

УДК 536.46539.26

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ni–Al–Co В ПРОЦЕССЕ СВС

© 2023 г. А. Е. Сычев¹, М. Л. Бусурина¹ *, О. Д. Боярченко¹,
П. А. Лазарев¹, Ю. Г. Морозов¹, А. О. Сивакова¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе исследованы особенности структуро- и фазообразования сплава на основе системы Ni–Al–Co, полученного методом СВС. Максимальная температура горения в аргоне составила 1020°C, а в вакууме – 913°C. Фазовый состав синтезированного сплава представлен твердым раствором Ni_{0,7}Co_{0,3}(Al) с кубической решеткой $Pm\bar{3}m$. Структурные составляющие сплава на основе γ -, β -фаз имеют размер 10–20 мкм, прослойки $\gamma + \beta$, расположенные на границе γ - и β -фаз, достигают 1–2 мкм. Сплав проявляет высокую пластичность, прочность на сжатие составляет 451 МПа. Низкий остаточный магнетизм, величина коэрцитивной силы и высокая намагничённость показывают, что этот сплав относится к магнитомягким материалам. Коэрцитивная сила составляет $H_c = 146$ Э. Остаточная намагничённость $\sigma_r = 0.35$ эме/г, намагничённость насыщения $\sigma_s = 36.76$ эме/г.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, интерметаллидный сплав, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0002337X23070151, EDN: QSLCMY

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллидные соединения на основе тройной системы Ni–Al–Co представляют интерес как для промышленности при создании высокотемпературных конструкционных материалов, так и в научных исследованиях благодаря их уникальным структурным и механическим свойствам [1, 2]. Сплавы на основе системы Ni–Al–Co обладают магнитной памятью формы [3], также привлекает внимание использование этих сплавов в качестве катализаторов [4, 5].

Система Ni–Al–Co перспективна для разработки интерметаллидных деформируемых сплавов. Кобальт и никель неограниченно растворимы друг в друге и образуют непрерывный ряд твердых растворов. В данной системе имеется широкий выбор различных комбинаций фаз ($\gamma + \beta$, $\gamma' + \beta$, $\gamma + \gamma' + \beta$, $\gamma + \gamma'$), на основе интерметаллидов β -(Ni,Co)Al и γ' -(Ni,Co)₃Al можно получить соединения с высокой жаростойкостью, прочностью в сочетании с низкой плотностью. Твердый раствор γ -(Co,Ni) повышает пластические свойства сплава. Исследования различных сплавов на основе системы Ni–Al–Co показали, что приемлемую пластичность и прочность можно полу-

чить в сплавах Co с Ni, модифицированных титаном и бором [6–8]. Было показано [9], что сплавы с магнитной памятью формы существуют вблизи границы между однофазной (β) и двухфазной ($\beta + \gamma$) областями. Эти сплавы довольно легко поддаются пластификации путем добавления в структуру небольшого количества пластичного γ -компонента.

Фазовое равновесие в данной системе изучено достаточно подробно [10–12]. В работе [1] исследовано влияние Co на эффект памяти формы в β -NiAl и показано, что β -фаза испытывает мартенситное превращение и трансформируется в β' -фазу ($L1_0$), при этом температура мартенситного перехода снижается с увеличением содержания Co. При наличии γ -фазы в системе Ni–Co–Al делает β -фазу пластичной. В случае γ' -Ni₃Al при введении третьего элемента необходимо учитывать изменение параметра решетки [13].

Одним из способов получения интерметаллидных соединений на основе тройной системы Al–Co–Ni является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [14]. СВС с предварительной стадией механоактивации был применен для получения декагональных квазикристаллов с высоким содержанием алюминия –

Таблица 1. Состав и плотность образца, спрессованного из реакционной смеси Ni + Al + Co

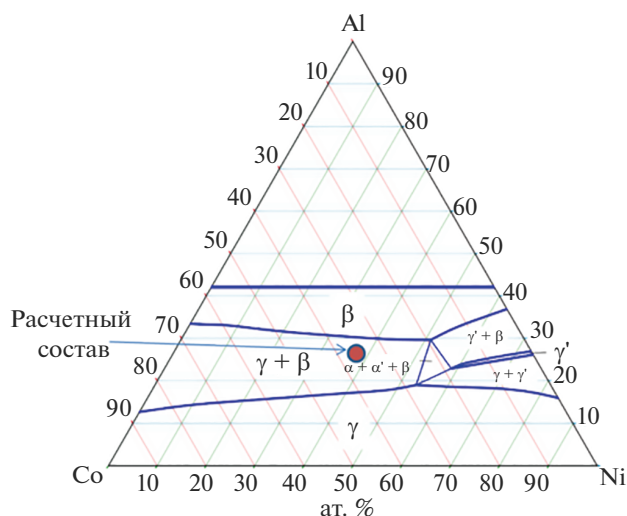
| C, мас. %/ат. % | | | Относительная плотность, г/см ³ |
|-----------------|---------|---------|--|
| Ni | Al | Co | |
| 45.3/39 | 13.9/26 | 40.8/35 | 0.73 |

Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ и Al₇₂Ni₂₀Co₈ [15]. Алюмотермический синтез сплавов Ni–Al–Co в условиях гравитационного воздействия из смеси Co₃O₄ + NiO + Al был выполнен в работе [16].

Цель данной работы – изучение структуры и фазового состава сплавов в зависимости от состава исходной реакционной смеси и синтез сплава на основе системы Ni–Al–Co в области $\gamma + \beta$ с высоким содержанием кобальта (35 ат. %).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки алюминия АСД-4 (чистота 99.2 мас. %, средний размер частиц 10 мкм), карбонильный никель марки ПНК (чистота 99.9 мас. %, средний размер частиц 10 мкм) и порошок кобальта (средний размер частиц 70 мкм). Для проведения экспериментов был выбран состав в области существования ($\gamma + \beta$)-сплавов (табл. 1, рис. 1) с высоким содержанием кобальта – 35 ат. %. Для получения однородной смеси Ni + Al + Co исходные порошки перемешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин. Из полученной реакционной смеси методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы высотой 13 и диаметром 10 мм.

**Рис. 1.** Изотермическое сечение Ni–Al–Co при 1100°C [17].

СВС-эксперименты проводили в нагревательной печи с внутренним диаметром 15 мм, высотой 70 мм, помещенной в специальную реакционную камеру. Перед экспериментами реакционная камера предварительно вакуумировалась и затем заполнялась аргоном до давления 1 атм. Образцы нагревали в печи до инициирования СВС-реакции, после начала горения печь выключали, образцы оставались в печи до ее полного остывания. Температуру горения измеряли с использованием вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20, толщина спая 0.2 мм. Дополнительные эксперименты проводили в вакууме 13.3×10^{-5} Па с непродолжительной изотермической выдержкой после прохождения волны горения.

Фазовый состав продуктов горения определяли при помощи автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (FeK_α-излучение). Микроструктуру синтезированных сплавов изучали при помощи микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Магнитные свойства определяли на вибрационном магнитометре EG&G PARC M4500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения синтеза образцы сохраняли цилиндрическую форму и геометрические размеры. На рис. 2а представлена термограмма горения образца Ni–Al–Co в атмосфере аргона (1 атм). Температура инициирования СВС-реакции составляет 587°C. Горение образца проходит в режиме теплового взрыва с высокой скоростью подъема температуры (700°C/с). Максимальная температура горения составляет 1020°C. В случае проведения синтеза в вакууме (рис. 2б) температура инициирования СВС-реакции равна 592°C, а максимальная температура горения 913°C. После завершения горения с целью гомогенизации образец выдерживали при температуре 800°C в течение 1 мин, после чего печь отключали. Образец находился в печи до ее полного остывания. Как видно из приведенных термограмм, температуры горения образцов в аргоне и вакууме отличаются примерно на 100°C, что является следствием более высоких теплотерь в аргоне. Надо отметить, что температура горения выше температуры плавления легкоплавких эвтектик в системах Ni–Al (640°C) и Co–Al (657°C) [18].

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного продукта. Для сплава, синтезированного в вакууме, наблюдаются интенсивные пики 110 около $2\theta = 56.106^\circ$, 200 при $2\theta = 65.480^\circ$ и пик 220 около $2\theta = 100.100^\circ$, которые соответствуют γ -фазе на основе твердого раствора Ni_{0.7}Co_{0.3}<Al> с кубической решеткой,

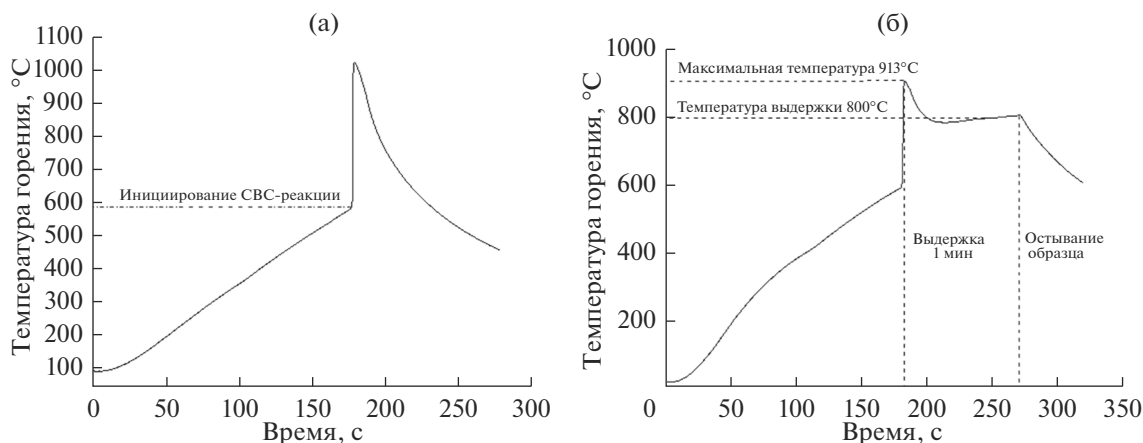


Рис. 2. Термограмма горения образца Ni–Al–Co в аргоне (а) и вакууме (б).

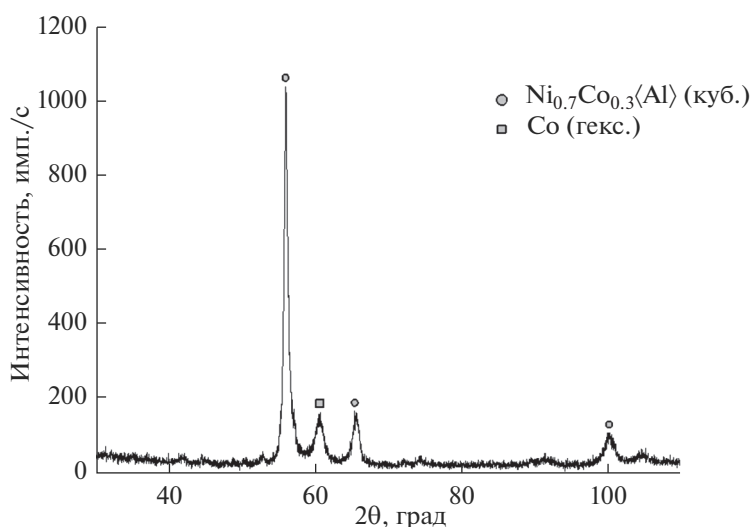


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного сплава Ni–Al–Co.

пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (PDF: 77-7529, [13]). Также присутствуют пики гексагонального Co (PDF: 010-71-4239).

Результаты РФА и данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) синтезированного образца незначительно отличаются от расчетного состава сплава (табл. 1, рис. 1). По данным ЭДА, выполненного с площади 6 мм², синтезированный сплав имеет следующий химический состав ат. %: 39.63 Ni, 27.85 Al и 32.52 Co. Причиной такого различия могут быть градиент температуры на поверхности образца и локальная фазовая неоднородность вследствие недореагирования кобальта. По всей видимости, для получения более однородного состава необходимы увеличение времени отжига после СВС и более мелкодисперсный кобальт. На рис. 4 представлены микрофотографии сплава. Сплав имеет незначительную пористость, не пре-

вышающую 20%. Максимальный размер пор составляет 40–50 мкм (рис. 4).

Исследование микроструктуры шлифа и ЭДА показали, что структурные составляющие на основе γ -, β -фаз имеют размер 10–20 мкм, непрореагировавшие частицы кобальта, представляющие собой твердый раствор Co<Al> – 10–40 мкм, в отдельных местах на границе γ - и β -фаз наблюдаются прослойки $\gamma + \beta$ размером 1–2 мкм.

На рис. 5 представлены фрагмент изображения трехфазной структуры, картирование элементов и результат анализа вдоль пунктирной линии сканирования шириной 5 мкм, отмеченной поперек границы раздела фаз. Содержание Ni меняется незначительно вдоль линии анализа, в то время как концентрации Co и Al меняются весьма заметно. Показано, что β -фаза имеет более высокую концентрацию Al, а γ -фаза – более высокую

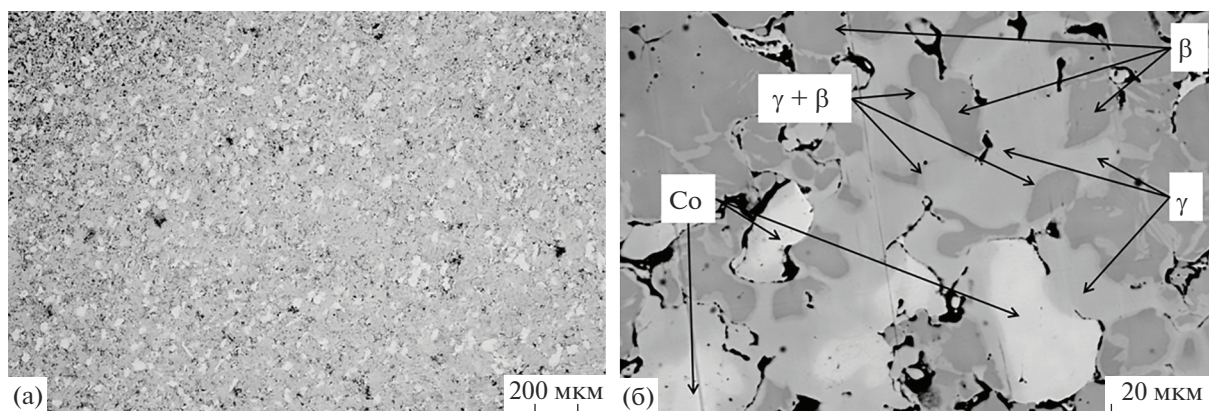


Рис. 4. Микрофотографии сплава Ni–Al–Co.

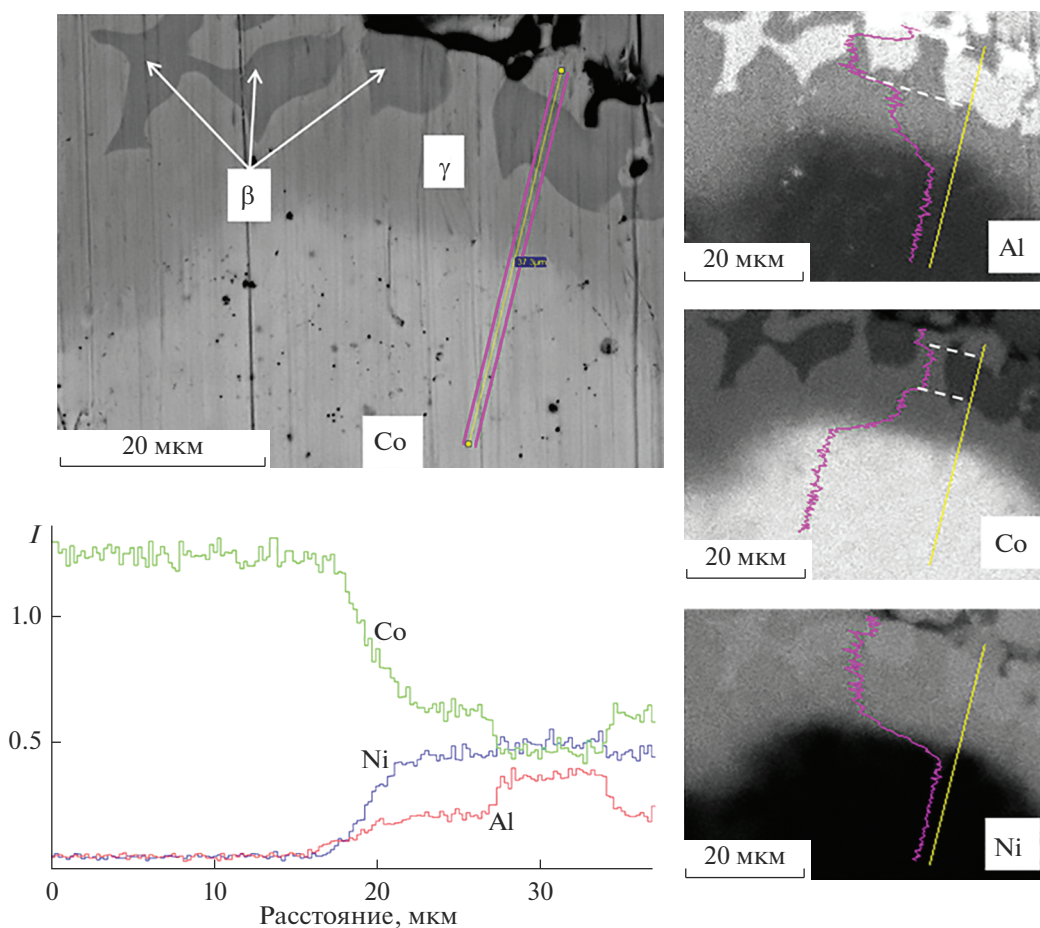


Рис. 5. Концентрационные профили распределения элементов и картирование трехфазной области сплава Ni–Al–Co.

концентрацию Co. Снижение содержания кобальта (светлая область) происходит при пересечении границы раздела фаз (светло-серая и темно-серая области). Понижение содержания Co происходит при пересечении границы раздела фаз (светло-серая и темно-серая области). Наиболее яркий

контраст (светло-серая область) соответствует повышенному содержанию кобальта. Минимальная концентрация Co соответствует β -фазе.

ЭДА вдоль линии сканирования “частица кобальта– γ -фаза– β -фаза” показал, что элементный состав γ -области (светло-серая область вокруг частиц

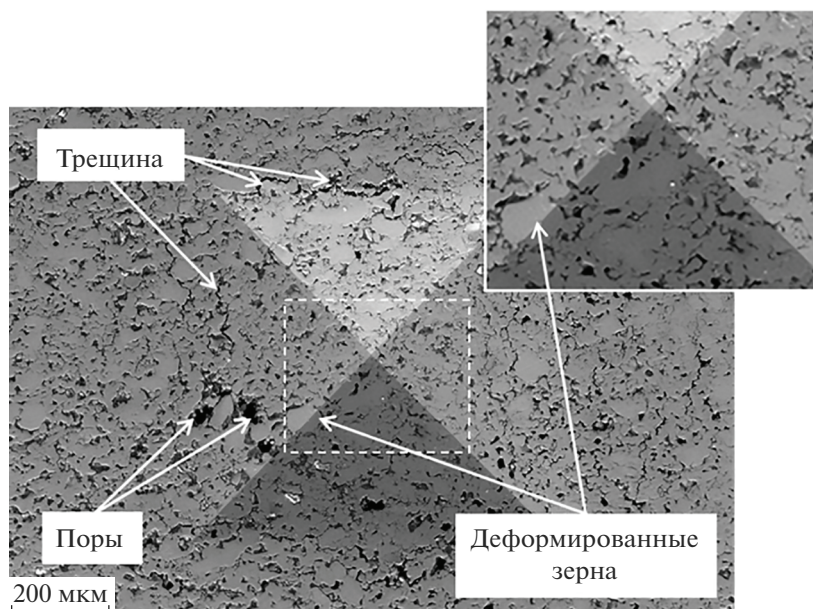


Рис. 6. Фотографии отпечатка индентора Виккерса (стрелками указаны трещины, поры и деформированные зерна).

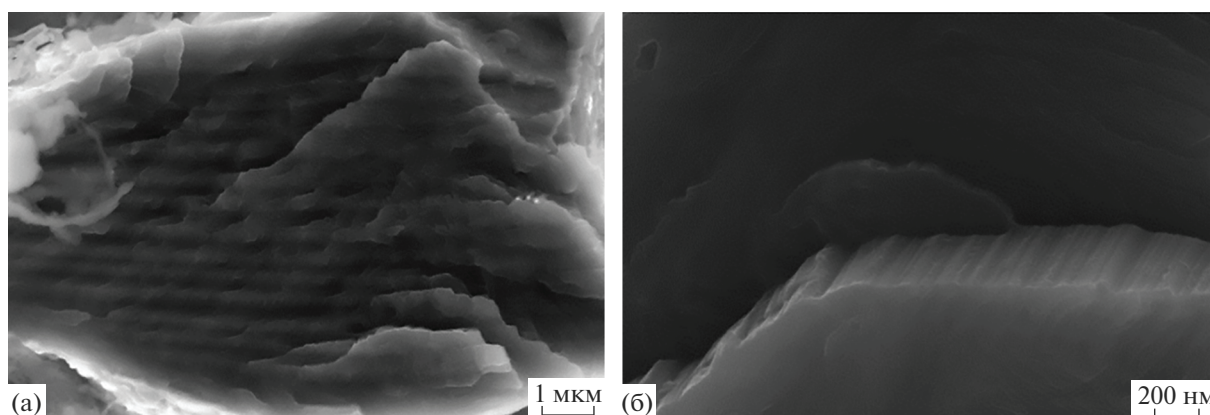


Рис. 7. Микрофотографии поверхности излома образца с участком мартенситной фазы.

кобальта) соответствует 56.3 ат. % Co, 13.8 ат. % Al и 29.9 ат. % Ni. Далее следует область β -фазы (темно-серая) с составом: 34.4 ат. % Al, 13.7 ат. % Co и 51.9 ат. % Ni с видимой границей с γ -областью. Анализ микроструктуры свидетельствует о том, что ведущей реакцией в процессе СВС является взаимодействие кобальта с никелем с образованием раствора алюминия в γ -фазе. Параллельно этому никель также вступает в реакцию с алюминием с образованием β -фазы и твердого раствора кобальта на границе γ/β .

На рис. 6 показаны отпечатки индентора Виккерса. Средняя микротвердость синтезированного сплава составила 2450 ± 45 МПа. Сплав обладает высокой пластичностью, на что указывает отсутствие трещин в углах отпечатка индентора. образо-

вание трещин и микропор имеет локальный характер и происходит только по краю отпечатка индентора, что вызвано пластическим течением материала под действие растягивающих напряжений при индентировании. Трещины при этом имеют явно выраженный межзеренный характер. На высокую пластичность сплава также указывает деформация зерен по ребру отпечатка пирамиды (рис. 6, увеличенный фрагмент).

При испытании на сжатие на первой стадии нагружения зависимость между прикладываемой силой и деформацией на диаграмме имеет нелинейный характер. При дальнейшем нагружении образца достигается состояние текучести (458 МПа), которое продолжается незначительное время, по-

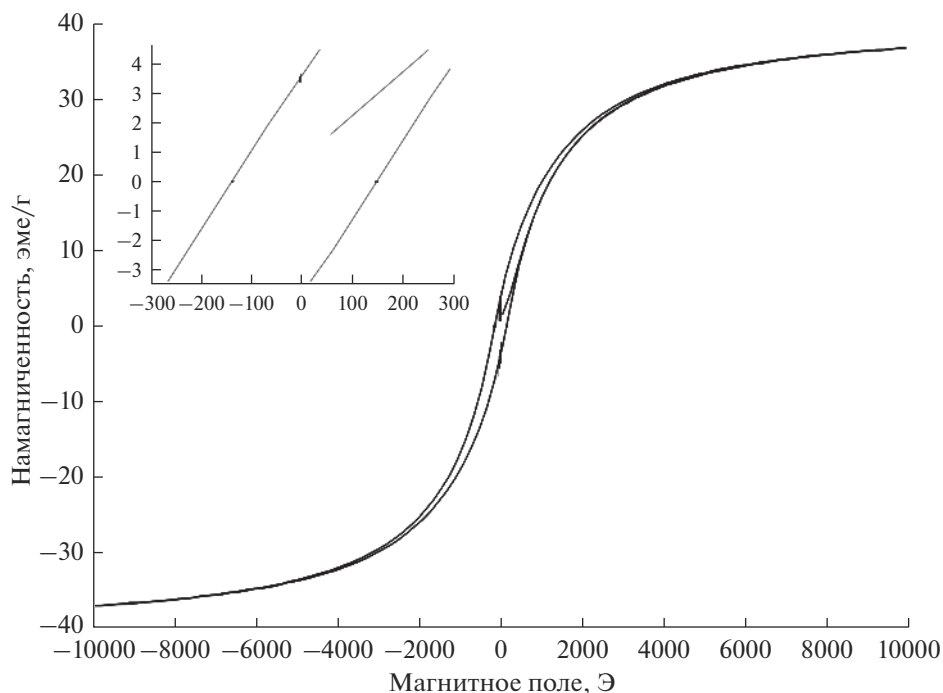


Рис. 8. Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля и ее увеличенный фрагмент для продукта горения системы Ni–Al–Co.

сле чего происходит разрушение образца. Прочность на сжатие составляет 451 МПа.

Исследование микроструктуры поверхности разрушения образцов (рис. 7) показало, что некоторые зерна имеют наноразмерную структуру $L1_0$ -мартенсита, что может быть результатом однородной деформации исходного сплава при испытании на сжатие и, как следствие, мартенситного превращения. В работах [19, 20] подобный результат наблюдали в сплавах $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ и $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ при комнатной температуре.

На рис. 8 показана петля магнитного гистерезиса для синтезированного сплава Ni–Al–Co. Коэрцитивная сила составляет $H_c = 146$ Э. Остаточная намагниченность $\sigma_r = 0.35$ эме/г, намагниченность насыщения $\sigma_s = 36.76$ эме/г. При этом следует отметить, что полученные магнитные характеристики близки к таковым для сплавов с магнитной памятью формы, полученных другими методами в работах [3, 21]. Низкие значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы наряду с довольно высокой намагниченностью насыщения позволяют отнести сплав к магнитомягким материалам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые методом СВС получен сплав системы Ni–Al–Co с высоким содержанием Co на основе твердого раствора $Ni_{0.7}Co_{0.3}\langle Al \rangle$. Мик-

роструктура синтезированного сплава представлена γ - и β -фазами, а также частицами твердого раствора $Co\langle Al \rangle$. Структурные составляющие сплава на основе γ -, β -фаз имеют размер 10–20 мкм, твердого раствора $Co\langle Al \rangle$ – 10–40 мкм, а прослойки $\gamma + \beta$, расположенные на границе γ - и β -фаз, достигают 2–3 мкм.

Синтезированный сплав проявляет высокую пластичность, среднее значение микротвердости – 2450 ± 45 МПа, прочность на сжатие – 451 МПа. Коэрцитивная сила $H_c = 146$ Э. Максимальная остаточная намагниченность $\sigma_r = 0.35$ эме/г, намагниченность насыщения $\sigma_s = 36.76$ эме/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kainuma R., Ise M., Jia C.-C., Ohtani H., Ishida K. Phase Equilibria in the Al-Co-Ni Alloy System // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. V. 38. P. 630–645. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
2. Koneva N.A., Potekaev A.I., Nikonenko E.L., Popova N.A., Klopotov A.A., Klopotov V.D. Structure and Phase Composition of Heat-Resistant Ni–Al–Co Alloy after Annealing and Creep // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 12. P. 2218–2224. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01658-3>
3. Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. Promising Ferromagnetic Ni–Co–Al Shape Memory Alloy System // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3290–3292. <https://doi.org/10.1063/1.1418259>

4. *Tanaka Y., Ohmori T., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K.* Ferromagnetic Co-Ni-Al Shape Memory Alloys with $\beta + \gamma$ Two-Phase Structure // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 2. P. 427–430.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427>
5. *Xu Y., Kameoka S., Kishida K., Demura M., Tsai A., Hirano T.* Catalytic Properties of Ni₃Al Intermetallics for Methanol Decomposition // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 11. P. 3177–3179
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3177>
6. *Kimura Y., Suzuki T., Mishima Y.* Microstructure and Mechanical Properties of B2 (Co,Ni)Al Based Alloys // *MRS Online Proceedings Library.* 1992. V. 288. P. 697–702.
<https://doi.org/10.1557/PROC-288-697>
7. *Kimura Y., Elmer H. Lee, Liu C.T.* Microstructure, Phase Constitution and Tensile Properties of Co–Ni–Ti–Al Based Multi-Phase Alloys // *Mater. Trans.* 1995. V. 36. № 8. P. 1031–1040.
8. *Летников М.Н., Ломберг Б.С., Овсянян С.В.* Исследование композиций системы Ni–Al–Co при разработке нового жаропрочного деформируемого интерметаллидного сплава // *Научно-технический журн. “Труды ВИАМ”.* 2013. № 10. С. 1.
9. *Kositsyna I.I., Zavalishin V.A.* Study of Co-Ni-Al Alloys with Magnetically Controlled Shape Memory Effect // *Mater. Sci. Forum.* 2009. V. 635. P. 75–80.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.635.75>
10. *Raghavan V.* Al–Co–Ni (Aluminum–Cobalt–Nickel) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. V. 27. P. 372–380.
<https://doi.org/10.1007/s11669-006-0009-z>
11. *Zhou Y., Nash P., Bessa S.M. et al.* Phase Equilibria in the Al-Co-Ni Alloy System // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. V. 38. P. 630–645.
<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
12. *Поварова Л.Б., Филлин С.А., Масленков С.Б.* Фазовые равновесия с участием β -фазы в системах Ni–Al–Me (Me–Co, Fe, Mn, Cu) при 900 и 1100°C // *Металлы.* 1993. № 1. С. 191–205.
13. *Mishima Y., Ochiai S., Suzuki T.* Lattice Parameters of Ni(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ'') Solid Solutions with Additions of Transition and B-Subgroup Elements // *Acta Metall.* 1985. V. 33. № 6. P. 1161–1169.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90211-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90211-1)
14. *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* Self-Propagating High-temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1972. V. 204. № 2. P. 366–369.
15. *Корчагин М.А., Бохонов Б.Б.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез квазикристаллов // *Физика горения и взрыва.* 2004. Т. 40. № 4. С. 74–81.
16. *Alkan M., Sonmez S., Bora Derin B., Yücel O., Andreev D., Sanin V., Yukhvid V.* Production of Al–Co–Ni Ternary Alloys by the SHS Method for Use in Nickel Based Superalloys Manufacturing // *High Temp. Mater. Proc.* 2015. V. 34. № 3. P. 275–283.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0052>
17. Isothermal Section at 1100°C. Fig. 4 from Al–Co–Ni Ternary Phase Diagram Evaluation. https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_m-si_r_10_011478_01_full_LnkDia3
<https://doi.org/10.11478.1.8> (MSI Materials Science International Services GmbH, Stuttgart © 1991).
18. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996–2000.
19. *Косицын С.В., Косицына И.И., Валиуллин А.И., Катаева Н.В., Завалишин В.А.* Ферромагнитные сплавы Co–Ni–Al с термоупругим мартенситным превращением // *Перспективные материалы.* 2005. Т. 3. С. 56–61.
20. *Valiullin A.I., Kositsin S.V., Kositsina I.I., Kataeva N.V., Zavalishin V.A.* Study of Ferromagnetic Co–Ni–Al Alloys with Thermoelastic L1₀-Martensite // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 438–440. P. 1041–1044.
21. *Mazeeva A., Kim A., Ozerskoi N. et al.* Structure Evolution of Ni₃₆Al₂₇Co₃₇ Alloy in the Process of Mechanical Alloying and Plasma Spheroidization // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1557–1571.
<https://doi.org/10.3390/met11101557>