

УДК 536.46: 621.762

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СВС-СИСТЕМЕ
Ni-Al-Cr НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ЯРКОСТНОЙ ПИРОМЕТРИИ**

*Б. М. Вольпе, Д. А. Гарколь, В. В. Евстигнеев,
И. В. Милюкова, Г. В. Сайгутин**

*Алтайский научный центр порошковых технологий,
* Алтайский филиал АО «Гермес-Финанс», 656099 Барнаул*

Предложенная ранее модель взаимодействия в системе Ni-Al развивается применительно к тройной реакционной системе, перспективной для получения материалов для газотермического нанесения защитных покрытий. Проводится сопоставление особенностей теплового профиля волны горения с данными структурных исследований продуктов взаимодействия. Показано, что детальная качественная модель взаимодействия адекватна структуре и фазовому составу продуктов, получаемых в широком диапазоне концентрации легирующего элемента (хрома) и начальных условий синтеза.

Методика высокотемпературной яркостной пирометрии, предложенная в работе [1], позволила расширить представления о механизме структурообразования в системе Ni-Al и выявить ряд новых эффектов, существенных для получения продуктов заданных структуры и фазового состава [2]. Представляет интерес дальнейшее развитие указанной методики для исследования взаимодействия трехкомпонентных систем, получаемых путем расширения базовой системы элементами, взаимодействующими с ее компонентами по различным механизмам. Это позволит создать систематические основы легирования продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), что необходимо для оптимальной организации процессов технологического горения.

Цель работы — изучение процессов СВС в системе Ni-Al, легированной хромом, представляющей интерес для получения ряда материалов различных классов, прежде всего — порошков для газотранспортного нанесения защитных покрытий. Построение качественных моделей взаимодействия базировалось на сопоставлении профилей тепловых волн зоны реакции с результатами изучения структуры и фазового состава продуктов в соответствующих системах с помощью комплекса методов физического металловедения (металлографический — НЕОРНОТ-32, METAVAL, ПМТ-3, система обработки изображений «Видеотест», а также дифрактометрия — ДРОН-2 и ЛРСА — МАР-2).

Базовым для проведения эксперимента выбран эквиатомный состав Ni-Al, как наиболее экзотермический и образующий соединение с максимальной среди интерметаллидов данной бинарной системы температурой плавления, что необходимо для обеспечения требуемых высокотемпературных свойств материалов для защитных покрытий. Учитывая, что априорный прогноз механизма участия хрома в реакционных процессах затруднен, легирование проводили с тремя значениями массовой концентрации хрома в реакционной смеси [Cr]=5, 10 и 15 %.

Начальная температура $T_0 = 473$ К обеспечивала стационарное горение смесей во всем интервале легирования, что в значительной мере упрощает интерпретацию температурных профилей зоны горения. Предлагается следующая качественная модель протекания реакции СВС в системе Ni-Al-Cr.

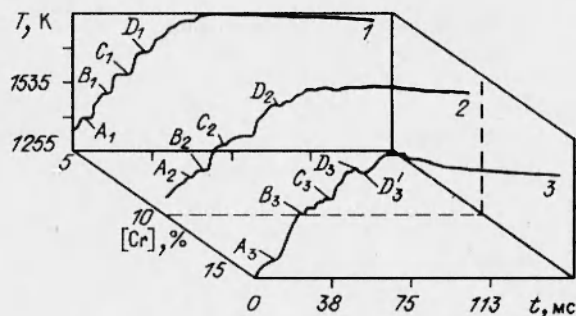


Рис. 1. Термограммы волн горения реакционных систем Ni-Al-Cr, $T_0 = 473$ K.
[Cr], %: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15.

Как и в случае бинарной реакционной системы начальный этап взаимодействия — плавление Al под действием инициирующего теплового импульса и его растекание, сопровождающееся растворением никеля алюминием и насыщением им расплава вплоть до предельной растворимости Ni в Al (точки A_i ($i = 1-3$) на рис. 1). При $[Cr] = 5 \div 15$ % время достижения предельной растворимости $t = 3,5 \div 11,5$ мс. Параллельно Al растворяет Cr с меньшей интенсивностью, чем взаимодействие расплава с никелем, поскольку тепловой эффект растворения Cr в Al меньше. Повышение содержания хрома в исходной смеси приводит к увеличению доли алюминия, расходуемого на растворение хрома в областях его контакта с расплавом. Поэтому доля расплава, взаимодействующего с никелем, снижается и соответственно уменьшается экзотермический эффект химического растворения. В результате температура достижения предельной растворимости Ni в Al понижается с увеличением степени легированности смеси (для соответствующей точки A_i : $T = 1383, 1343$ и 1311 K при $[Cr] = 5, 10$ и 15 %).

Насыщение областей расплава вблизи частиц хрома наступает при температуре, близкой к точке равновесия расплава с фазой γ_1 (Cr_5Al_8), с зарождением которой на поверхности частиц Cr можно связать наличие изотермического участка B_i на термограммах рис. 1. Время насыщения расплава хромом повышается с увеличением концентрации хрома в системе с 9,8 до 19,2 мс соответственно при $[Cr] = 5$ и 15 %.

Присутствующий в реакционной системе хром, связывающий алюминий, подавляет разнообразие зародышей интерметаллида Ni_2Al_3 (на термограммах соответствующие характерные точки отсутствуют). Наиболее вероятно в данном случае зарождение моноалюминида, протекающее безотносительно к концентрации хрома в реакционной системе, при $T = 1538 \div 1568$ K (точки C_i ($i = 1-3$) на рис. 1).

Параллельное протекание процессов образования зародышей алюминидов никеля и хрома приводит к разогреву реакционной среды до температуры плавления γ_1 -фазы (1623 K, изотермический участок D_i), что сопровождается появлением новых порций расплава Al и Cr. Одновременно в контактных областях остаточных никеля и хрома протекает реакция эвтектического плавления с образованием дополнительных порций реакционноспособного расплава.

Интенсивность контактного плавления и, соответственно, объем образующегося расплава повышаются с увеличением $[Cr]$ в реакционной смеси, так как, согласно представлениям о механизме контактного плавления [3], компонент, присутствующий в избытке, переводит в расплав со-

ответствующее достижению эвтектического состава расплава количество второго компонента. Наличие в реакционной системе к моменту начала контактного плавления значительного количества неизрасходованного никеля, а также положение эвтектической точки на диаграмме состояния Ni-Cr, соответствующее экваторному соотношению [4], обуславливают полный перевод в расплав хрома, содержащегося в значительно меньшей, чем никель, концентрации.

Протекание эвтектического плавления особенно отчетливо иллюстрируется спадом температуры на термограмме фронта горения системы с [Cr] = 15 % (участок DD' на рис. 1), связанного с положительной энтальпией смешения компонентов эвтектической системы [3]. Подтверждают реализацию эвтектического плавления компонентов в реакционной зоне также следующие соображения.

Известно, что доля переходящих в расплав по эвтектическому механизму компонентов тем больше, чем ближе соотношение между ними к эвтектическому [3]. Таким образом, при повышении [Cr] в исходной смеси объем расплава в реакционной зоне должен возрастать. Именно мгновенным увеличением массы расплава (процесс контактного плавления протекает настолько быстро, что даже специальные исследования не позволили определить соответствующую ему постоянную времени [3]) можно объяснить резкую интенсификацию реакционных процессов в системах с повышенным содержанием Cr после протекания эвтектического плавления. Так, если скорость реакционных процессов на первом этапе взаимодействия (при температурах ниже эвтектической) в рассматриваемых смесях снижается с повышением уровня легирования (время разогрева до эвтектической температуры увеличивается с 32 до 44 мс при [Cr] = 5 и 15 % соответственно), то время достижения максимальной температуры после эвтектического плавления снижается с 36 до 22 мс. В результате общее время разогрева до T_{\max} слабо зависит от концентрации легирующего элемента и составляет 66–68 мс.

Вступление в реакцию новых порций жидких компонентов приводит к резкому повышению температуры реакционной зоны. В случае состава с [Cr] = 5 % $T_{\max} = 1813 \pm 25$ К, что значительно выше, чем в случае бинарной системы. С повышением величины [Cr] в исходной смеси значение T_{\max} несколько снижается (1771 и 1722 К для составов с [Cr] = 10 и 15 %). Для всех исследованных составов можно говорить о близком соответствии максимальной температуры горения точкам фазовых переходов, экранирующих высокотемпературную зону реакции в соответствии с представлениями модели горения 2-го рода [5]. Так, для смеси с [Cr] = 5 % T_{\max} соответствует температуре плавления моноалюминиды никеля с содержанием алюминия, несколько меньшим стехиометрического. Образование зародышей интерметаллида именно такого состава наиболее вероятно с учетом механизма структурообразования в рассматриваемой системе, предполагающего их зарождение из обогащенного никелем расплава, окружающего частицы Ni, либо на поверхности никелевого материала. Максимальная температура горения составов, легированных 10 и 15 % Cr, хорошо соответствует точке плавления никеля; в этих случаях, вероятно, плавление никеля является фазовым переходом, экранирующим дальнейший разогрев реакционной среды.

Реакционная система в момент достижения максимальной температуры горения представляет собой твердо-жидкую среду, образуемую более или менее гомогенным трехкомпонентным раствором с распределенными в нем зародышами (зернами) моноалюминиды никеля. Это позволяет применить к анализу возможного состава продукта кристаллизации тройную диаграмму состояния Ni-Al-Cr [6, 7] (в предположении об отсутствии в

составе реакционной среды остаточных никеля и хрома в твердой фазе). Согласно диаграмме состояния, в составе продукта кристаллизации системы с $[Cr] = 5\%$ должны находиться α -фаза (твердый раствор хрома в алюминии) и моноалюминид никеля с составом, варьирующимся в пределах области гомогенности. При охлаждении смесей с повышенным содержанием хрома из-за эвтектической кристаллизации части никелевого материала в виде твердого раствора (температура эвтектики 1618 К [7]) и результирующего дефицита никеля в расплаве возможно зарождение эквивалентного соединения NiAl с максимальным в области гомогенности содержанием Al. Образующееся соединение при дальнейшем охлаждении вступает в перитектическую реакцию с раствором-расплавом с образованием γ -фазы (Ni₃Al) по схеме $L + \beta \rightleftharpoons \gamma'$. В соответствии с диаграммой состояния окончательная кристаллизация α -раствора и γ' -фазы происходит по эвтектическому механизму.

Предложенная на основе сопоставления температурных профилей волн горения модель механизма структурообразования в трехкомпонентных системах Ni-Al-Cr соответствует данным структурных исследований продуктов взаимодействия аналогичных реакционных смесей. Так, металлографический анализ образцов системы Ni-Al-5%Cr показал (рис. 2), что основная структурная составляющая продукта СВС — это твердый раствор на основе интерметаллида NiAl (β -фаза) с микротвердостью 4,62–5,53 ГПа. Твердый раствор хрома в алюминии (α -фаза) в виде тонкой прерывистой прослойки располагается по границам зерен основной фазы (размер зерна от 15 до 40 мкм). Микротвердость выделений твердого раствора по границам зерен составляет 6,1–6,5 ГПа. Фазовый состав конечного продукта подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рис. 3,а).

Увеличение содержания хрома до 10 % приводит к изменению структуры и фазового состава продукта. На дифрактограмме при $2\theta = 51,2^\circ$ появляется новый пик, характерный для твердого раствора на основе Ni₃Al (γ' -фаза), а интенсивность дифракционных максимумов NiAl заметно падает (рис. 3,б). Это служит доказательством протекания при кристаллизации продукта перитектической реакции β -фазы с никелем по схеме $L + \beta \rightleftharpoons \gamma'$. Металлографическим анализом выявлено также наличие в структуре

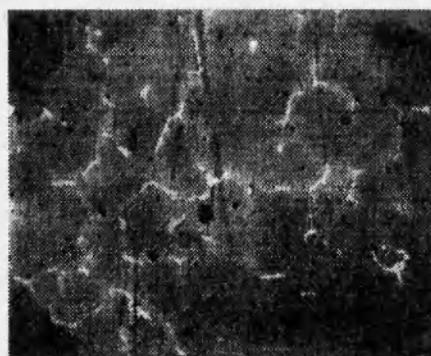


Рис. 2. Микроструктура продукта взаимодействия системы Ni-Al-Cr; $\times 500$.

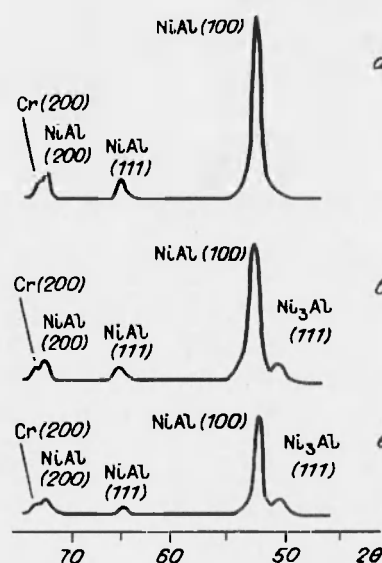


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов взаимодействия системы Ni-Al-Cr. [Cr], %: а — 5, б — 10, в — 15.

продукта эвтектики на основе α - и γ' -фаз. Эвтектические образования распределены крайне неравномерно и располагаются на стыках зерен основной фазы; микротвердость эвтектической составляющей $\sim 5,5$ ГПа. Микротвердость основной γ -фазы при этом повышается до 6–7 ГПа.

С ростом содержания хрома в исходной смеси объемная доля твердого раствора Cr в Al в составе продукта синтеза повышается, возрастает также равномерность распределения данной составляющей в структуре. Как установлено металлографическими исследованиями, твердый раствор системы Cr–Al располагается по границам зерен γ -фазы, заполняя их полностью и не препятствуя дальнейшему росту зерен основной фазы (размер зерна при этом составляет 10–20 мкм), а также входит в эвтектику (рис. 4).

Дальнейшее увеличение концентрации хрома в исходной смеси до 15 % не приводит к качественным изменениям фазового состава продукта. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, интенсивность дифракционных линий β -фазы продолжает падать, тогда как интенсивность линий γ -фазы несколько повышается с появлением еще одного пика, характерного для этой фазы (рис. 3, в). Металлографический анализ показал, что в твердом растворе на основе NiAl появляются мелкодисперсные выделения интерметаллида Ni_3Al ; при этом микротвердость основной фазы возрастает до 7,5–9,0 ГПа. Увеличение объема γ' -фазы проявляется также в повышении объемной доли эвтектики $\alpha + \gamma'$, которая, как и в системе, легированной хромом в количестве 10 %, образуется на стыках зерен β -фазы и имеет микротвердость 5,2–6,7 ГПа (рис. 5). На некоторых участках эвтектические образования заполняют все пространство межзеренных границ.

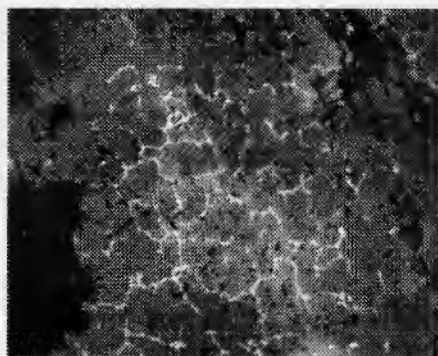


Рис. 4. Микроструктура продукта взаимодействия системы Ni–Al–10% Cr; $\times 500$.

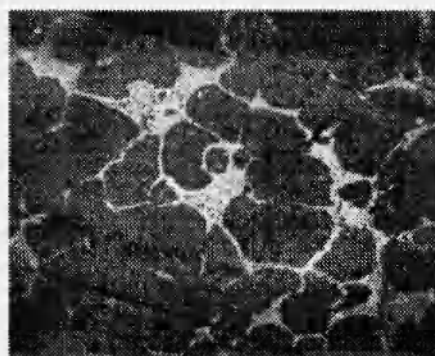


Рис. 5. Эвтектика $\alpha + \gamma'$ в межзеренном пространстве в структуре продукта взаимодействия системы Ni–Al–15% Cr; $\times 1000$.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Для исследования процессов СВС в трехкомпонентных реакционных системах эффективно применять методику высокоскоростной яркостной пирометрии зоны горения.

2. Установлено, что легирование бинарной системы Ni–Al хромом качественно изменяет механизм структурообразования в реакционной зоне по причине существования высокотемпературной эвтектики Ni–Cr. При изменении механизма формирования продукта получается гетерофазная структура: кроме базового моноалюминида никеля при легировании образуется твердый раствор хрома в алюминии, который, в силу меньшей тем-

пературы плавления, располагается в зернограничных областях структуры продукта. Варьируя содержание хрома в исходной смеси, можно управлять объемной долей α -твердого раствора, а также температурой ее плавления, зависящей, согласно диаграммам состояния Al-Cr и Ni-Al-Cr, от содержания в ее составе хрома. Введением хрома в исследуемую систему можно обеспечить также дисперсное упрочнение основной интерметаллидной фазы за счет выделения и стабилизации в ее составе соединения Ni_3Al , причем соотношение интерметаллидов обоих типов однозначно зависит от концентрации хрома в исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарколь Д. А., Гуляев П. Ю., Евстигнеев В. В., Мухачев А. Б. Новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследования процессов СВС // Физика горения и взрыва. 1994. Т.30, № 1. С. 72-77.
2. Вольпе В. М., Гарколь Д. А., Евстигнеев В. В., Мухачев А. Б. Исследование взаимодействия системы никель — алюминий в процессе СВС на основе методики высокотемпературной пирометрии // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 3. С. 62-68.
3. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987.
4. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970.
5. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 5. С. 1130-1133.
6. Коломыцев П. Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1991.
7. Купченко Г. В., Нестерович Л. Н. Структура и свойства эвтектических композиционных материалов. М.: Наука и техника, 1986.

*Поступила в редакцию 12/IX 1994 г.,
в окончательном варианте — 9/III 1995 г.*
