольжения [29], природа которых описана в ряде источников [30, 31]. Дислокации, которые испытывают трение решетки, перемещаются по механизму пары скольжения: небольшая часть дислокации выталкивается приложенным напряжением в следующую область Пайерлса, создавая 2 перегиба противоположных знаков. Затем эта пара перегибов расширяется вдоль дислокации, что приводит к перемещению всей дислокации в следующую область, и так далее. Этот механизм развивается при сильной термической активации.

Затухание при  $t = 700 \div 750$  °С скорее всего связано с началом появления фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  и возможным движением границ, соединяющих их с матрицей, вызванным упругим смещением или дополнительным растворением  $\text{Al}$  в  $\text{Ni}$  [32–34]. Появление экстремумов при высоких температурах на кривых внутреннего трения может быть вызвано сдвигом фазовых границ интерметаллидов и оксидной составляющей из-за различия коэффициентов термического расширения:  $(7 \div 9) \cdot 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup> для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [35] и  $(8 \div 15) \cdot 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup> для системы  $\text{Ni}-\text{Al}$  [36].

Несмотря на то, что полученные образцы композитов имели более низкую прочность по сравнению с приготовленными горячим прессованием материалами, следует отметить, что в условиях радиационного воздействия при высоких температурах, согласно исследованиям [37–39], материалы с крупным зерном проявляли лучшую устойчивость. Кроме того, при облучении материалов с размером зерна более 2 мкм их твердость возрастает в широком интервале значений флюенса по сравнению с мелкозернистыми [40].

Выявленная особенность может быть использована для повышения ресурса работы узлов деталей, которые работают в условиях повышенного износа, трущихся пар и т.п. В этой связи модификация крупнозернистых композитов системы  $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастицами шпинели в малых количествах выглядит приемлемой с точки зрения упрочнения как при комнатной, так и при повышенных температурах эксплуатации в условиях воздействия ионизирующего излучения.

## Выводы

1. Методом искрового плазменного спекания получены керметы системы  $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой наночастиц алюмомагнетитовой шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Образцы имеют равномерную микроструктуру. Наночастицы шпинели расположены вдоль границ зерен композита. Согласно результатам рентгенофазового анализа образцы матричного материала  $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют фазовую стабильность от 25 до 800 °С.

2. При исследовании температурной зависимости внутреннего трения установлено, что введение 0,05 об. % наночастиц алюмомагниевого шпинели приводит к лучшему демпфированию колебаний вплоть до температуры 600 °С.

3. Показано, что наночастицы алюмомагниевого шпинели оказывают положительное влияние на предел прочности при поперечном изгибе керметов NiAl—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазоне температур испытания 25—800 °С.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00350 А «Разработка методов повышения прочностных и функциональных свойств керметных материалов на основе никеля».

**Acknowledgments:** The research was funded by RFBR Grant № 19-03-00350 А «Development of Methods to Improve Strength and Functional Properties of Nickel-Based Cermet Materials».

## Литература/References

- Kamei T. Recent research of thorium molten-salt reactor from a sustainability viewpoint. *Sustainability*. 2012. Vol. 4. P. 2399—2418. DOI: 10.3390/su4102399.
- Abou-Jaoude A., Palmer J., Sterbentz J., Calderoni P. Evaluation of a versatile experimental salt irradiation loop (VESIL) inside the advanced test reactor. Report NL/EXT-19-52917- 2019. Idaho National Laboratory. DOI: 10.2172/1511048.
- Agureev L.E., Kostikov V.I., Ereemeeva Zh.V., Barmin A.A., Rizakhanov R.N., Ivanov B.S., Ashmarin A.A., Laptev I.I., Rudshstein R.I. Powder aluminum composites of Al—Cu system with micro-additions of oxide nanoparticles. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7. No. 6. P. 507—510. DOI: 10.1134/s2075113316050026.
- Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D. Solyaev Y., Rizahanov R., Agureev L. Multiscale modeling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions. *Comput. Mater. Sci.* 2016. Vol. 116. P. 62—73. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.12.034.
- Yang C., Muransky O., Zhu H., Thorogood G.J., Avdeev M., Huang H., Zhou X. The effect of milling time on the microstructural characteristics and strengthening mechanisms NiMo—SiC alloys prepared via powder metallurgy. *Mater. Design*. 2017. Vol. 113. P. 223—231. DOI: 10.3390/ma10040389.
- Joo H., Han Ch., Kim B., Kim D., Choi H. Interface activated sintering of tungsten by nano-particles in the spark plasma sintering. *J. Adv. Mater. Sci.* 2011. Vol. 28. P. 200—206.
- Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004.
- Chuvildeev V.N. Non-equilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications. Moscow: Fizmatlit, 2004 (In Russ.).
- Weeks R.A., Sonder E. Electrical conductivity of pure and Fe-doped magnesium-aluminum spinel. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1980. Vol. 63. No. 1-2. P. 92—95. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1980.tb10656.x.
- Peters D.W., Feinstein L., Peltzer C. On the high-temperature electrical conductivity of alumina. *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. No. 7. P. 2345—2346. DOI: 10.1063/1.1696298.
- Munir Z.A., Tamburini U.A., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 763—777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M. Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening. *Nature*. 2002. Vol. 417. P. 266—269. DOI: 10.1038/417266a.
- Olevsky E., Froyen L. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. *Scripta Mater.* 2006. Vol. 55. P. 1175—1178. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.07.009.
- Li C., Habler G., Griffiths T., Rečnik A., Jeřábek P., Götz L.C., Mangler C., Pennycook T.J., Meyer J., Abart R. Structure evolution of h.c.p./c.c.p. metal oxide interfaces in solid-state reactions. *Acta Cryst.* 2018. Vol. A74. P. 466—480. DOI: 10.1107/S205327331800757X.
- Hwang C.-S., Liu T.-J., Shieh J.-P., Tuan W.-H., Guo J.-K. (Eds.). Metal oxidation process: NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. In: *Multiphased ceramic materials processing and potential*. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. P. 87—97.
- Kalinski D., Chmielewski M., Pietrzak K., Choregiewicz K. An influence of mechanical mixing and hot-pressing on properties of NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Composite Arch. Metal. Mater.* 2012. Vol. 57. Iss. 3. P. 695—702. DOI: 10.2478/v10172-012-0075-7.
- Chang S.T., Tuan W.H., You H.C., Lin I.C. Effect of surface grinding on the strength of NiAl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl composites. *Mater. Chem. Phys.* 1999. Vol. 59. P. 220—224. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00060-7.
- Chmielewski M., Nosewicz S., Pietrzak K., Rojek J., Strojny-Nędza A., Mackiewicz S., Dutkiewicz J. Sintering behavior and mechanical properties of NiAl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and NiAl—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *JMEPEG*. 2014. Vol. 23. P. 3875—3886. DOI: 10.1007/s11665-014-1189-z.
- Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Лантнев И.Н., Канушкин А.И., Еремеева Ж.В., Иванов А.В., Ашмарин А.А., Высотина Е.А., Иванов Б.С. Получение и исследование металлокерамических композитов системы Ni—Al—O с малой добавкой наночастиц MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Известия вузов*.

- Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2019. No. 4. С. 30—37. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-4-30-37.
- Agureev L.E., Kostikov V.I., Laptev I.N., Kanushkin A.I., Eremeeva Zh.V., Ivanov A.V., Ashmarin A.A., Vysotina E.A., Ivanov B.S. Preparation and study of Ni—Al—O system cermet composites with a small addition of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 3. P. 375—381. DOI: 10.3103/S1067821220030025.
19. Kaliński D., Chmielewski M., Pietrzak K. Mechanical, thermal and tribological properties of hot-pressed NiAl/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. In: *Proc. 15-th European Conf. on composite materials.* Italy: Venice, 2012. <http://www.escm.eu.org/eccm15/data/assets/580.pdf>.
  20. Davies I.J., Pezzotti G., Bellosi A., Sciti D., Guicciardi S. Mechanical behavior of nickel aluminide reinforced alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NiAl) composites. *Adv. Composites Lett.* 2002. Vol. 11. No. 6. P. 265—273. DOI: 10.1177/096369350201100601.
  21. Upadhyay A., Beniwal R. S., Singh R. Elastic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NiAl: A modified version of Hashin—Shtrikman bounds. *Continuum Mech. Thermodyn.* 2012. Vol. 24. P. 257—266. DOI: 10.1007/s00161-012-0237-x.
  22. Hsieh C.L., Tuan W.H., Wu T.T. Elastic behavior of amodel two phase material. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 3789—3793. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.002.
  23. Qi G., Shangguan F., Yang L., Bai Q., Wu G. Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl in situ composites by hot-press-aided reaction synthesis. *Adv. Mater. Res.* 2012. Vol. 581-582. P. 548—551. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.548.
  24. Lenel F.V., Ansell G.S. A theory of dispersion strengthening. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19620002956>.
  25. Nosewicz S., Rojek J., Mackiewicz S., Chmielewski M., Pietrzak K., Romelczyk B. The influence of hot pressing conditions on mechanical properties of nickel aluminide/alumina composite. *J. Composite Mater.* 2014. Vol. 48. P. 3577—3589. DOI: 10.1177/0021998313511652.
  26. Weller M., Hirscher M., Schweizer E., Kronmüller H. High temperature internal friction in NiAl single crystals. *J. Phys. IV Colloque.* 1996. Vol. 6. P. 231—234. DOI: 10.1051/jp4:1996849.
  27. Hirscher M., Hirscher E., Schweizer M., Weller H., Kronmüller H. Internal friction in NiAl single crystals. *Philosoph. Magazine Lett.* 1996. Vol. 74. No. 3. P. 189—194.
  28. Hirscher M., Schaible D. Internal friction in plastically deformed high-purity NiAl single crystals. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998. Vol. 552. P. KK8.2.2—KK8.2.6. DOI: 10.1557/PROC-552-KK8.2.1.
  29. Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations. New York: Wiley, 1982.
  30. Dezerald L., Proville L., Ventelon L., Willaime F., Rodney D. First-principles prediction of kink-pair activation enthalpy on screw dislocations in bcc transition metals: V, Nb, Ta, Mo, W, and Fe. *Phys. Rev. B.* 2015. Vol. 91. P. 94—105. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.094105.
  31. Proville L., Ventelon L., Rodney D. Prediction of the kink-pair formation enthalpy on screw dislocations in  $\alpha$ -iron by a line tension model parametrized on empirical potentials and first-principles calculations. *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. P. 144—106.
  32. Shved O.V., Mudry S.I., Kulyk Yu.O. High-temperature X-ray diffraction studies of Al—Ni—Hf ternary alloys. *Phys. Chem. Solid State.* 2017. Vol. 18. No. 3. P. 324—327. DOI: 10.15330/pcss.18.3.324-327.
  33. Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhäuser H., Sinning H.-R. Internal friction in metallic materials. Berlin: Springer, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-68758-0.
  34. Wu J., Han F.S., Wang Q.Z., Hao G.L., Gao Z.Y. The internal friction peaks correlated to the relaxation of atomic defects in Fe<sub>47</sub>Al<sub>53</sub> alloy. *Intermetallics.* 2007. Vol. 15. P. 838—844. DOI: 10.1016/j.intermet.2006.10.037.
  35. Nguyen K.N., Dang K.C. Synthesis, characterization and catalytic activity of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel — type oxides for NO<sub>x</sub> selective reduction. *Adv. Tech. Mater. Mat. Proc. J. (ATM).* 2004. Vol. 6 (2). P. 336—343. DOI: 10.2240/azojomo0129.
  36. Шелудяк Ю.Е., Каупоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих смесей. М.: НПО «Информ ТЭИ», 1992. Sheludyak Yu.E., Kashporov L.Ya., Malinin L.A., Tsal'kov V.N. Thermophysical properties of components of combustible systems. Moscow: NPO «Inform TEI», 1992 (In Russ.).
  37. Kalita P., Ghosh S., Singh U.B., Kulriya P.K., Grover V., Shukla R., Tyagi A.K., Sattonnay G., Avasthi D.K. Enhanced radiation tolerance of YSZ at high temperature against swift heavy ions: Key role of interplay between material microstructure and irradiation temperature. <https://arxiv.org/abs/1806.10024>.
  38. Wen J., Sun C., Dholabhai P., Xia Y., Tang M., Chen D., Yang D., Li Y., Uberuaga B.P., Wang Y. Temperature dependence of the radiation tolerance of nanocrystalline pyrochlores A<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Gd, Ho and Lu). *Acta Mater.* 2016. Vol. 110. P. 175—184. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.03.025.
  39. El-Atwani O., Esquivel E., Efe M., Aydogan E., Wang Y., Martinez E., Maloy S. Loop and void damage during heavy ion irradiation on nanocrystalline and coarse grained tungsten: Microstructure, effect of dpa rate, temperature, and grain size. *Acta Mater.* 2018. Vol. 149. P. 206—219. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.035.
  40. Jagielskia J., Piatkowskaa A., Aubert P., Labdi S., Maciejak O., Romaniac M., Thomé L., Jozwik I., Debelle A., Wajler A., Boniecki M. Effect of grain size on mechanical properties of irradiated mono- and polycrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Acta Phys. Polonica A.* 2011. Vol. 120. No. 1. P. 118—121. DOI: 10.12693/APHYSPOLA.120.118.