

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'71'28:539.25

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ NiAl/Mo,
СФОРМИРОВАННОЙ В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2019 г. А. С. Щукин^а, А. Е. Сычѐв^{а, *}

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: sytshev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 13.09.2018 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Продемонстрирована возможность соединения Mo подложки с интерметаллидом NiAl методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) без плавления Mo-подложки. Обнаружено, что между Mo-подложкой и интерметаллидной наплавкой образуется промежуточный слой, основным компонентом которого является ячеистая стержневидная псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo, состоящая из разветвленных нитей Mo толщиной около 200 нм и матрицы NiAl. Установлено, что микротвердость переходной зоны Mo/NiAl показывает более высокие значения (2860 МПа), чем микротвердость интерметаллида NiAl (2360 МПа) и Mo-подложки (1830–1990 МПа). Это указывает на упрочнение интерметаллида NiAl за счет растворения в нем Mo, образования псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo и наноразмерных преципитатов Mo-фазы в дендритах NiAl. При механическом разрушении образца Mo-нити в эвтектических ячейках подвергаются заметной пластической деформации. Выделены структурные составляющие на основе Mo в виде разветвленных пучков нитей толщиной отдельной нити около 200 нм и длиной до 300 мкм с применением метода селективного химического травления в смеси HCl + H₂O₂.

Ключевые слова: СВС, NiAl, Mo, наплавка, псевдобинарная эвтектика

DOI: 10.1134/S0015323019090134

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальному сочетанию высокотемпературной прочности, термостойкости, теплопроводности и коррозионной стойкости, интерметаллиды Ni–Al широко используются в автомобильной, аэрокосмической технике, промышленности и энергетике. Эти материалы также известны своей низкой пластичностью и склонностью к хрупкому разрушению, поэтому для увеличения прочностных характеристик в их состав вводят легирующие добавки [1–3]. Тугоплавкие металлы W, Mo и Ta применяют для легирования сплавов на основе интерметаллидов системы Ni–Al как с целью создания твердых растворов, так и образования вторичных фаз. Такие сплавы имеют предельные значения пластического течения, близкие к материалам, традиционно используемым в лопатках турбин. Тугоплавкий металл Mo хорошо зарекомендовал себя в виде легирующей добавки, повышающей температурную стабильность многокомпонентных суперсплавов на основе Ni [4]. При этом значительно увеличивается не только

пластичность, но и трещиностойкость материала [5]. При высоких температурах (но не в окислительной атмосфере) прочность молибдена превосходит прочность большинства остальных металлов.

Использование армирующих волокон из W, Mo и Al₂O₃ в NiAl увеличивает напряжение пластического течения NiAl за счет переноса эффективной нагрузки с матрицы на волокна благодаря сильному межфазному контакту, что приводит к увеличению высокотемпературной прочности [6]. Известно также, что эвтектический сплав NiAl–Mo устойчив при длительном отжиге при 1400°C, а волокна Mo при этом претерпевают минимальные изменения [7].

Большой интерес вызывает создание интерметаллидных покрытий и наплавки на основе Ni–Al на поверхности деталей и изделий из тугоплавких металлов [8–10]. Данную задачу можно осуществить в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из реакционных смесей порошков металлов Ni и Al [11]. Полу-

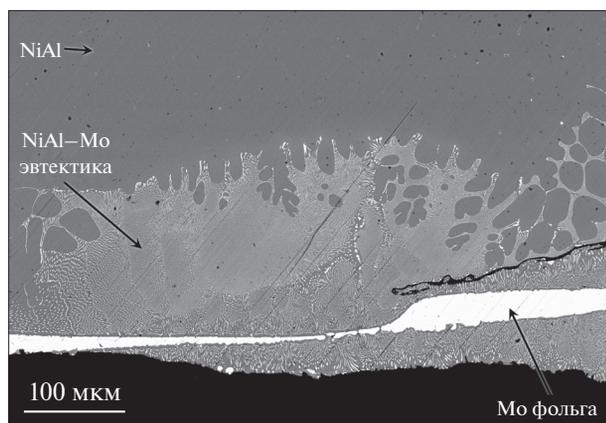


Рис. 1. Микроструктура переходного слоя между Мо-подложкой и наплавкой NiAl.

чение таких материалов методом СВС имеет преимущество перед традиционными металлургическими технологиями за счет использования энергии протекающей химической реакции. Создание покрытий и наплавки на основе интерметаллида NiAl на поверхности молибденовых изделий в процессе СВС имеет большой практический интерес. Сплавы и покрытия на основе NiAl–Mo обладают высоким сопротивлением износу в узлах трения, устойчивостью к трению скольжения по металлу со смазкой и без нее и применяются в машиностроительной отрасли в качестве самоклеящихся материалов для фрикционных муфт, а также элементов машин, подверженных значительному скольжению и абразивному износу.

Применение метода СВС является весьма удобным и простым приемом, позволяющим в процессе высокотемпературной химической реакции создать расплав Ni–Al, который взаимодействует с Mo в течение короткого времени реакции и кристаллизации расплава. Несмотря на то что температура продуктов СВС реакции ($T_{ад} = 1640^{\circ}\text{C}$) намного ниже температуры плавления Mo ($T_{пл} = 2623^{\circ}\text{C}$), диффузия Mo в расплав Ni–Al возможна благодаря высокой растворимости Mo как в Ni, так и в Al (до 20 ат. % при высоких температурах) [12]. Температура равновесия псевдобинарной системы $L \leftrightarrow \text{NiAl}(\beta) + \text{Mo}(\alpha)$ равна $1600 \pm 7^{\circ}\text{C}$, эвтектическая точка равна 10 ат. % Mo, максимальная растворимость Mo в NiAl фазе менее 4 ат. % [13, 14].

В данной работе проведено исследование взаимодействия Mo-подложки с расплавом на основе Ni–Al, образующимся в процессе СВС, особое внимание уделено переходной зоне интерметаллид–молибден.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали металлические подложки Mo в виде фольги толщиной 120 мкм, порошки Ni (AlfaAesar, чистота 99.9 мас. %, 3–7 мкм) и Al (AlfaAesar, чистота 99.5 мас. %, <44 мкм). Из эквимольной смеси порошков Ni и Al прессовали заготовку в виде таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм и устанавливали на Mo-подложку с одной или с двух сторон. СВС-эксперименты проводили на воздухе, инициирование горения заготовки осуществляли с помощью нагретой электричеством графитовой ленты.

Исследование поперечных шлифов синтезированных образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments. Микротвердость по Виккерсу (H_{μ}) измеряли по стандартной методике при нагрузке на индентор 50 г на приборе ПМТ-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате СВС-реакции в образце (Ni + Al)/Mo-подложка образовалось прочное сварное соединение между Mo-фольгой и наплавкой NiAl. Исследование микроструктуры поперечного шлифа двухслойного образца показало, что Mo-фольга частично растворилась в интерметаллидной наплавке NiAl (рис. 1). При этом сформировался промежуточный слой толщиной 150–200 мкм. Наличие жидкой фазы при горении системы (Ni + Al) обеспечивает протекание диффузионного переноса Mo в расплав, что приводит к уменьшению толщины Mo-фольги.

Прилегающий к фольге слой толщиной 100–200 мкм содержит до 14 ат. % Mo и нестехиометрический NiAl с небольшим избытком Ni, что является твердым раствором замещения, поскольку Ni способен замещать Al в кристаллической решетке NiAl. Такой состав превышает известную эвтектическую точку 10 ат. % Mo в псевдобинарной системе NiAl–Mo [13]. Структурно переходный слой представляет собой ячейки (колонии) стержневидной эвтектики с субмикронными разветвленными волокнами Mo (рис. 2). Псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo при кристаллизации разделяется на две твердые фазы, образуя геометрически регулярную структуру. Микроструктура эвтектики формируется путем одновременного роста в расплаве обеих эвтектических фаз с общим фронтом кристаллизации. Дестабилизация фронта кристаллизации в присутствии третьего компонента в области роста эвтектики приводит

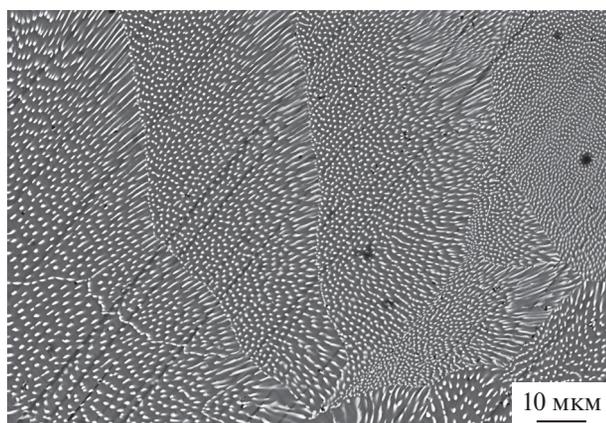


Рис. 2. Ячейки псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo в структуре переходной зоны между Mo-подложкой и наплавкой NiAl.

к формированию колоний, которые мы и наблюдаем в переходной области (рис. 2).

Переходная зона между интерметаллидом NiAl и Mo-подложкой состоит из следующих структурных составляющих (рис. 3):

1. Тонкий слой на поверхности Mo-фольги на основе фазы NiAl толщиной 1–2 мкм.

2. Псевдобинарная эвтектика на основе системы NiAl–Mo (области 6–8 на рис. 3). При этом интерметаллид NiAl имеет отклонение от стехиометрии в сторону Ni, количество Mo в эвтектических ячейках 10.3–11.0 ат. %, что выше эвтектической точки в псевдобинарной эвтектике NiAl–Mo (10 ат. %). Это может быть связано с присутствием Mo в фазе NiAl в виде твердого раствора или является следствием особенностей расположения эвтектических волокон в областях 6–8 на исследуемом сечении образца. Толщина волокон составляет 300–400 нм.

3. Зародыши дендритов (точки 2–5 на рис. 3) на основе Mo, содержащие около 4 ат. % Ni и 2.5 ат. % Al и представляющие собой как отдельные округлые частицы размером 2–7 мкм, так и крестообразные дендриты с осями первого и второго порядка. Дендриты NiAl (области 9, 10 на рис. 3) содержат до 0.7 ат. % Mo. При этом дендриты NiAl содержат преципитаты светлой фазы размером менее 50 нм. Согласно фазовой диаграмме псевдобинарной системы NiAl–Mo, концентрация растворенного в NiAl молибдена с понижением температуры уменьшается, что может приводить к подобному выделению преципитатов Mo-фазы внутри дендритов и зерен NiAl.

Растворение Mo в расплаве Ni–Al, который образуется в результате СВС-реакции, осуществляется путем свободного перехода атомов Mo с поверхности подложки в жидкую фазу с последу-

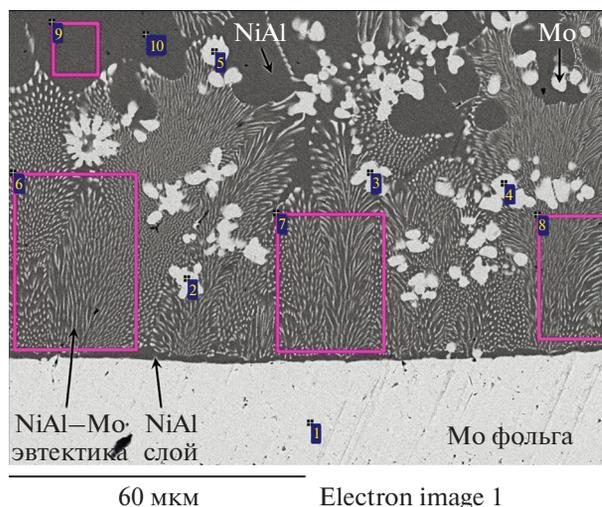


Рис. 3. Микроструктура переходного слоя между Mo-подложкой и наплавкой NiAl.

ющим диффузионным и конвективным переносом их от межфазной границы в объем расплава. Перенос Mo в объем расплава протекает относительно медленно, и при кристаллизации происходит образование заэвтектического состава вблизи Mo подложки (до 14 ат. % Mo), поэтому в переходной области присутствуют как псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo, так и зародыши дендритов Mo-фазы.

Проведены измерения микротвердости в области переходной зоны на трехслойном образце (рис. 4). Микротвердость переходной зоны Mo/NiAl показывает более высокие значения

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа для рис. 3

Точки и области анализа	Элементы, ат. %		
	Mo	Ni	Al
1	97.9	0.3	1.8
2	94.0	3.5	2.5
3	93.8	3.4	2.8
4	93.3	4.0	2.7
5	93.2	4.7	2.1
6	11.0	45.0	44.0
7	10.8	45.5	43.7
8	10.3	45.3	44.4
9	0.7	51.2	48.1
10	0.6	50.5	48.9

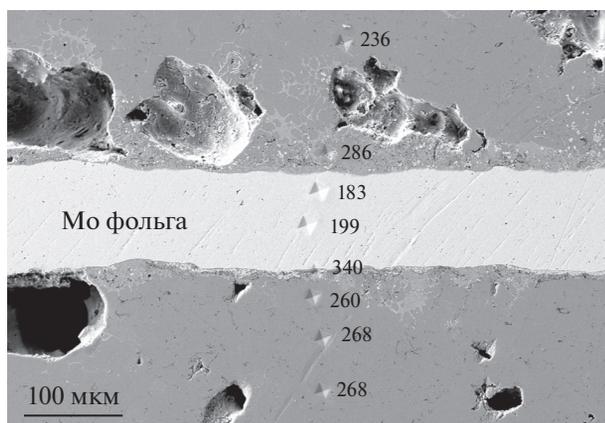


Рис. 4. Значения микротвердости в переходной зоне, HV , кг/мм², $P = 50$ г.

(2860 МПа), чем микротвердость интерметаллида NiAl (2360 МПа) и Mo фольги (1830–1990 МПа), что указывает на упрочнение интерметаллида NiAl за счет растворения в нем Mo, образования псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo и образования наноразмерных преципитатов Mo-фазы в дендритах NiAl, зерен Mo-содержащей фазы. Как правило, увеличение твердости коррелирует с увеличением предела прочности на сжатие.

Исследование поверхности излома NiAl/Mo (рис. 5) показало, что в переходной области наблюдается разрушение внутри ячеек псевдобинарной эвтектики. Отчетливо виден характерный для хрупкого излома рельеф NiAl матрицы и следы значительной пластической деформации наноразмерных волокон Mo (рис. 5в). Волокна Mo деформируются при растяжении, при этом их толщина в области разрушения уменьшается на порядок (рис. 5г), что указывает на упрочняющее действие присутствующих в объеме интерметаллидной матрицы молибденовых структурных составляющих.

Методом избирательного химического травления в смеси $HCl + H_2O_2$ из образцов была удалена интерметаллидная NiAl-наплавка (рис. 6а, б), при этом компоненты на основе Mo (фольга, эвтектические волокна и др.) остались не затронутыми. Было обнаружено, что на поверхности Mo-фольги присутствуют разветвленные пучки Mo-нитей (рис. 6в), длиной пучка до 300 мкм и толщиной отдельной нити 200–300 нм, расположенные преимущественно перпендикулярно Mo-подложке. Монити (волокна) образуются в результате кристаллизации псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo. Также обнаружены округлые зерна Mo (рис. 6г) размером

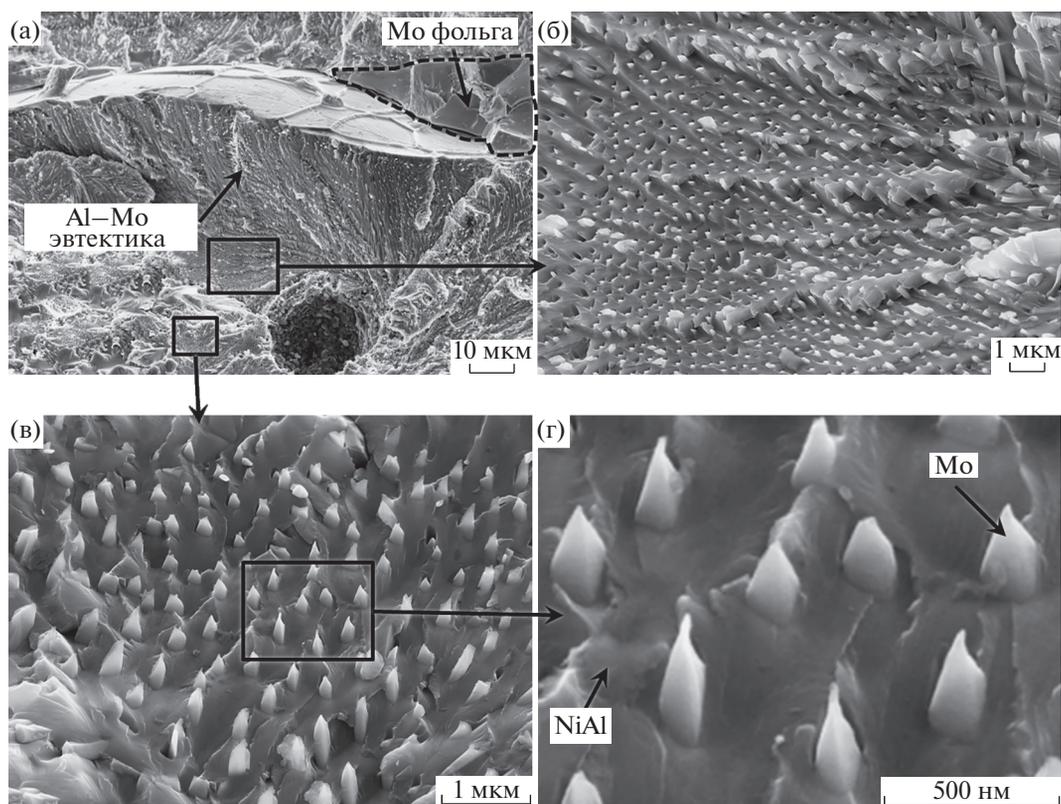


Рис. 5. Микроструктура излома переходной зоны между Mo-фольгой и интерметаллидом NiAl (а–г).

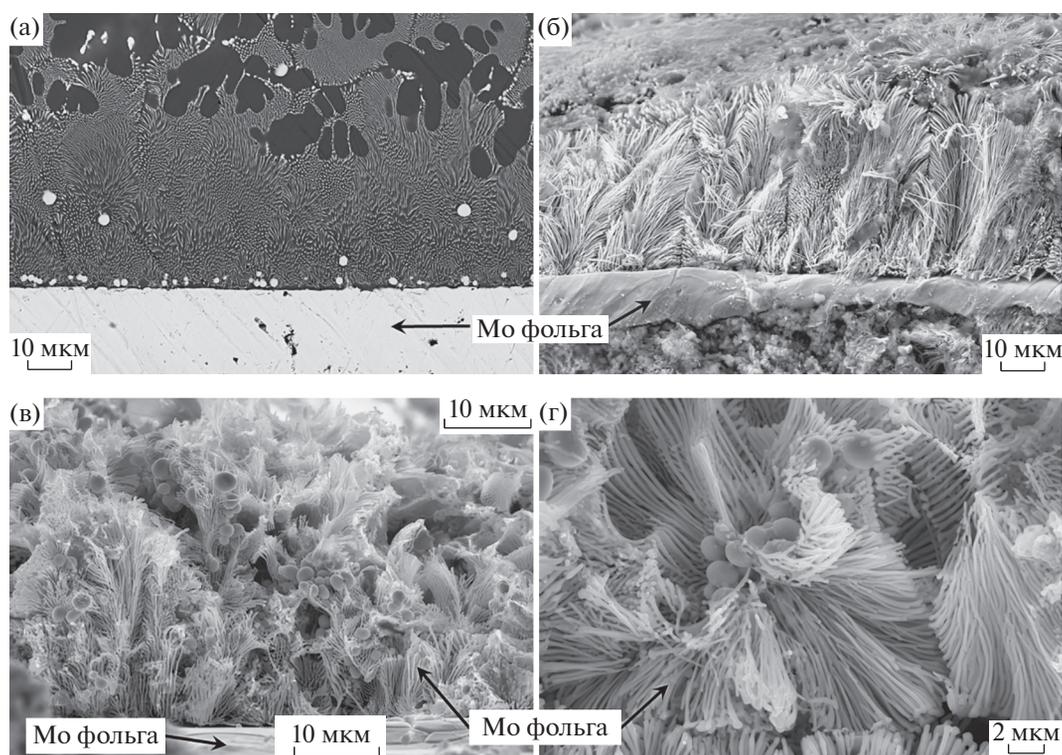


Рис. 6. Микроструктура переходной зоны Mo/NiAl до (а) и после (б–г) селективного химического травления.

около 2 мкм, в которые “врастают” эвтектические волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность соединения Mo-фольги с интерметаллидом NiAl в режиме СВС при температурах ниже точки плавления Mo. При этом между подложкой и наплавкой образуется промежуточный слой. Основной компонентой промежуточного слоя является ячеистая стержневидная псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo, состоящая из разветвленных нитей Mo толщиной около 200 нм и матрицы NiAl. При механическом разрушении образца Mo-нити в эвтектике подвергаются заметной пластической деформации.

Микротвердость переходной зоны Mo/NiAl показывает более высокие значения (2860 МПа), чем микротвердость интерметаллида NiAl (2360 МПа) и Mo фольги (1830–1990 МПа).

Методом селективного химического травления выделены структурные составляющие на основе Mo в виде разветвленных пучков нитей толщиной около 200 нм и длиной до 300 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashizume R., Yoshinari A., Kiyono T., Murata Y., Morinaga M. Development of Ni-based single crystal superalloys for power-generation gas turbines // *Superalloys*. The Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P. 53–62.
2. Gould J.E., Ritzert F.J., Loewenthal W.S. Preliminary investigations of joining technologies for attaching refractory metals to Ni-based superalloys // *AIP Conference Proceedings*. Space Technology and Applications International Forum. 2006. V. 813. P. 757–765.
3. Lapin J., Marecek J., Kurša M. Effect of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of directionally solidified multiphase intermetallic Ni–Al–Cr–Ta–Mo–Zr alloy // *Kovové materiály – Metallic Materials*. 2006. V. 44. № 1. P. 1–11.
4. Bowman R.R., Noebe R.D., Raj S.V., Locci I.E. Correlation of deformation mechanisms with the tensile and compressive behavior of NiAl and NiAl (Zr) intermetallic alloys // *Metal. Trans. A*. 1992. V. 23. № 5. P. 1493–1508.
5. Reuss S., Vehoff H. Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics // *Scripta Metal. Mater.* 1990. V. 24. № 6. P. 1021–1026.
6. Bowman R.R. Influence of Interfacial Characteristics on the Mechanical Properties of Continuous Fiber Reinforced NiAl Composites // *MRS Online Proceedings Library Archive*. 1992. V. 273. P. 145.
7. Walter J.L., Cline H.E. Stability of the directionally solidified eutectics NiAl–Cr and NiAl–Mo // *Metal. Trans.* 1973. V. 4. № 1. P. 33–38.
8. Сычев А.Е., Vrel D., Колобов Ю.Р., Ковалев И.Д., Голосов Е.В., Шукин А.С., Вадченко С.Г. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni–Al–W

- в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Композиты и наноструктуры. 2013. № 2. С. 51–58.
9. *Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Kamynina O.K., Sachkova N.V.* Simultaneous synthesis and joining of a Ni-Al-Based layer to a Mo foil by SHS // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. 2009. V. 18. № 3. P. 213–216.
 10. *Shchukin A.S., Sytshev A.E.* Fine structure of transition layer formed between NiAl melt and W substrate during self-propagating high-temperature synthesis // Letters on materials. 2017. V. 7. № 3. P. 244–248.
 11. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 366–369.
 12. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. М.: Машиностроение. 1996. Т. 3–1. 872 с.
 13. *Korniyenko K., Kublii V.* Al–Mo–Ni (Aluminium–Molybdenum–Nickel) // Light Metal Systems. Part 3. Landolt–Börnstein – Group IV Physical Chemistry 11A3. Springer, Berlin, Heidelberg. 2005. P. 166–196.
 14. *Maslenkov S.B., Rodimkina V.A.* Phase equilibria of the Ni–Al–Mo system for the Ni–NiAl–Mo composition range // Russ. Metall. 1986. № 3. P. 215–220.