

УДК 669.247

## УПРОЧНЕНИЕ НИКЕЛЯ МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ НАНОЧАСТИЦ SiC<sup>1</sup>

©2024 г. Л.Е. Агуреев<sup>1\*</sup>, С.В. Савушкина<sup>1\*,2\*</sup>, И.Н. Лаптев<sup>1\*</sup>, Е.А. Данилина<sup>1\*</sup>,  
С.Д. Иванова<sup>1\*</sup>, А.А. Ашмарин<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>АО ГНЦ РФ “Исследовательский центр им. М.В. Келдыша”, Москва

<sup>2\*</sup>ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва

E-mail: trynano@gmail.com

Поступила в редакцию 5 октября 2023 г.

После доработки 28 ноября 2023 г. принята к публикации 12 декабря 2023 г.

Структуру композитов с улучшенными механическими свойствами состава Ni-ySiC ( $y = 0,001, 0,005$  и  $0,015$  мас. %), приготовленных путем механической активации и искрового плазменного спекания, исследовали средствами растрового и просвечивающего электронного микроскопов и рентгеновской дифракции. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Испытания на изгиб проводили методом трехточечного изгиба при 25 и 400 °С, а модуль Юнга определяли ультразвуковым методом при температурах 25, 400, 750 °С. Термодинамическое моделирование показало, что при формировании материала искровым плазменным методом на межфазном слое между матрицей и наночастицей возможно выделение силицидов никеля. На границах зерен никеля выявлен пироуглерод, который мог сформироваться при выделении из никеля при спекании в результате попадания углеродсодержащего компонента в поры. Материал, содержащий 0,001 мас. % SiC, имел прочность на изгиб выше на 115% при 20 °С и на 86% при 400 °С, чем никель, спеченный без добавок.

*Ключевые слова:* никель; карбид кремния; наночастицы; порошковая металлургия.

Материалы на основе никеля используются в разных отраслях промышленности: авиации, космонавтике, машиностроении, энергетике и др. [1]. Никель — универсальный химически стабильный металл, для упрочнения которого возможно применение широкого спектра способов [2]: упрочнение Пайрлса—Набарро, твердорастворное упрочнение, дислокационное упрочнение, дисперсионное упрочнение, зернограничное упрочнение. Чистый никель не используется как конструкционный материал из-за высокой плотности и сравнительно низкой прочности, однако при его модифицировании обеспечивается существенный прирост механических характеристик.

Дисперсионное упрочнение с разной эффективностью вызывается как когерентными, так и некогерентными частицами и вы-

делениями. Как показано в работах, связанных с упрочнением молибдена [3] и алюминия [4—6] вводом сферических наночастиц тугоплавких оксидов в количестве 0,01—0,1 мас. %, прирост предела прочности может достигать 30—300% по сравнению с чистым металлом. Материалы были получены по технологиям порошковой металлургии.

Готовые материалы на основе никеля получают литьем или методами порошковой металлургии. Известно, что к преимуществам искрового плазменного спекания (ИПС) относится возможность быстрой консолидации порошков с сохранением исходных размеров частиц, которая заключается в экспрессном нагреве до температуры спекания и быстрой закалке [7, 8]. По свойствам порошковые материалы могут существенно отличаться от полученных литьем. Например, никелевые порошки с частицами разного размера и морфологии в работе [9] получены методом ИПС. Шихта содержала частицы как наноразмера (10 нм), так и бимо-

<sup>1</sup>Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-23-00034, <https://rscf.ru/project/23-23-00034/>.

дальнего размера (средний размер 15 мкм). Предел прочности спеченных образцов находился в интервале 500—650 МПа. Микроструктура образцов отличалась наличием мелких (<2 мкм) зерен, а также присутствием крупных (10—25 мкм) зерен. В работе [10] методом ИПС спекали никелевые порошки с размером частиц 52—250 нм (получали измельчением в планетарной мельнице). Предел прочности такого материала составил 680—700 МПа.

Никель эффективно упрочняется по механизму твердых растворов внедрения легких элементов [11], а также дисперсионным путем. Так, диаграмма состояния Ni-C [12] содержит эвтектику ГЦК никель + углерод, ГПУ никель, а также карбид никеля, образование которого затруднено и требует повышенного содержания углерода (>15 ат. %). Однако это сказывается на применении данного материала при повышенных температурах, так как распад твердого раствора, например при содержании 20 ат. % C, происходит при температуре более 792 К, а при содержании 30 ат. % C — при температуре более 663 К [13]. Поэтому ранее такие материалы трудно было использовать в машиностроении. Получение никеля с углеродом в количестве <15 ат. %, но сохраняющего функциональные свойства, — одна из перспективных задач материаловедения и технологии материалов. Наряду с введением углерода в никель необходимо стабилизировать его структуру и механические свойства, в том числе при высокой температуре, например, вводом малых количеств тугоплавких наночастиц. При этом желательно, чтобы технологический процесс был экономным и экспрессным. Искровое плазменное спекание позволяет сохранить исходный размер зерна никеля, обеспечить диффузию углерода в никель с сохранением твердого раствора благодаря скорости процесса, а ввод наночастиц тугоплавких материалов — остановить рекристаллизацию при повышенных температурах эксплуатации (>200 °C).

Электроискровое спекание никеля в графитовых пресс-формах с прокладками из углеродной бумаги позволяет получать никель, упрочненный углеродом без дополнительного ввода углерода в шихту, что обеспечивает экономию на технологических операциях. Кроме того, добавление в шихту наночастиц в малых количествах способствует также

экономии наноматериала и упрочнению никеля даже при повышенных температурах. Сочетание таких технологических приемов позволяет получить новый композиционный материал, упрочненный одновременно наночастицами пироуглерода, твердым раствором углерода в никеле, а также малым количеством оксида никеля в виде пленок между зернами матрицы.

При ИПС сохраняется исходный размер зерна материала, что способствует его упрочнению. Никель, спеченный способом ИПС, имеет высокие прочность и пластичность [14]. При рассмотрении модели упрочнения растворов автор работы [15] пришел к выводу, что именно взаимодействие подвижных дислокаций с атомами растворенных веществ, а не сопротивление движению дислокаций, «заблокированных» атмосферой атомов растворенных веществ, определяет эффект упрочнения растворенных веществ. Согласно теории, предложенной Флейшером [16], увеличение напряжения масштабируется пропорционально корню квадратному из содержания этих примесных атомов.

В работе [17] установлен экстремальный характер зависимости прочности на растяжение и изгиб никеля, упрочненного нанохлопьями нитрида бора BN. Композит Ni-0,05% BN показал высокую прочность на растяжение (562 МПа) при комнатной температуре (больше на 26%, чем у никеля при уровне деформации 36%). При 750 °C увеличение предела прочности композита Ni-0,05% BN по сравнению с никелем составило 63%. При испытаниях на сжатие при 25 и 750 °C все образцы Ni-BN показали более высокую стойкость к пластической деформации по сравнению с никелем. Для материала Ni-0,05% BN прочность на изгиб увеличилась на 121% по сравнению с никелем (с 399 до 883 МПа). Улучшение механических свойств достигнуто при введении очень небольшого количества гексагонального BN, что привело к измельчению зерна никеля, а также к упрочнению твердого раствора и границ зерен. При добавке 0,001 мас. % наночастиц BN прочность никеля возросла на 43%.

Интересно, что в работе [18] при добавлении в чистый никель 1 мас. % наночастиц SiC достигнуто увеличение предела текучести на 517% (с 59 до 364 МПа) в результате уменьшения размеров зерна из-за препятствования наночастицами их рекристаллизации.

Ранее было продемонстрировано, что добавление в никель нановолокон нафена в малом количестве ( $<0,1$  мас.%) способствовало повышению его прочности на растяжение при 20 и 400 °С. При увеличении содержания нановолокон до 0,1 мас.% отмечено повышение предела прочности спеченного никеля при комнатной температуре на 10—40%. При доведении температуры испытания на растяжение до 400—750 °С прирост прочности по сравнению с «чистым» никелем не столь выражен (5—10%). Наночастицы влияют на упругие свойства никеля, которые возрастают на 10% при комнатной температуре. Кроме того, было отмечено, что нановолокна препятствуют размягчению никеля при температуре испытаний в диапазоне 400—750 °С. Тренд модуля Юнга модифицированных материалов изменяется в зависимости от содержания нановолокон и температуры испытания. Рост модуля при комнатной температуре составил 1—10% для никеля с разным содержанием нановолокон по сравнению с «чистым» никелем [19].

Ввод наночастиц в порошковую матрицу способствует развитию ряда положительных эффектов упрочнения и улучшения свойств:

- измельчают зерно, не давая расти и перемещаться границам, увеличивая предел текучести и разрушающее напряжение, сохраняя расстояние между собой и стабилизируя приобретенную структуру на стадии холодного прессования; являются препятствием для движения фронта дислокаций, так как сохраняют некогерентность на границе зерен [20—23];

- способствуют упрочнению по механизму двойных границ зерен [22, 24];

- тормозят ползучесть по границам зерен, вдавливаясь в матрицу и поворачиваясь при распространении трещины [22, 25];

- ограничивают зарождение вакансий и способствуют их аннигиляции, повышая сопротивление ползучести по границам зерен [26];

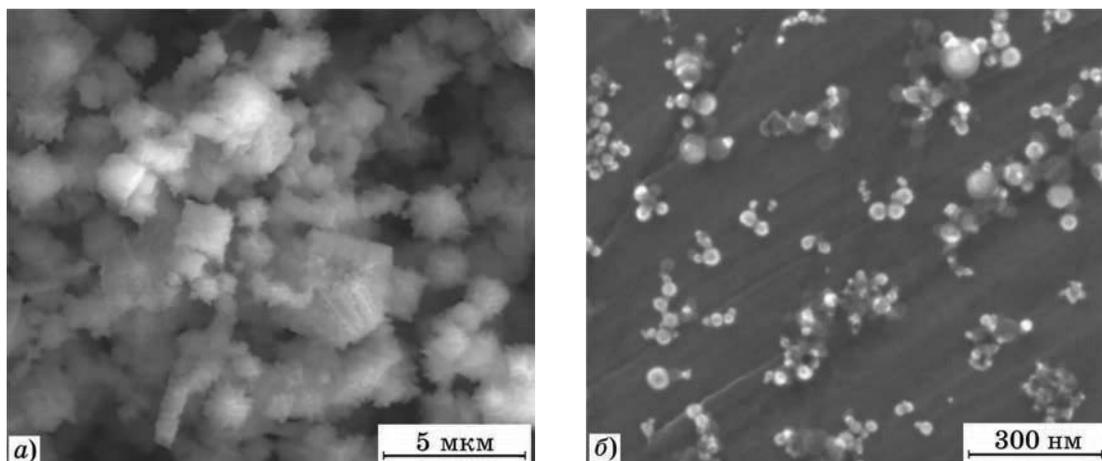
- препятствуют диффузии молекул окислителя, адсорбируя его на своей поверхности [20].

В настоящей работе исследованы возможности получения никеля способом ИПС с вводом наночастиц SiC, а также формирования твердых растворов внедрения углерода в никеле без специального ввода углерода, а только за счет диффузии последнего в никель при использовании графитовой бумаги во время спекания.

**Материалы и методика эксперимента.** В качестве матрицы использовали порошок никеля ПНК-УТЗ (20 мкм, 99,9% Ni, ГОСТ 9722—97), отличающийся правильной формой частиц с острыми гранями и выступами (фиг. 1). Для модификации матрицы применяли наночастицы карбида кремния SiC (средний размер частиц ~0,04 мкм). Наночастицы SiC были синтезированы плазмохимическим методом, описанным, например, в работе [27].

Полученные образцы нанопорошка SiC имели кристаллическую структуру по результатам рентгенофазового анализа и микродифракции электронов. Преобладающей фазой в образцах являлся карбид  $\alpha$ -SiC с присутствием  $\beta$ -SiC.

Технология изготовления никелевых композитов включает подготовку и смешение исходных порошков. Рассев матричного по-



Фиг. 1. Изображения РЭМ порошка никеля ПНК-УТЗ (а) и наночастиц SiC (б)

рошка проводили в специальном вибростите для удаления загрязнений и крупных агрегатов частиц ( $>20$  мкм). Механоактивация проводилась в планетарной мельнице «Активатор-2SL». Смешение порошка (П) осуществляли в стальных стаканах в аргоне со стальными шарами (Ш). Соотношение П:Ш = 1:5, время смешения 20 мин. Частота вращения диска задавалась в специальном программном интерфейсе и составляла 33 Гц.

После смешения в планетарной мельнице порошок извлекали на воздух, добавляли изопропиловый спирт (Ж) в количестве П:Ж = 1:5 и незначительную долю олеиновой кислоты, после чего осуществляли перемешивание верхнеприводной мешалкой при частоте оборотов от 300 до 450 с<sup>-1</sup>, чтобы не допускать вспенивания. По ходу перемешивания в течение 5 мин стакан с порошком находился в ультразвуковой ванне. Ультразвук частотой 20 кГц воздействовал на стакан, стоящий в воде. По мере перемешивания вводили заранее диспергированные в изопропиловом спирте наночастицы SiC в количестве 0,001, 0,005 и 0,015 мас.%. После завершения перемешивания стакан оставляли под вытяжкой для сушки на воздухе в течение 24 ч. Затем порошок извлекали и запрессовывали в графитовых пресс-формах необходимого размера, после чего осуществляли ИПС в аргоне при температуре 850 °С в течение 20 мин. Затем образцы извлекали и остужали. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Для проведения испытаний на изгиб из таблеток образцов вырезали штабики. Испытания проводили при 25 и 400 °С на универсальной установке TestSystems-ВакЭто (АО ГНЦ РФ «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша»). Модуль Юнга никеля с добавками наночастиц определяли на ультразвуковой установке «МУЗА» при температурах 25, 400, 750 °С. Для этого из каждой таблетки вырезали прямоугольники размером 5×15×3 мм.

Структуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Osiris, фазовый анализ проводили на горизонтальном 2θ-θ рентгеновском дифрактометре HZG-4.

**Результаты исследований и их обсуждение. Микроструктура и фазовый состав спеченного никеля.** На фиг. 2, а, б приведе-

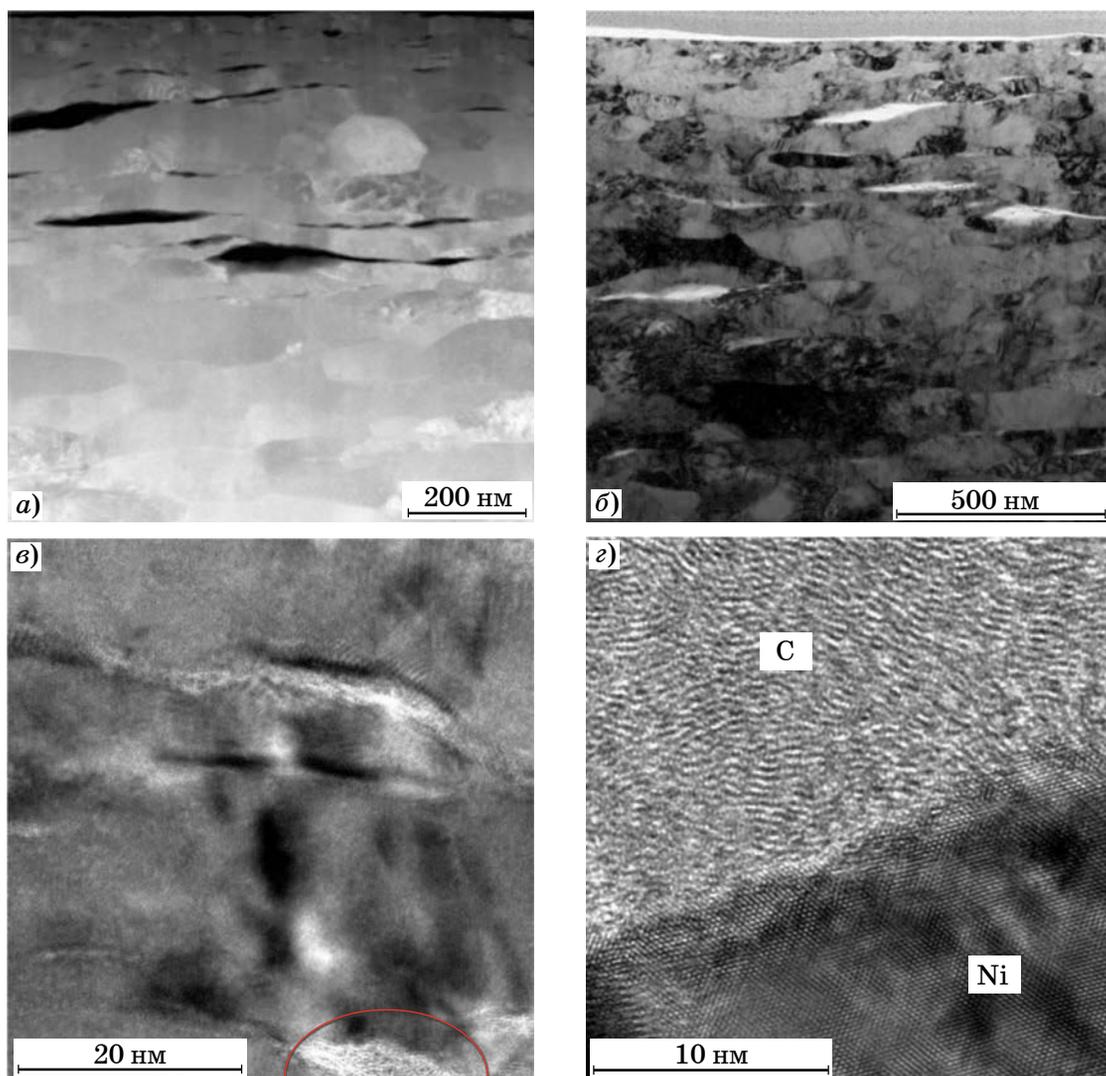
на микроструктура ПЭМ образцов никеля без добавок частиц. Зерна имеют вытянутую форму длиной  $>0,4$  мкм и шириной от 0,15 мкм. На фиг. 2, в приведена область с пироуглеродом, а на фиг. 2, г — микроструктура пироуглерода, сформировавшегося на границах зерен никеля. По данным рентгеновского спектрального микроанализа содержание углерода достигает 1—2 мас.% в поверхностном слое спеченных образцов и до 1 мас.% в объеме.

Спектр РФА образцов спеченного никеля показан на фиг. 3. Пики на спектре соответствуют никелю с кристаллической решеткой ГЦК, а гало слева, по-видимому, получено от аморфного углерода. Параметр кристаллической решетки никеля составляет 0,3526—0,3527 нм, размер области когерентного рассеяния (ОКР) порядка 390 нм, что косвенно характеризует размер субзерен.

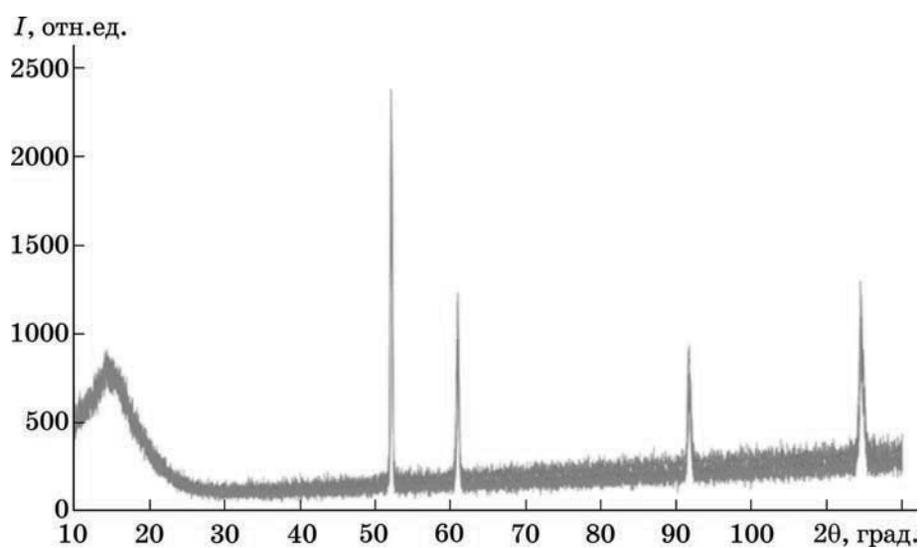
Проводили оценку влияния количества растворенного углерода в никеле на параметр его решетки. Для этого сопоставили литературные данные, а также добавили результаты экспериментов, полученные в настоящей работе, и построили аппроксимирующую кривую (фиг. 4). Проведенная оценка зависимости параметра кристаллической решетки никеля от количества растворенного в ней углерода с учетом данных работы [28] показала диапазон значений 0,1—0,3 ат.% (см. фиг. 4). Это указывает на существенное количество «свободного» углерода, который находится в спеченных материалах.

Пироуглерод мог сформироваться при выделении из никеля при спекании (в процессе диффузии от углеродной бумаги в никель) в результате попадания углеродсодержащего компонента в поры (от остатков поверхностно-активного вещества (ПАВ)) в процессе спекания, от углеродной бумаги или от ПАВ в процессе отжига порошков перед спеканием). Пироуглерод по типу полученной микроструктуры соответствует низкотемпературной слабо текстурированной (low-textured) модификации, сформированной гетерогенным ростом [29, 30].

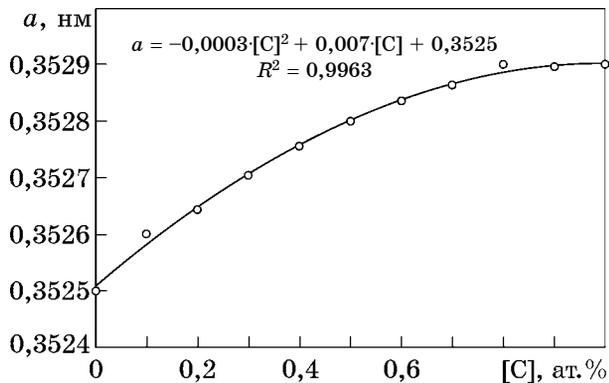
**Микроструктура композита Ni-SiC.** На фиг. 5 показана микроструктура никеля с добавками наночастиц SiC в количестве 0,001 (а) и 0,005 мас.% (в, г). На шлифованных поверхностях образцов видны поры субмикронного и микромасштаба. Размер зерна достигает 20 мкм. Микроструктура образца никеля с на-



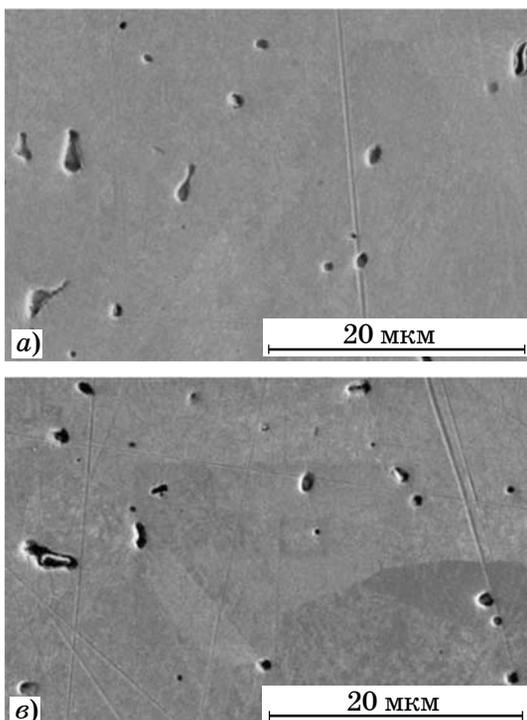
Фиг. 2. Микроструктура спеченного никеля (а, б) и пироуглерод, сформировавшийся на границах зерен никеля (в, г)



Фиг. 3. Спектры рентгеновской дифракции образцов спеченного никеля

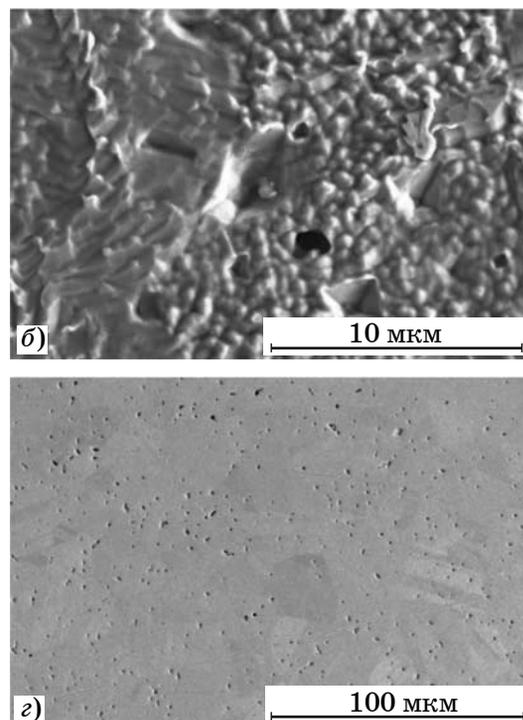


Фиг. 4. Изменение параметра  $a$  кристаллической решетки никеля в зависимости от количества углерода в твердом растворе



Фиг. 5. Микроструктура никеля, модифицированного наночастицами SiC в количестве 0,001 (а), 0,005 мас. % (б, з) и микроструктура образца Ni-0,001SiC после травления (б)

(Terra) при 1123 К и 0,01 МПа при отсутствии твердых растворов, а на фиг. 7, б — та же диаграмма, но с учетом существования в системе идеальных растворов Ni-Si и Ni-C. Результаты расчета можно использовать в первом приближении при исследовании фазовых превращений в системе Ni-Si-C. На диаграмме без растворов в углу никеля присутствуют помимо чистого никеля чистый углерод и силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . В случае учета образования твердых растворов Ni-C и Ni-Si в углу никеля появляется широкая область с твердым раствором Ni-C и силицидом никеля  $\text{Ni}_2\text{Si}$  и узкая область, которая также содер-

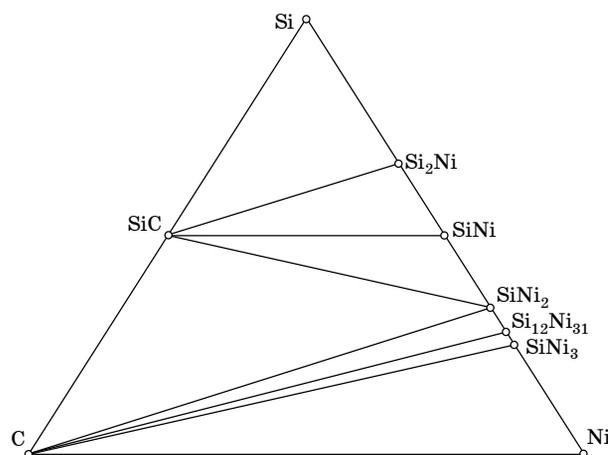


ночастицами SiC на фиг. 5, б получена после травления с большим увеличением. Видны субзерна размером до 0,6 мкм.

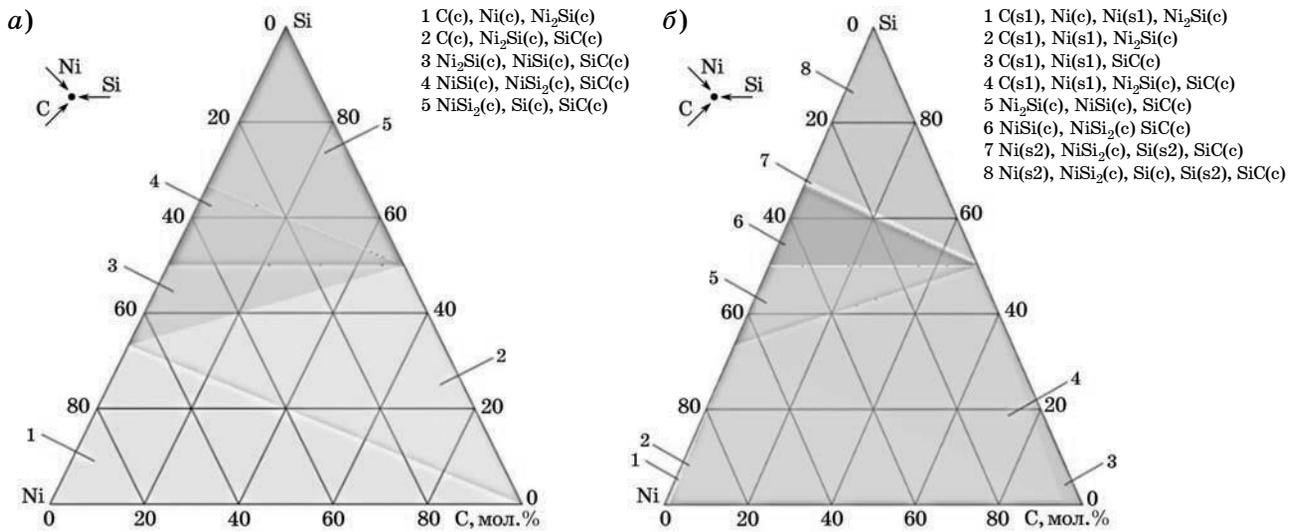
**Термодинамическое моделирование.**

Расчет равновесного состава при постоянном давлении и разных температурах проводился по определению координат условного максимума энтропии [31, 32]. Для исследования превращений в системе Ni-Si-C в среде oqmd.org построена тройная фазовая диаграмма (фиг. 6) при 0 К, на которой отмечены устойчивые соединения, образуемые элементами системы: SiC,  $\text{Si}_2\text{Ni}$ , SiNi,  $\text{SiNi}_2$ ,  $\text{Si}_{12}\text{Ni}_{31}$ ,  $\text{SiNi}_3$ .

На фиг. 7, а показан результат расчета тройной диаграммы в программе Triangle



Фиг. 6. Результаты расчета тройной диаграммы Ni-SiC при 0 К (oqmd.org)



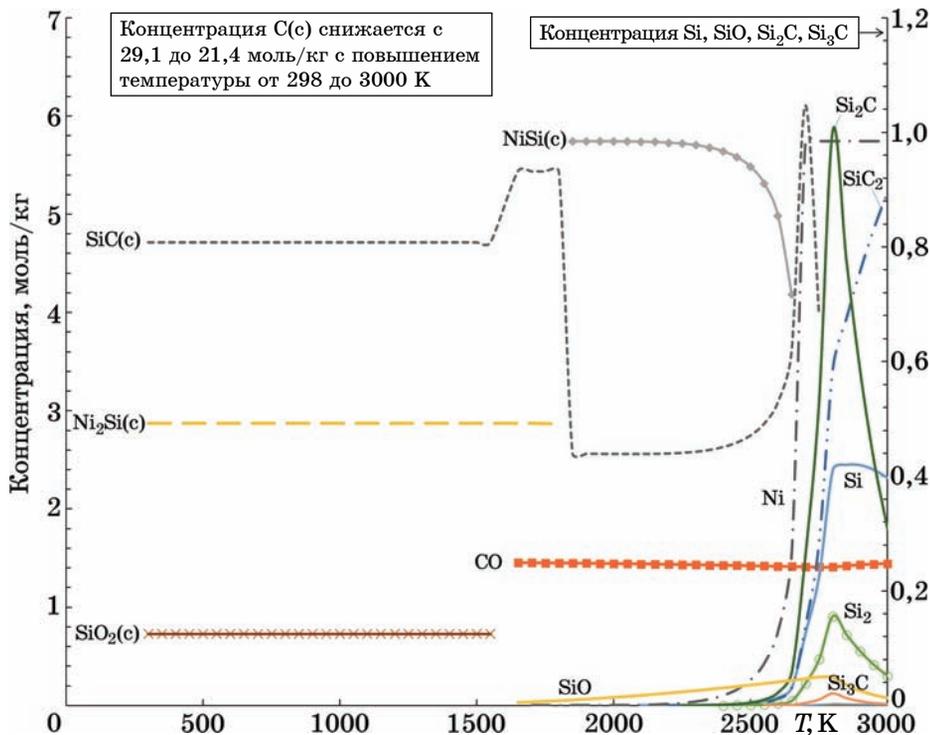
Фиг. 7. Тройная фазовая диаграмма системы Ni-Si-C при 1123 К в отсутствие (а) и при наличии твердых растворов Ni-C, Ni-Si (б); индексы: с — конденсированная фаза; s1 — фаза в растворе 1; s2 — фаза в растворе 2

жит чистый никель. Раствор же никеля с кремнием обнаруживается на диаграмме в очень узкой области 7 и в углу кремния 8.

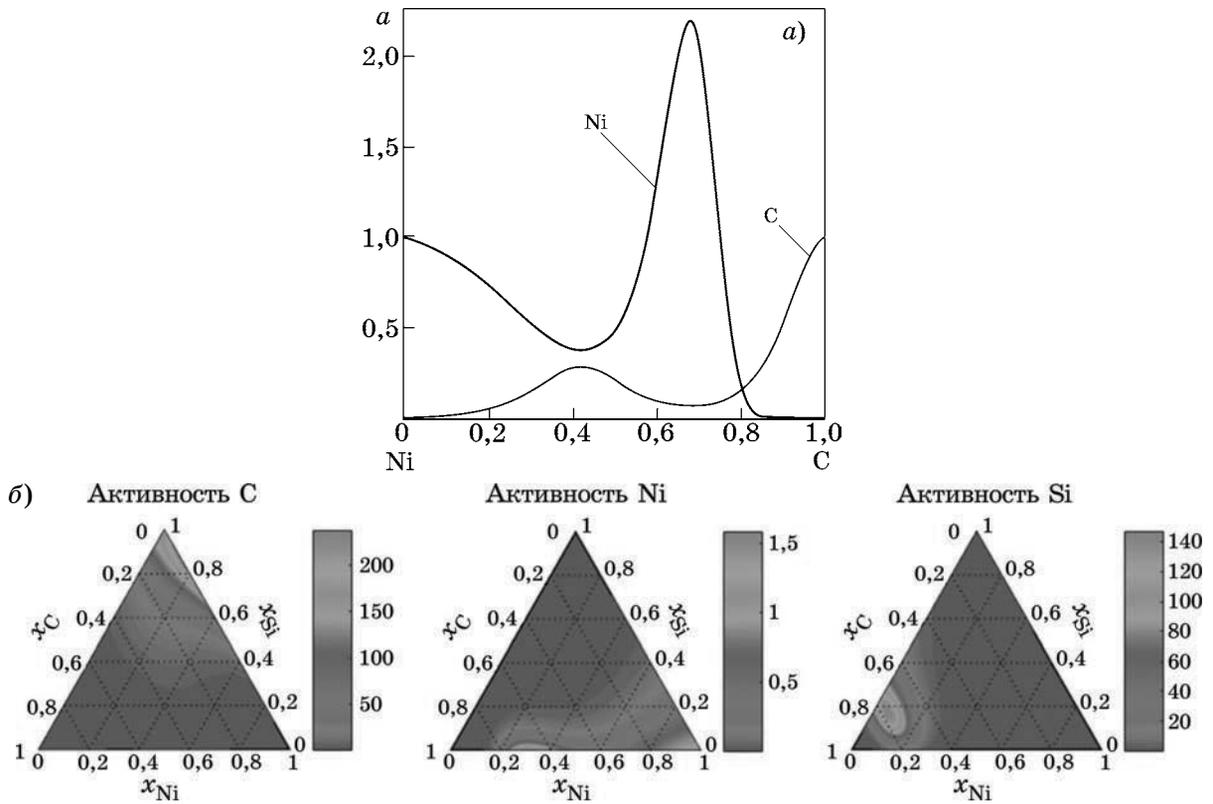
Результат расчета равновесного состава системы Ni-C-SiC-NiO-SiO<sub>2</sub> показан на фиг. 8. В качестве исходных использовали следующие мольные концентрации: 0,5 Ni, 0,5 C, 0,5 SiC, 0,05 NiO, 0,05 SiO<sub>2</sub>. Отмечено формирование силицидов никеля NiSi и Ni<sub>2</sub>Si.

Известно, что никель реагирует с карбидом кремния уже при 500 °С, что приводит к формированию свободного углерода и крем-

ния [33]. Наличие кремния приводит к его взаимодействию с никелем с образованием ряда силицидов (NiSi<sub>2</sub>, NiSi, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, Ni<sub>3</sub>Si) согласно равновесной фазовой диаграмме при 0 К, полученной в среде oqmd.org (см. фиг. 6). Наиболее термодинамически вероятно образование NiSi<sub>2</sub>, NiSi и Ni<sub>2</sub>Si [34, 35]. Поэтому при формировании материала методом ИПС следует ожидать, что на межфазном слое между матрицей и наночастицей могут сформироваться силициды никеля. Подобное поведение было уста-



Фиг. 8. Равновесный состав системы Ni-C-SiC-NiO-SiO<sub>2</sub> в зависимости от температуры



Фиг. 9. Изменение активности  $a$  компонентов в системе Ni-C (а) и Ni-Si-C (б) при 1123 К

новлено при модифицировании микропорошка никеля микрочастицами карбида кремния, например, в работе [36].

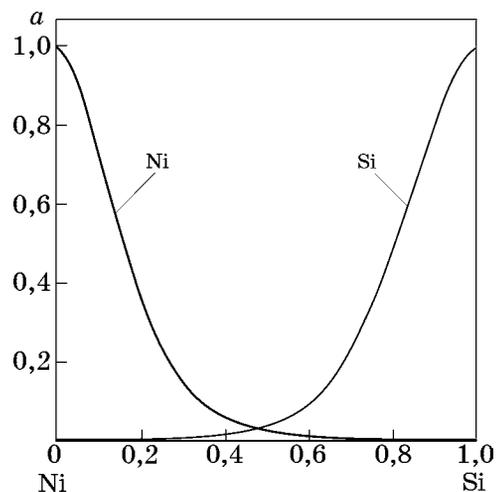
Согласно тройной диаграмме при 850 °С в системе Ni-Si-C присутствуют SiC, NiSi<sub>2</sub>, NiSi, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Si. В работе [36] в спеченном материале Ni-SiC отмечено присутствие Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, SiC, C и авторы отмечали, что наличие силицидов разупрочняло материал.

В системе Ni-C активность никеля сначала снижается с увеличением количества углерода, а затем при 0,7 мол. доле С резко повышается, после чего также резко снижается (фиг. 9, а). Активности углерода и кремния в тройной системе Ni-Si-C существенно выше единицы в широком интервале концентраций, свидетельствуя о слабом взаимодействии при данной температуре и высоких силах отталкивания между атомами Si и C (фиг. 9, б).

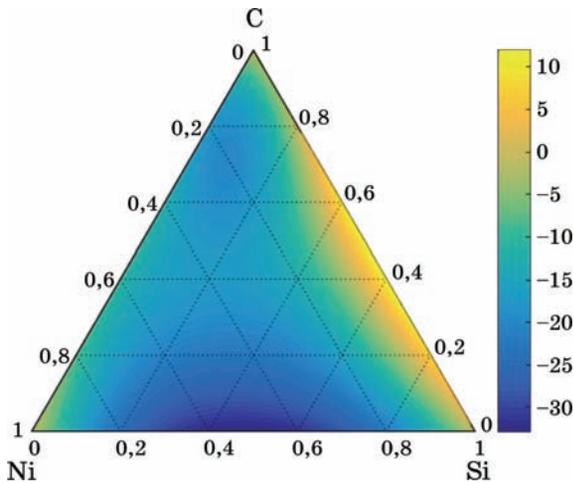
На графике изменения активности Ni-Si активность никеля постепенно снижается с повышением доли кремния, что говорит о сильной связи между никелем и кремнием в твердом растворе (фиг. 10).

На фиг. 11 показано изменение энергии Гиббса образования твердых растворов в си-

стеме Ni-Si-C при 1123 К. Интересно, что при малом количестве углерода и кремния энергия Гиббса равна или выше нуля. При незначительном увеличении содержания углерода (сопоставимо с приведенным в настоящей работе) энергия Гиббса опускается несколько ниже нуля. По результатам работы [36] при взаимодействии карбида кремния с никелем при 850 °С происходит разложение карбида кремния с выпадением свободного



Фиг. 10. Изменение активности в системе Ni-Si в зависимости от содержания компонентов при 1123 К



Фиг. 11. Изменение энергии Гиббса образования твердых растворов в системе Ni-Si-C при 1123 К

нанюглерода и формированием силицидов никеля.

**Механические свойства спеченных материалов.** Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Открытая пористость образцов с наночастицами составляет в среднем 1,33%.

В таблице и на фиг. 12 представлены значения механических свойств спеченного ни-

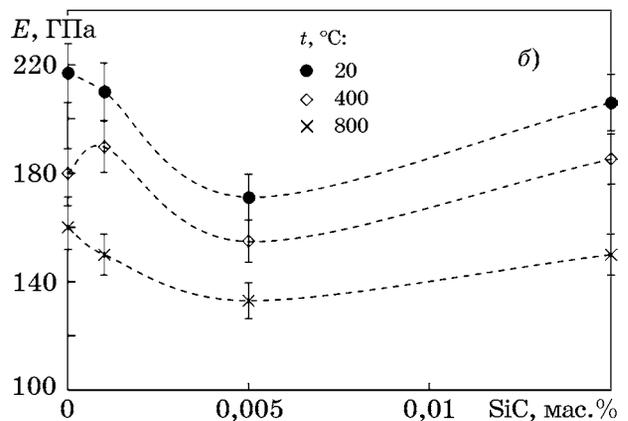
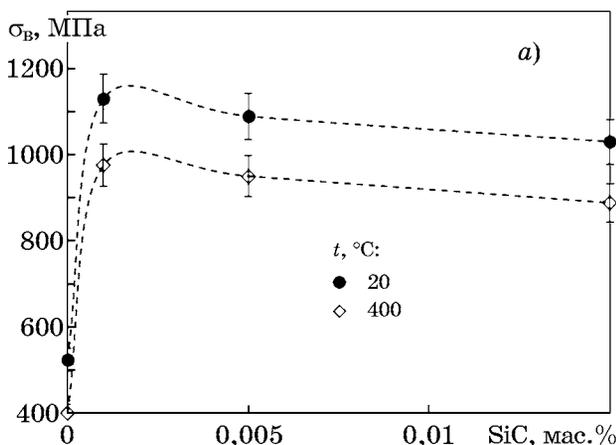
келя и никеля, модифицированного наночастицами SiC в малых количествах. Показано влияние на механические свойства содержания наночастиц SiC и температуры испытаний. Даже очень малые количества наночастиц способствуют заметному повышению прочности на изгиб никеля, полученного методом ИПС. Упрочнение вызвали наночастицы карбида кремния в количестве 0,001 мас. %: до 1130 МПа при 20 °С и до 976 МПа при 400 °С.

Изломы спеченного никеля имеют характерный для пластичных металлов ячеистый вид, что говорит о пластичном характере разрушения. Изломов образцов с наночастицами карбида кремния не было получено, так как образцы только деформировались при изгибе.

Существует несколько теорий упрочнения дисперсными частицами [37—39]. Согласно механизму Орована материал упрочняется дислокациями, огибающими упрочненные частицы, и образующимися вокруг них дислокационными петлями. По механизму Фишера, Харта и Прая предполагается, что эффект упрочнения обусловлен действием ка-

Механические свойства никелевых композитов

Образец	Содержание наночастиц, мас. %	Предел прочности, МПа		Условный предел текучести, МПа		Модуль Юнга, ГПа		
		20 °С	400 °С	20 °С	400 °С	20 °С	400 °С	800 °С
Ni	0	525	400	—	—	217	180	160
Ni-SiC	0,001	1130	976	456	277	210	210	150
	0,005	1089	950	408	288	171	171	133
	0,015	1030	888	426	390	206	206	150



Фиг. 12. Влияние количества наночастиц SiC на предел прочности при изгибе  $\sigma_b$  (а) и модуль упругости  $E$  (б) никеля в зависимости от температуры испытаний

сательных напряжений, индуцированных дислокационными петлями. Механизм Анселла и Ленеля связывает упрочнение с разрушением (перерезанием) частиц, блокирующих плоскости сдвига. При этом предел текучести обратно пропорционален квадратному корню из среднего расстояния между частицами.

При механической активации происходит намол железа с шаров, однако перед тем как ее проводить порошок никеля мешали стальными шарами в течение 20 ч для образования защитного слоя никеля на них и на стенках стакана. Эффективность такого приема подтверждается рядом работ [40, 41]. По данным [42] количество железа в никеле до 0,25 мас.% не влияет ощутимо на его свойства (на уровне намола в течение короткого времени обработки).

Ввод микрочастиц карбида кремния в никель приводит к их частичному или полному растворению при спекании согласно результатам работы [36]. В нашем случае наночастицы карбида кремния за счет большей химической активности подвержены лучшему растворению в никеле. При этом выделяется свободный углерод в виде наночастиц, что было подтверждено в работе [36]. Однако, если учитывать, что наночастицы склонны к агрегации и могут сохраняться в порах матрицы, то механизм упрочнения никеля носит комплексный характер. Кроме того, малое количество образовавшегося углерода может не только выделяться в виде наночастиц, но и незначительно растворяться в никеле, способствуя его упрочнению. Содержание кремния <1 мас.% по данным [42] не оказывает на никель заметного воздействия. Следует также отметить, что согласно информации фирмы Special Metals состав никеля марки 200 имеет следующие верхние пределы по содержанию примесей, мас.%: Cu 0,25; Fe 0,4; Mn 0,35; C 0,15; Si 0,35; S 0,01.

Согласно ПЭМ-изображениям полученные образцы никеля содержат субмикроразмерные зерна, что может способствовать упрочнению [43, 44]. Можно предположить наличие оксидных пленок на порошковых металлах, в том числе пленок NiO на никеле, которые также могут препятствовать самодиффузии. Если опираться на исследование [45], то значительное упрочнение никеля обеспечивается наличием пленок толщиной

45—110 нм. Результаты ПЭМ подтверждают, что наличие пленок оксида никеля на границах зерен в наших материалах минимально. Можно утверждать, что в данном случае их влияние как упрочнителей несущественно.

Химическое взаимодействие никеля и карбида кремния может приводить к формированию свободного наноглерода [36], силицидов никеля, а также растворов Ni-C и Ni-Si, что может существенно влиять на структуру и механические свойства материала Ni-SiC. Несмотря на то, что наночастицы карбида кремния даже в ультрамалом количестве дали большой прирост прочности никеля, остается открытым вопрос об их термохимической стабильности в условиях длительной работы. В этом случае предпочтительным модификатором никелевой матрицы могут быть наночастицы оксида циркония.

Также следует отметить, что в результате появления контактов металл—металл при ИПС при давлении более 10 МПа происходит разрушение пленки по аналогии с алюминием [46, 47]. Высокая температура импульсных разрядов при ИПС может приводить также к диссоциации NiO. Согласно литературным данным [45] давление кислорода для реакции  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  при повышении температуры от 1127 до 1327 °C увеличивается почти в 160 раз. Технология получения композитов в данной работе не предполагает соблюдения условий, благоприятных для формирования упрочняющих оксидных пленок. Исследования существования оксида никеля состава Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не могут быть приняты за эти оценки, так как не подтверждены систематическими исследованиями и аналитическими методами [48, 49].

**Выводы.** 1. Композиты с улучшенными механическими свойствами состава Ni-ySiC ( $y = 0,001, 0,005$  и  $0,015$  мас.%) были приготовлены путем механической активации и искрового плазменного спекания (ИПС). Материал с 0,001 мас.% SiC имел прочность на изгиб выше на 115% (20 °C) и на 86% (400 °C), чем спеченный никель без добавок. Плотность незначительно увеличивается с возрастанием добавок частиц.

2. При модифицировании никеля наночастицами карбида кремния возможно растворение последних с формированием свободного углерода и силицидов никеля. На

границах зерен никеля выявлен пироуглерод, который мог сформироваться при выделении из никеля при спекании в результате попадания углеродсодержащего компонента в поры. Оценка зависимости параметра кристаллической решетки никеля от количества растворенного в ней углерода показала диапазон значений 0,1—0,3 ат.%, а количество «свободного» углерода в образцах достигает 6—7 ат.%.

Авторы благодарят за сотрудничество и ценные консультации коллектив АО ГНЦ РФ «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша» и руководителя отдела нанотехнологий центра Р.Н. Ризаханова, проф. кафедры ПМФП НИТУ «МИСиС» В.И. Костикова, доцента кафедры ПМФП НИТУ «МИСиС» Ж.В. Еремееву.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Логунов, А.В.* Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин / А.В. Логунов. — М. : Московские учебники, 2018. 592 с.
2. *Reed, R.C.* The superalloys. Fundamentals and applications / R.C. Reed. — Cambridge : University Press, 2006. 372 p.
3. *Bruckart, W.L.* Cladding of molybdenum for service in air at elevated temperature / W.L. Bruckart, R.I. Jaffee // Trans. Amer. Soc. Metals. 1952. V.44. P.44.
4. *Lurie, S.* Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nanoinclusions / S. Lurie, D. Volkov-Bogorodskiy, Y. Solyaev, R. Riza-hanov, L. Agureev // Comput. Mater. Sci. 2016. V.116. P.62—73.
5. *Kostikov, V.I.* Development of nanoparticle-reinforced alumocomposites for rocket-space engineering / V.I. Kostikov, L.E. Agureev, Zh.V. Eremeeva // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. №56 (3). P.325—328.
6. *Sharma, A.* Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the microstructure of Al-Si-Cu filler for low-temperature Al brazing applications / A. Sharma, M.-H. Roh, D.-H. Jung, J.-P. Jung // Metallurg. Mater. Trans. A. 2016. V.47A. P.510—521.
7. Spark plasma sintering of materials. Advances in processing and applications / ed. P. Cavaliere. — Springer Nature Switzerland AG, 2019. 767 p.
8. *Borkar, T.* Influence of spark plasma sintering (SPS) processing parameters on microstructure and mechanical properties of nickel / T. Borkar, R. Banerjee // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V.618. P.176—181.
9. *Zhao, Y.* High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel / Y. Zhao, T. Topping, J.F. Bingert [et al.] // Advanc. Mater. 2008. V.20. P.3028—3033.
10. *Naimi, F.* Dense nanostructured nickel produced by SPS from mechanically activated powders : Enhancement of mechanical properties / F. Naimi, L. Minier, S. Le Gallet [et al.] // J. Nanomater. 2013. V.1. 11 p.
11. *Nakada, Y.* Solid-solution strengthening in Ni-C alloys / Y. Nakada, A.S. Keh // Metallurg. Trans. 1971. V.2. P.441—447.
12. *Portnoi, V.K.* Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // The Physics of Metals and Metallography. 2010. V.109. №2. P.153—161.
13. *Tokumitsu, K.* Formation of HCP solid solution in the Ni-C System by mechanical alloying / K. Tokumitsu, M. Umemoto // J. Metastable and Nanocrystalline Mater. 2003. V.15—16. P.463—468.
14. *Tushar Borkar.* Influence of spark plasma sintering (SPS) processing parameters on microstructure and mechanical properties of nickel / Tushar Borkar, Rajarshi Banerjee // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V.618. P.176—181.
15. *Honeycombe, R.W.K.* The plastic deformation of metals / R.W.K. Honeycombe ; ed. 2nd. — Melbourne : Edward Arnold Publ., 1984. 177 p.
16. *Fleischer, R.L.* Substitutional solution hardening / R.L. Fleischer // Acta Metallurgica. 1963. V.11. P.203—209.
17. *Corthay, S.* Ni/h-BN composites with high strength and ductility / S. Corthay, M.K. Kutzhanov, U.U. Narzullov, A.S. Konopatsky, A.T. Matveev, D.V. Sh-tansky // Mater. Lett. 2022. V.308. Pt.B. Art.131285.
18. *Xie, R.* Dispersed SiC nanoparticles in Ni observed by ultra-small-angle X-ray scattering / Xie R., Ilavsky J., Huang H. F., Zhou X.L., Yang C., Wang Y. Z., Xu H.J. // J. Appl. Crystallography. 2022. V.49. №6. P.2155—2160.
19. *Agureev, L.* Influence of alumina nanofibers sintered by the spark plasma method on nickel mechanical properties / L. Agureev, V. Kostikov, Z. Eremeeva, S. Savushkina, B. Ivanov, D. Khmelenin, G. Belov, Y. Solyaev // Metals. 2021. V.11. P.548.
20. *Chuvil'deev, V.N.* Non-equilibrium grain boundaries. Theory and its applications for describing nano- and microcrystalline materials processed by ECAP / V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov, W. Zeiger // Annales de Chimie : Sci. Mater. 2002. V.27. №3. P.55—64.
21. *Ohji, T.* Particle/matrix interface and its role in creep inhibition in aluminasilicon carbide nanocomposites / T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, K. Niihara // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V.79. P.33—45.
22. *Григорович, В.К.* Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов / В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель. — М. : Наука, 1980.
23. *Gottstein, G.* Physical foundations of materials science / G. Gottstein. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2004. 502 p.
24. *Thompson, A.W.* Substructure strengthening mechanisms / A.W. Thompson // Met. Trans. 1977. V.8A. №6. P.833—842.
25. *Lugovskoi, Yu.F.* Effect of structure on the fatigue strength of dispersion-hardened condensated based on copper II. Analysis of the first coefficient of the Mott—Stroh relation / Yu.F. Lugovskoi // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1998. V.37. P.432—437.
26. *Тайра, С.* Теория высокотемпературной прочности материалов / С. Тайра, Р. Отани. — М. : Металлургия, 1986.
27. *Sinaiskii, M.A.* Extended characteristics of dispersed composition for nanopowders of plasmachemical synthesis / M.A. Sinaiskii, A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, Yu.V. Tsvetkov // Nanotechnol. Russia. 2016. V.11. P.805—814.

28. *Portnoi, V.K.* Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // *The Physics of Metals and Metallography*. 2010. V.109. №2. P.153—161.
29. *Bourrat, X.* Low temperature pyrocarbons : A review / X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G.L. Vignoles // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V.17. №6. P.1090—1095.
30. *Zhou, G.* The interpretation of X-ray diffraction from the pyrocarbon in carbon/carbon composites with comparison of TEM observations / Zhou G., Yu S., He L., Guo Q., Ye H. // *Philosoph. Mag.* 2012. V.92. №10. P.1198—1211.
31. *Belov, G.V.* Simulation of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows / G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // *High Temperature*. 2000. V.38. №2. P.191—196.
32. *Belov, G.V.* IVTANTERMO for Windows — database on thermodynamic properties and related software / G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // *Calphad*. 1999. V.23. №2. P.173—180.
33. *Bachli, A.* Nickel film on (001) SiC : thermally induced reactions / A. Bachli, M.A. Nicolet, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar // *Mater. Sci. Eng. B*. 1998. V.56. P.11—23.
34. *Shi, H.* Interfacial reaction mechanism of SiC joints joined by pure nickel foil / Shi H., Chai Y., Li N., Yan J., Zhu X., Chen K. [et al.] // *J. European Ceram. Soc.* 2020. V.40. №15. P.5162—5171.
35. *Lim, C.S.* Interfacial reaction and adhesion between SiC and thin sputtered nickel films / Lim C.S., Nickel H., Naoumidis A., Gyarmati E. // *J. Mater. Sci.* 1997. V.32. №24. P.6567—6572.
36. *Chmielewski, M.* Microstructural evolution of Ni-SiC composites manufactured by spark plasma sintering / M. Chmielewski, R. Zybala, A. Strojny-Nedza [et al.] // *Met. Mater. Trans.* 2023. V.A54. P.2191—2207.
37. *Карпинос, Д.М.* Новые композиционные материалы / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, Л.Р. Вишняков. — Киев : Вища школа, 1977. 310 с.
38. *Портной, К.И.* Дисперсно-упрочненные материалы / К.И. Портной, Б.Н. Бабич. — М. : Металлургия, 1974. 294 с.
39. Структура и механические свойства металлов / пер. с англ. Либерова Ю.П., Фридмана З.Г. ; под ред. В.А. Алексеева. — М. : Металлургия, 1967. 383 с.
40. *Yang, C.* Microstructures and tensile properties of ultrafine grained Ni-(1—3,5) wt.% SiCNP composites prepared by a powder metallurgy route / Yang C., Huang H.-F., Reyes M., Yan L., Zhou X.-T., Xia T., Zhang D.-L. // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2015. V.28. №7. P.809—816.
41. *Maweja, K.* Alloying and microstructural changes in platinum-titanium milled and annealed powders / K. Maweja, M. Phasha, Y. Yamabe-Mitarai // *J. Alloy. Compd.* 2012. V.523. P.167—175.
42. *Rosenberg, S.J.* Nickel and its alloys / S.J. Rosenberg. — Washington : National Bureau of Standards, 1968. P.106.
43. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов : учебник / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, М.Ф. Бронфин. — М. : Металлургия, 1986. 312 с.
44. *Lurie, S.* Interphase layer theory and application in the mechanics of composite materials / S. Lurie, P. Belov, D. Volkov-Bogorodsky, N. Tuchkova // *J. Mater. Sci.* 2006. V.41. P.6693—6707.
45. *Ramakrishnan, P.* Influence of thin oxide films on the mechanical properties of sintered metal-powder compacts / P. Ramakrishnan, G.S. Tendolkar // *Powder Metall.* 1964. V.7. P.34—49.
46. *Xie, G.* Behavior of oxide film at the interface between particles in sintered Al powders by pulse electric-current sintering / Xie G., Ohashi O., Song M., Furuya K., Noda T. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2003. V.34A. P.699—703.
47. *Nagae, T.* Effects of pulse current on an aluminum powder oxide layer during pulse current pressure sintering / T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, S. Saji // *Mater. Trans.* 2002. V.43. P.1390—1397.
48. *Dagan, G.* Passivation of permalloy thin films. II. In situ characterization of the oxide layer by photoelectrochemical and impedance measurements / G. Dagan, W.-M. Shen, M. Tomkiewicz // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V.139. P.1855—1861.
49. *Sikora, E.* Nature of the passive film on nickel / E. Sikora, D.D. Macdonald // *Electrochim. Acta*. 2002. V.48. P.69—77.