

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ
В СВС-СИСТЕМАХ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ-ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ

УДК 621.357:621.762:621.793

Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев, И. В. Милюкова,
Г. В. Сайгутин

Алтайский научный центр порошковых технологий,
656099 Барнаул

Предложенная ранее модель взаимодействия в системе Ni-Al развивается применительно к тройным реакционным системам, перспективным для получения материалов для газотермического нанесения защитных покрытий. Исследование основано на сопоставлении особенностей теплового профиля волны горения с данными структурных исследований продуктов взаимодействия и зоны погасания. Показано, что развитые качественные модели взаимодействия адекватны структуре и фазовому составу продуктов, получаемых в широком диапазоне концентрации легирующих элементов (Fe, Ti), образующих с компонентами базовой системы диаграммы состояния различного типа.

Создание устойчивых (стабильных) и управляемых СВС-технологий для получения семейств целевых материалов основано на легировании базовой реакционной системы. Развиваемый подход предполагает исследование влияния дополнительных элементов реакционной системы на механизм и макрокинетику процессов [1, 2].

Для создания общих принципов легирования СВС-систем необходимо провести указанные исследования для составов, представляющих два возможных механизма взаимодействия — активированный и деактивированный [3]. Цель настоящей работы — анализ эффектов легирования в достаточно изученной активированной системе Ni-Al, рассматриваемой в качестве перспективной для получения семейства дисперсных материалов для нанесения защитных покрытий.

Основу исследования составила оригинальная методика высокоскоростной яркостной пирометрии, подробное описание и обоснование адекватности применения которой для регистрации тонкой тепловой структуры волн СВС содержатся в работах [4–6]. Построение изложенных ниже качественных моделей взаимодействия базировалось на сопоставлении профилей тепловых волн зоны реакции с результатами исследования структуры и фазового состава продуктов взаимодействия и областей погасания (в экспериментах с остановкой фронта горения) в соответствующих системах с помощью комплекса методов физического металловедения (количественная металлография — NEOPHOT-32, METAVAL, ПМТ-3, система ВидеоТест [7]; электронная микроскопия — TESLA BS-300, а также рентгенофазовый — ДРОН-УМ1 и локальный рентгеноспектральный анализы — MAP-2,0).

Для проведения эксперимента базовым выбран эквиатомный состав Ni-Al как наиболее экзотермический и образующий соединение с максимальной (среди интерметаллидов данной бинарной системы) температурой плавления, что необходимо для обеспечения

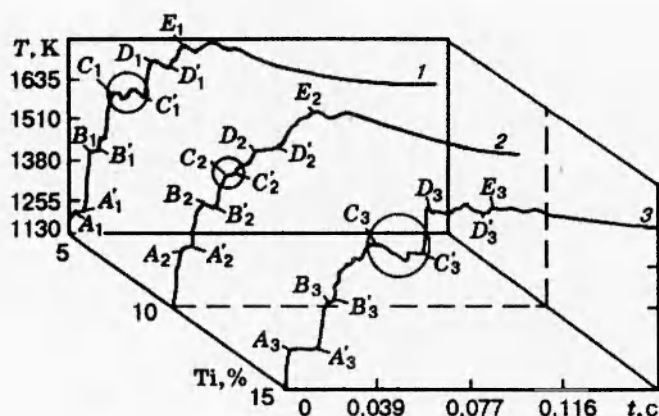


Рис. 1. Термограммы волн горения системы Ni-Al-Ti; [Ti], %: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15

требуемых высокотемпературных свойств разрабатываемых материалов и защитных покрытий на их основе. В качестве легирующих элементов выбраны хром, титан и железо. Массовое содержание добавок составляло 5, 10 и 15 %. Необходимо отметить, что механизм взаимодействия в базовой системе Ni-Al с добавками Cr был подробно рассмотрен в [8].

СИСТЕМА НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ-ТИТАН

Отличительная особенность данной системы — возможность интенсивного взаимодействия между всеми компонентами, обусловленная высокими значениями энтальпии образования соединений никеля и титана с алюминием, а также никелидов титана [9, 10]. Диаграммы состояния, образуемые соединениями компонентов друг с другом, существенно отличаются по характеру, имея эвтектический тип для системы Ti-Ni и перитектический в случае Ni-Al и Ti-Al [10–12].

Взаимодействие в системах Ni-Al-Ti независимо от уровня легирования начинается с интенсивного растворения никелевого материала растекающимся расплавом алюминия вплоть до достижения предельной растворимости и начала зарождения в расплаве зародышей соединения NiAl, а на поверхности никелевого материала — слоя Ni_3Al и твердого раствора на его основе, чему соответствует плато $B_i B'_i$, $i = 1-3$, на рис. 1. Присутствие в реакционной смеси титана мало влияет на начальный этап реагирования, так как растворимость титана в жидком алюминии крайне мала [12]. Поэтому процесс образования интерметаллических соединений Ti с Al может протекать только путем диффузии алюминия в частицы титана, имеющей значительно большую по сравнению с реакционным растворением постоянную времени [3]. Отсутствие влияния легирования на механизм развития реакционного взаимодействия подтверждается постоянством времени насыщения расплава никелем вне зависимости от концентрации титана. В период начального разогрева реакционной зоны титан претерпевает полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, протекание которого сопровождается появлением изотермического участка $A_i A'_i$ на термограммах фронта горения (см. рис. 1). С повышением концентрации титана расход энергии реакционной системы на перевод титана в высокотемпературную модификацию возрастает; соответственно увеличивается время протекания фазового перехода с 3,2 мс для опыта с [Ti] = 5 % до 9,7 мс при [Ti] = 15 %.

В зонах соприкосновения частиц Ni и Ti наиболее вероятно протекание эвтектического контактного плавления при достижении реакционной средой соответствующей температуры (1560 К по данным [11]). Реализация контактного плавления (участки $C_1C'_1$ на термограммах, средняя температура которых близка эвтектической точке диаграммы состояния Ti-Ni), согласно рассмотренному выше механизму [13], приводит к полному переходу титана в расплав, значительному обогащению реакционной среды жидким никелем и дальнейшему росту температуры.

Эвтектическое плавление в рассматриваемой системе сопровождается спадом температуры на термограммах фронта горения, особенно явно выраженным в случае [Ti] = 15%. Понижение температуры реакционной зоны при протекании контактного плавления, как и для состава Ni-Al-Cr, обусловлено положительной энтальпией смешения компонентов, образующих эвтектику [13]. Аналогия механизмов взаимодействия систем с высокотемпературной эвтектикой проявляется также и в резкой интенсификации реакционных процессов после образования новых порций активного расплава компонентов. Реализующийся механизм взаимодействия объясняет и отсутствие зависимости времени разогрева реакционной среды до T_{\max} от степени легирования; для всех исследованных составов время достижения максимальной температуры горения составляет 58–62 мс.

Дальнейший разогрев реакционной системы приводит к распаду слоя твердого раствора, образовавшегося на поверхности частиц никелевого материала, по реакции $\zeta \rightarrow \zeta' + \text{Ж}$ при температуре 1673 ± 25 К (участок $D_1D'_1$ на термограммах фронта горения, см. рис. 1). Снижение температуры на рассматриваемом участке температурного профиля объясняется эндотермичностью данного процесса. Связь рассматриваемого участка температурного профиля с превращением именно в системе Ni-Al подтверждается отсутствием зависимости температуры и длительности протекания фазового перехода от концентрации титана в смеси. Образовавшийся в результате контактного плавления, а также распада твердого раствора жидкий никель вступает в реакцию с алюминием. В результате образуются зародыши фазы NiAl, состав которых изменяется в пределах области гомогенности. Одновременно под действием градиента химического потенциала выравнивается состав расплава. Экзотермический эффект массового образования зародышей приводит к дальнейшему разогреву реакционной среды (участок D_2E_i , $i = 2, 3$) вплоть до температуры плавления никеля, лимитирующей максимальную температуру горения смеси в соответствии с представлениями модели горения 2-го рода [14]. Для рассматриваемой системы характерно постоянство T_{\max} во всем исследованном диапазоне легирования и ее некоторое превышение (на 30–40 К) над максимальной температурой горения бинарной смеси Ni-Al, что связано с интенсификацией реакционных процессов (повышением мощности теплового источника), обусловленной контактным плавлением.

При максимальной температуре горения реакционная система в соответствии с развиваемой моделью взаимодействия представляет собой твердо-жидкую среду, образуемую раствором титана в никеле, состав которого определяется концентрацией Ti в исходной смеси, с распределенными в нем зародышами моноалюминиды никеля. Зарождение соединений титана с алюминием маловероятно из-за существенно меньшей, чем для алюминидов никеля, энтальпии образования [9].

В результате кристаллизации среды указанного состава, согласно диаграммам состояния бинарных взаимодействий [9, 11, 12], происходит формирование гетерофазного продукта. В структуре последнего представлены зерна моноалюминиды никеля, окруженные более легкоплавким соединением в системе Ni-Ti, стехиометрия которого определяется со-



Рис. 2. Микроструктура продуктов синтеза системы Ni-Al-Ti; [Ti], %: а — 5, б — 10, в — 15; увеличение: а, в — 100, б — 160

ставом кристаллизующегося раствора-расплава (концентрацией титана в исходной смеси). Доминирование процесса зарождения зерен NiAl над их ростом уменьшает (по сравнению с бинарной системой) средний размер интерметаллидных зерен. При этом наблюдается большая плотность распределения зерен в структуре продукта, а также снижение размера зерен с повышением степени легирования. Расходование никелевого материала из расплава на образование интерметаллида смещает соотношение концентраций Ni и Ti в растворе, приводя тем самым к варьированию стехиометрии соединения никеля с титаном в конечном продукте.

Металлографическим и рентгеноструктурным анализами образцов, полученных в результате взаимодействия в легированных системах Ni-Al-Ti, установлено, что микроструктура и фазовый состав продуктов сходны во всем диапазоне легирования. Структура полученных материалов гетерофазна и образована интерметаллическим соединением NiAl, твердым раствором на основе Ni, а также фазой Ni₃Ti, причем указанные фазы при кристаллизации образуют эвтектику дендритного типа (рис. 2). Кроме того, в структуре основной фазы NiAl в виде мелкодисперсных включений обнаружена интерметаллидная фаза Ni₃Al.

Морфология эвтектики позволяет заключить, что кристаллизация более легкоплавкой составляющей (твердого раствора) происходит по механизму гетерогенного зарождения на зернах моноконида алюминия, выполняющих в данном случае роль подложки (фазы, ведущей кристаллизацию).

При введении в систему Ni-Al титана в количестве 5% образуется эвтектика сложнопорегулярной дендритной формы, в составе которой фаза NiAl составляет 80% объема (рис. 3,а). Микротвердость моноалюминида никеля в составе эвтектики 4,6–5,2 ГПа. Фаза, идентифицированная как смесь твердого раствора на основе никеля и Ni₃Ti, располагается в промежутках между дендритными кристаллитами (2–10 мкм). Микротвердость ее несколько выше, чем у алюминида никеля, и составляет 6–7 ГПа.

Повышение уровня легирования базовой системы не изменяет качественно структуру продукта, однако приводит к изменению соотношения фаз в эвтектике и микромеханических характеристик составляющих. При повышении содержания легирующего элемента до 10% доля основной фазы сокращается до 75%, на что указывают данные рентгеноструктурного (снижение интенсивности дифракционных линий Ni-Al, см. рис. 3,б) и металлографического анализов (увеличение ширины междендритных прослоек эвтектической

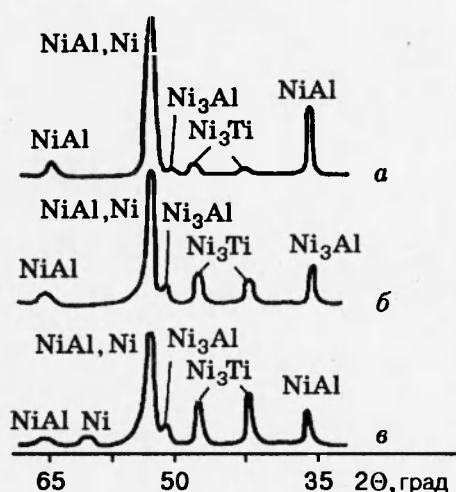


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов взаимодействия системы Ni-Al-Ti;
[Ti], %: а — 5; б — 10; в — 15

фазы до 20 мкм).

Дальнейшее увеличение концентрации Ti до 15 % приводит к сокращению объемной доли фазы NiAl в структуре продукта до 62 %, что сопровождается резким падением интенсивности дифракционных максимумов этой фазы (см. рис. 3, в). Междендритное пространство за счет увеличения объемной доли других фаз расширяется (ширина прослоек составляет 20–25 мкм). Микротвердость обеих эвтектических фаз продолжает повышаться до 6–6,5 для NiAl и 8–10 ГПа для твердого раствора Ni₃Al в никеле.

СИСТЕМА НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ-ЖЕЛЕЗО

Железо, в отличие от хрома и титана, не является элементом, активно взаимодействующим с компонентами базовой системы. Находясь с никелем в одной группе Периодической системы, железо образует с ним диаграмму состояния, характеризующуюся в высокотемпературной области наличием непрерывной области твердого γ -раствора [11]. Поэтому закономерно связать особенности температурных профилей волн горения данной трехкомпонентной системы с взаимодействием легирующего элемента с алюминием.

На начальном этапе взаимодействия наряду с реакционным растворением жидким алюминием никеля происходит также переход в расплав железа. Механизм взаимодействия железа с алюминием сходен с рассмотренным выше для системы Ni-Al, что подтверждается близостью Fe и Ni в Периодической системе и существенным сходством диаграмм состояния Ni-Al и Fe-Al в богатых алюминием областях [11]. При невысокой концентрации железа в реакционной системе ($[Fe] < 5\%$) оно полностью переходит в раствор-расплав без образования интерметаллидных слоев на поверхности частиц. Это объясняет отсутствие соответствующих эффектов на термограмме вплоть до температуры 1533 ± 10 К, при которой наблюдается плато ($D_1 D'_1$, рис. 4), соответствующее, как показано выше, перитектическому распаду интерметаллидного слоя на поверхности никелевого материала.

При повышении концентрации железа в исходной смеси на термограммах наблюдается серия температурных плато (область $B; C_i$, $i = 2, 3$, см. рис. 4) в интервале 1400–1495 К в случае $[Fe] = 10\%$ и 1395–1430 К при $[Fe] = 15\%$. Данную особенность закономерно связать с образованием на поверхности частиц железа слоя интерметаллического соединения при повышении локальной концентрации Fe в окружающих частицы областях раствора-

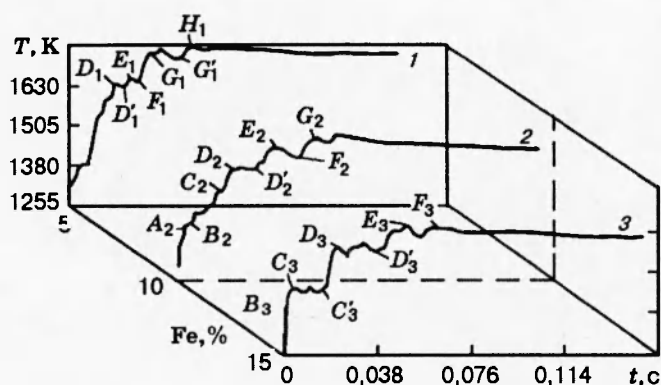


Рис. 4. Термограммы волн горения системы Ni-Al-Fe; [Fe], %: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15

расплава до уровня предельной растворимости и с последующим конгруэнтным плавлением интерметаллидных слоев при соответствующем повышении температуры реакционной среды согласно диаграмме состояния Fe-Al [11].

Механизм реакционного растворения тугоплавкого компонента расплавом легкоплавкого, реализующийся как путем непосредственного перехода в раствор — расплав, так и за счет образования промежуточных химических соединений с их последующим растворением (либо распадом или плавлением по мере повышения температуры реакционной среды), позволяет объяснить полный переход легирующего элемента в состав продуктов при температуре, значительно меньшей точки его плавления в случае неэвтектического характера диаграмм состояния, образуемых легирующим элементом и компонентами базовой системы. Так, в случае реакционной системы Ni-Al-Fe наблюдаемая максимальная температура горения во всех случаях была на 120–350 К ниже температуры плавления железа, однако исследование конечных продуктов синтеза не позволило выявить в их составе следов остаточного железа.

Наличие на термограммах волн горения нескольких плато, соответствующих распаду интерметаллидных слоев, свидетельствует о сложности их фазового состава. Однозначное сопоставление изотермических участков распаду того или иного интерметаллида затруднительно из-за малого отличия температур перехода в расплав [11]. Изменение температур участка B_iC_i , $i = 2, 3$ (см. рис. 4), с повышением концентрации железа в реакционной смеси, объясняется соответствующим более быстрым достижением предельной растворимости, а также переменным составом поверхностных интерметаллидных слоев.

При повышении температуры реакционной зоны выше области существования интерметаллических соединений в системе Fe-Al остаток твердых частиц железа может непосредственно переходить в расплав, так как его растворимость в алюминии в интервале температур 1500–1715 К составляет 40–65%. С реализацией данного процесса (по всей вероятности) связан изотермический участок $D_iD'_i$, $i = 1-3$, на термограммах волн горения. Характерно, что с повышением содержания железа в реакционной смеси с 5 до 15% длительность протекания данного фазового перехода повышается с 10,4 до 17,3 мс соответственно.

Механизм дальнейшего взаимодействия мало отличается от рассмотренного ранее для бинарной системы. Начинающееся после протекания перитектического распада первичного слоя соединения Ni_2Al_3 массовое зарождение моноклида алюминия (образованию которого соответствуют плато B_i , $i = 1-3$) вызывает повышение температуры реакционной

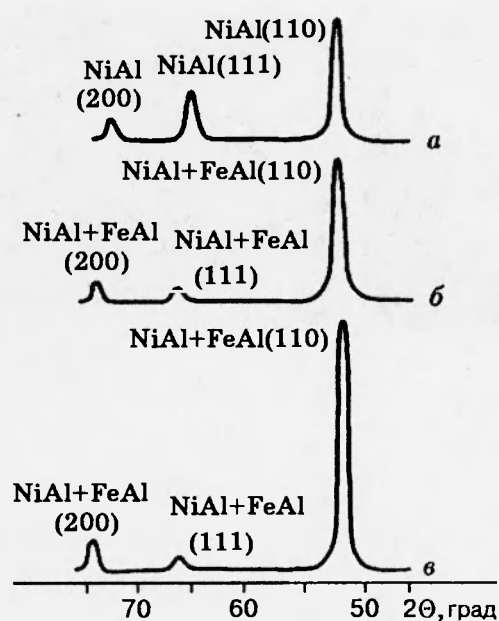


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов взаимодействия системы Ni-Al-Fe; [Fe], %: а — 5, б — 10, в — 15

среды до точки E_i ($i = 1-3$). Следующий за этим спад температуры ($E_i F_i$, $i = 1-3$) обусловлен сменой процесса зарождения ростом зародышей. Кроме того, на термограммах волн горения систем с $[Fe] = 5$ и 10% присутствуют плато, соответствующие перитектическому распаду фазы Ni_3Al . При этом в первом случае эндотермичность перитектической реакции приводит к спаду температуры реакционной зоны (участок $G_1 G'_1$ на рис. 4), а во втором перитектическая реакция лимитирует максимальную температуру горения. Дальнейшее повышение содержания Fe в реакционной среде снижает T_{max} до температуры зарождения мононикелида алюминия (участок $E_3 F_3$). Таким образом, максимальная температура горения в серии опытов с $T_0 = 473$ К изменяется с 1720 ± 15 К для состава с $[Fe] = 5\%$ (точка плавления никеля) до 1610 ± 15 К для системы Ni-Al-15%Fe.

Структурные исследования показали, что во всем интервале легирования основной составляющей продуктов взаимодействия в системах Ni-Al-Fe является твердый раствор на основе интерметаллического соединения NiAl (рис. 5). Для образцов с содержанием легирующего элемента до 5% вторым компонентом твердого раствора является железо. При повышении содержания Fe от 10 до 15% на дифрактограммах заметно растет интенсивность линий, отвечающих основной фазе NiAl. Однако установлено, что увеличения объемной доли этой фазы в структуре продукта не происходит. Закономерно предположить, что в структуре появляется новая фаза, дифракционные максимумы которой почти совпадают с линиями NiAl. Наиболее вероятно, что этим соединением является интерметаллид FeAl, имеющий одинаковый с моноалюминидом никеля тип кристаллической структуры (ОЦК типа CsCl, $a = 0,298$ нм) и практически совпадающие параметры решетки [15].

Как установлено металлографическим анализом, микроструктура образцов всех систем состоит из равноосных зерен моноалюминида никеля (рис. 6), средний размер которых уменьшается от 35 мкм для образцов с $[Fe] = 5\%$ до 25 и 20 мкм соответственно для систем с $[Fe] = 10$ и 15% . Уменьшение размера зерен с повышением степени легирования закономерно, так как при этом снижаются температура и время их роста. Зерна моноалюминида никеля однородны по химическому составу и не содержат примесей и включений в

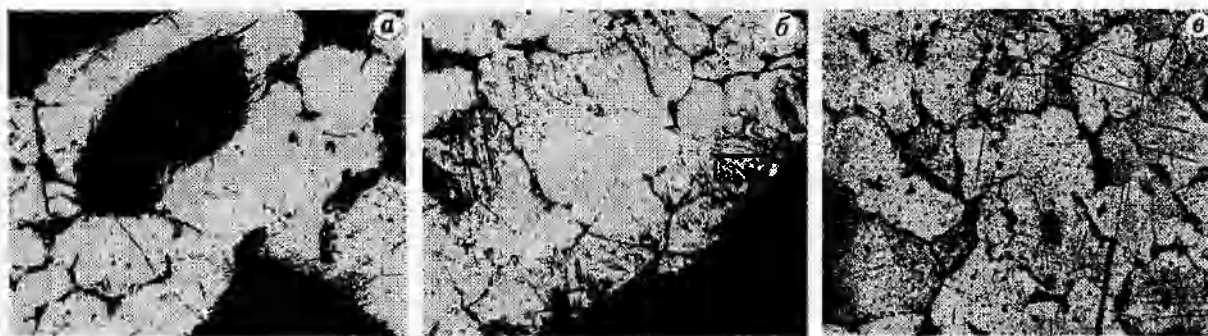


Рис. 6. Микроструктура продуктов синтеза системы Ni-Al-Fe ($\times 400$); [Fe], %: а — 5, б — 10, в — 15

структуре. Их микротвердость не изменяется во всем диапазоне легирования и составляет 3,7–4,8 ГПа. Алуминид железа присутствует в виде тонких прослоек по хорошо травящимся границам зерен. Такая морфология фаз в гетерофазном продукте соответствует развиваемым представлениям о кристаллизации данного соединения из раствора-расплава по границам зерен более тугоплавкого соединения NiAl. Центрами кристаллизации, кроме того, могут явиться микрофрагменты не до конца перешедших в раствор-расплав частиц железа. Кристаллизующийся алуминид железа играет роль препятствия росту зерен NiAl, обеспечивая тем самым мелкозернистую структуру основной фазы продукта. Повышение концентрации легирующего элемента в реакционной смеси приводит к росту межзеренных интерметаллидных прослоек, средняя толщина которых составляет 3,26, 4,17 и 6,62 мкм для составов, содержащих соответственно 5, 10 и 15 % железа. Микротвердость моноалюминида железа сохраняется для всех систем постоянной и равной 5,35–5,5 ГПа.

ВЫВОДЫ

1. Легирование бинарной СВС-системы с интерметаллидами на диаграмме состояния приводит к качественному изменению механизма структурообразования в реакционной зоне. Факторами, определяющими смену механизма взаимодействия, являются:

- существование высокотемпературных эвтектик одного из компонентов базовой системы с легирующим элементом;
- существование тройных высокотемпературных эвтектик;
- реализация в рамках одной системы взаимодействий как по активированному, так и по деактивированному механизму, при этом независимо от типа предпочтительно реализуется взаимодействие, характеризующееся наибольшим энергетическим эффектом и меньшей постоянной времени.

2. В структуре продуктов взаимодействия расширенных систем не отмечено образования тройных соединений, что закономерно обусловлено локальностью взаимодействия компонентов в реакционной зоне. Легирование приводит к формированию сложной структуры образующихся материалов, в том числе, к наличию в их составе многофазных эвтектик.

3. Легирование СВС-материалов, осуществляемое целенаправленным расширением реакционных систем третьим компонентом, можно рассматривать в качестве эффективного средства управления структурой и фазовым составом целевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев В. В., Вольпе Б. М., Гарколь Д. А. Создание принципов обобщенной СВС-технологии дисперсного композиционного материала // Тр. Алт. гос. техн. ун-та. Барнаул, 1993. Вып. 1. С. 3–18.
2. Вольпе Б. М., Евстигнеев В. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как основа интегральных технологий // Проблемы промышленных СВС-технологий: Тр. Междунар. науч.-техн. конф. / Алт. гос. техн. ун-т. Барнаул, 1994. С. 115–125.
3. Вольпе Б. М., Гарколь Д. А., Евстигнеев В. В. и др. Два механизма структурообразования в СВС-системах с интерметаллидами на диаграмме состояния // Там же. С. 69–81.
4. Создание научных основ интегральных технологий СВ-синтеза с консолидацией: Отчет о НИР / Вольпе Б. М., Евстигнеев В. В., Милюкова И. В. и др. Барнаул, 1993.
5. 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.
6. Вольпе Б. М., Евстигнеев В. В., Мухачев А. Б., Гарколь Д. А. Применение высокоскоростной яркостной пирометрии для исследования фазовой динамики СВС-процессов // Проблемы промышленных СВС-технологий: Тр. Междунар. науч.-техн. конф. / Алт. гос. техн. ун-т. Барнаул, 1994. С. 28–36.
7. Вольпе Б. М., Евстигнеев В. В., Милюкова И. В., Мухачев А. Б. Применение автоматического анализатора изображений для систематизации геометрических и морфологических свойств исходных материалов и исследования структуры продуктов СВС-синтеза // Там же. С. 37–47.
8. Вольпе Б. М., Гарколь Д. А., Евстигнеев В. В. и др. Исследование взаимодействия в СВС-системе Ni–Al–Cr на основе высокотемпературной яркостной пирометрии // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 5. С. 52–57.
9. Самсонов Г. В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
10. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I. Термодинамический анализ // Порошковая металлургия. 1982. № 12. С. 4–9.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962.
12. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М.: Металлургия, 1980.
13. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987.
14. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели горения 2-го рода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 5. С. 1130–1133.
15. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ (Приложения). М.: Металлургия, 1970.

*Поступила в редакцию 3/III 1995 г.,
в окончательном варианте — 14/IX 1995 г*