

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ МЕЖДУ Mo и NiAl

А.С. Щукин*, А.Е. Сычѳв

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*shchukin@ism.ac.ru

Большой интерес вызывает создание интерметаллидных покрытий и наплавов на основе Ni–Al на поверхности деталей и изделий из тугоплавких металлов [1–3]. Сплавы и покрытия на основе NiAl–Mo обладают высоким сопротивлением износу в узлах трения, устойчивостью к трению скольжения по металлу и применяются в машиностроительной отрасли в качестве самоклеящихся материалов для фрикционных муфт, элементов машин, подверженных скольжению и абразивному износу, а также в авиационной промышленности. Применение метода СВС является весьма удобным и простым приёмом, позволяющим в процессе высокоэзотермической химической реакции создавать расплав (Ni–Al), который может взаимодействовать с поверхностью Mo в течение короткого времени реакции и кристаллизации расплава. В данной работе проведено исследование взаимодействия Mo-подложек с расплавом на основе (Ni–Al), образующимся в процессе СВС, особое внимание уделено переходной зоне интерметаллид–молибден.

Для проведения экспериментов использовали металлические подложки Mo в виде цилиндров диаметром 6,35 мм, высотой 6,35 мм и массой 2,0 г; порошки Ni (3÷7 мкм) и Al (< 44 мкм). Для приготовления реакционной смеси порошки Ni и Al смешивали в соотношении (Ni+Al) 50×50% масс. Реакционную смесь порошков вместе с молибденовыми подложками подвергали механоактивационной обработке (МА) в планетарной мельнице. МА обработку для 4 г реакционной смеси и 5 штук Mo-подложек проводили в течение 30 минут в атмосфере воздуха. Термообработку (ТО) Mo подложек с нанесѳнным покрытием проводили в среде Ar (1 атм) при температуре $650 \pm 20^\circ\text{C}$ в течении 10 минут. Для СВС-экспериментов использовали два типа образцов: (1) Mo подложки с нанесѳнным с помощью МА (Ni+Al)–покрытием запрессовывали при давлении $P=3$ Бар в порошковую реакционную смесь (Ni+Al) 50×50 масс. % в виде таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм; (2) Mo-фольгу толщиной 120 мкм, на которую устанавливали прессованную образец из порошковой

реакционной смеси (Ni+Al) 50×50 ат. % в виде таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм. СВС-эксперименты проводили на воздухе.

В результате МА обработки на поверхности Мо подложек сформировалось покрытие из смеси реакционных порошков Ni и Al. Геометрические размеры образцов после МА увеличиваются, средняя толщина покрытия составляет 135 мкм. Масса образцов увеличивается в среднем на 3,75%. Рентгенофазовый анализ (РФА) обработанных МА подложек показал, что сформировавшиеся покрытия на поверхности подложек содержат только исходные металлы Ni и Al, образования интерметаллидов в покрытиях не обнаружено. Нанесенные покрытия имеют неравномерный, сильно развитый рельефный слой толщиной от 20 до 200 мкм с ламинатной структурой, что характерно для порошков, подвергнутых механоактивационной обработке [4]. В нанесённых покрытиях также присутствует большое количество частиц Мо вытянутой формы размером до 100 мкм, которые отделились от подложек в процессе МА. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) показал, что в покрытии содержится до 10 ат. % кислорода, что связано с процессом окисления в процессе МА. Проведённая ТО не привела к заметным изменениям формы, массы и размеров образцов. РФА поверхности термообработанных образцов показал, что в покрытии сформировалась интерметаллидная фаза NiAl, и полностью отсутствуют металлы Ni и Al, что указывает на полноту протекания химической реакции ($Ni+Al \rightarrow NiAl$).

Мо-подложки с нанесённым механоактивацией покрытием на основе смеси (Ni+Al) запрессовывали в реакционную смесь порошков Ni и Al (50/50 масс.) в виде образцов диаметром 20 мм и высотой 10 мм при давлении прессования 3 тонны. Образец поджимали сверху пуансоном массой 4,5 кг. В процессе СВС Мо-подложки не претерпевали заметных изменений по форме и размеру. Наплавка представляет собой пористый материал на основе интерметаллидных фаз Ni₃Al и NiAl, а так же содержит оксидные включения. На расстоянии около 1 мм от Мо подложки в наплавке присутствует около 4 ат. % Мо. Промежуточный слой, который был предварительно нанесён на Мо-подложку при МА, после СВС-реакции сформировал более плотный беспористый слой, чем основная наплавка. Промежуточный слой состоит из вытянутых вдоль поверхности раздела «подложка-наплавка» зёрен интерметаллидов алюминид никеля нестехиометрического состава. Между интерметаллидными зёрнами присутствуют прослойки из оксида алюминия.

В результате СВС-реакции в образце (Ni+Al)/Мо-фольга образовалось прочное сварное соединение между Мо-фольгой и наплавкой. Мо-фольга частично

растворилась в интерметаллидной наплавке NiAl. При этом сформировался промежуточный слой прядка 150–200 мкм. Наличие жидкой фазы при горении системы (Ni+Al) обеспечивает протекание диффузионного переноса Mo в расплав, насыщая его молибденом, что приводит к уменьшению толщины Mo-фольги. В некоторых местах Mo-фольга растворяется почти полностью, приводя к образованию сквозных отверстий (трещин) и вытеканию расплава (Ni–Al) через них на нижнюю поверхность Mo-фольги. Прилегающий к фольге слой толщиной около 100÷200 мкм содержит до 14 ат. % Mo и нестехиометрический NiAl с небольшим избытком Ni, что является твёрдым раствором замещения, поскольку Ni способен замещать Al в кристаллической решётке NiAl [5]. Такой состав близок к известной эвтектической точке 10 ат. % Mo в псевдобинарной системе NiAl–Mo [6]. Структурно переходный слой представляет собой ячейки (колонии) стержневидной эвтектики с субмикронными разветвлёнными волокнами Mo. Псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo при кристаллизации разделяется на две твёрдые фазы, образуя геометрически регулярную структуру [7]. Микроструктура эвтектики формируется путем одновременного роста в расплаве обеих эвтектических фаз с общим фронтом кристаллизации. Согласно работе [8] дестабилизация фронта кристаллизации в присутствии третьего компонента в области роста эвтектики приводит к формированию ячеистой структуры, которую мы наблюдаем в переходной области. Переходная зона NiAl/Mo-фольга состоит из: 1 – тонкого слоя на основе фазы NiAl толщиной около 1÷2 мкм на поверхности Mo-фольги; 2 – псевдобинарной эвтектики на основе системы NiAl–Mo (при этом интерметаллид NiAl имеет отклонение от стехиометрии в сторону Ni, количество Mo в эвтектических ячейках 10,3÷11,0 ат. %, толщина волокон составляет около 300÷400 мкм); 3 – зародышей дендритов на основе Mo, содержащих около 4 ат. % Ni и 2,5 ат. % Al, представляющих собой как отдельные округлые частицы размером 2,5÷7 мкм, так и крестообразные дендриты с осями первого или второго порядка.

Дендриты NiAl содержат до 0,7 ат. % Mo в виде преципитатов размером менее 50 нм. Согласно фазовой диаграмме псевдобинарной системы NiAl–Mo концентрация растворённого в NiAl молибдена с понижением температуры уменьшается, что может приводить к подобному выделению преципитатов Mo-фазы внутри дендритов и зёрен NiAl [6].

В области, не относящейся к переходной зоне, т.е. в той, в которой не наблюдается присутствие Mo в виде псевдобинарной эвтектики или преципитатов внутри зёрен и дендритов NiAl, обнаружено присутствие Mo по границам зёрен NiAl и

на тройных стыках, что может свидетельствовать о диффузии Mo в NiAl по зернограничному механизму.

Исследование поверхности излома NiAl/Mo (рис. 1а) показало, что в переходной области (рис. 1б, 1в) наблюдается разрушение внутри ячеек псевдобинарной эвтектики. Отчётливо виден характерный для хрупкого излома рельеф NiAl-матрицы и следы пластической деформации Mo-волокон толщиной около 100 нм. Mo-волокна деформируются при растяжении до разрушения, при этом их толщина в области разрушения уменьшается на порядок (рис. 1г), что указывает на упрочняющее действие присутствующих в объёме интерметаллидной матрицы молибденовых структурных составляющих.

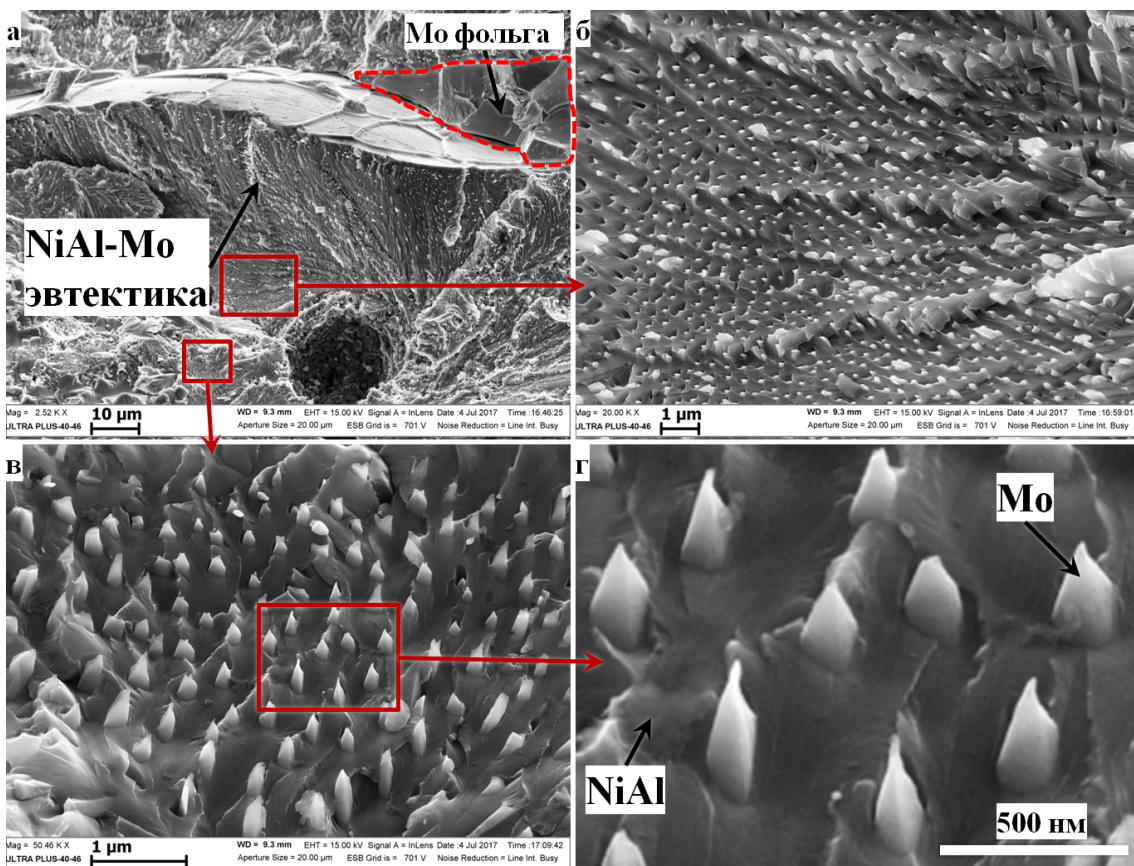


Рисунок 1. Поверхность излома переходной зоны между Mo фольгой и NiAl.

Методом избирательного химического травления из образцов была удалена интерметаллидная NiAl матрица, при этом компоненты на основе Mo (фольга, эвтектические волокна и др.) остались не затронутыми. Обнаружено, что на поверхности Mo-фольги присутствуют разветвлённые пучки Mo нитей (рис. 2а, 2б), длиной пучка около 50 мкм и толщиной отдельной нити 200÷300 нм, расположенные

преимущественно перпендикулярно Мо-подложке. Мо-нити (волокна) образуются в результате кристаллизации псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo.

Растворение Мо в расплаве Ni–Al, который образуется в результате СВС-реакции, осуществляется путем свободного перехода атомов Мо с поверхности подложки в жидкую фазу с последующим диффузионным и конвективным переносом их от межфазной границы в объём расплава. Перенос Мо в объём расплава протекает относительно медленно, и при кристаллизации происходит образование заэвтектического состава вблизи Мо-подложки (до 14 ат. % Мо), поэтому в переходной области присутствуют как псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo, так и зародыши дендритов Мо-фазы.

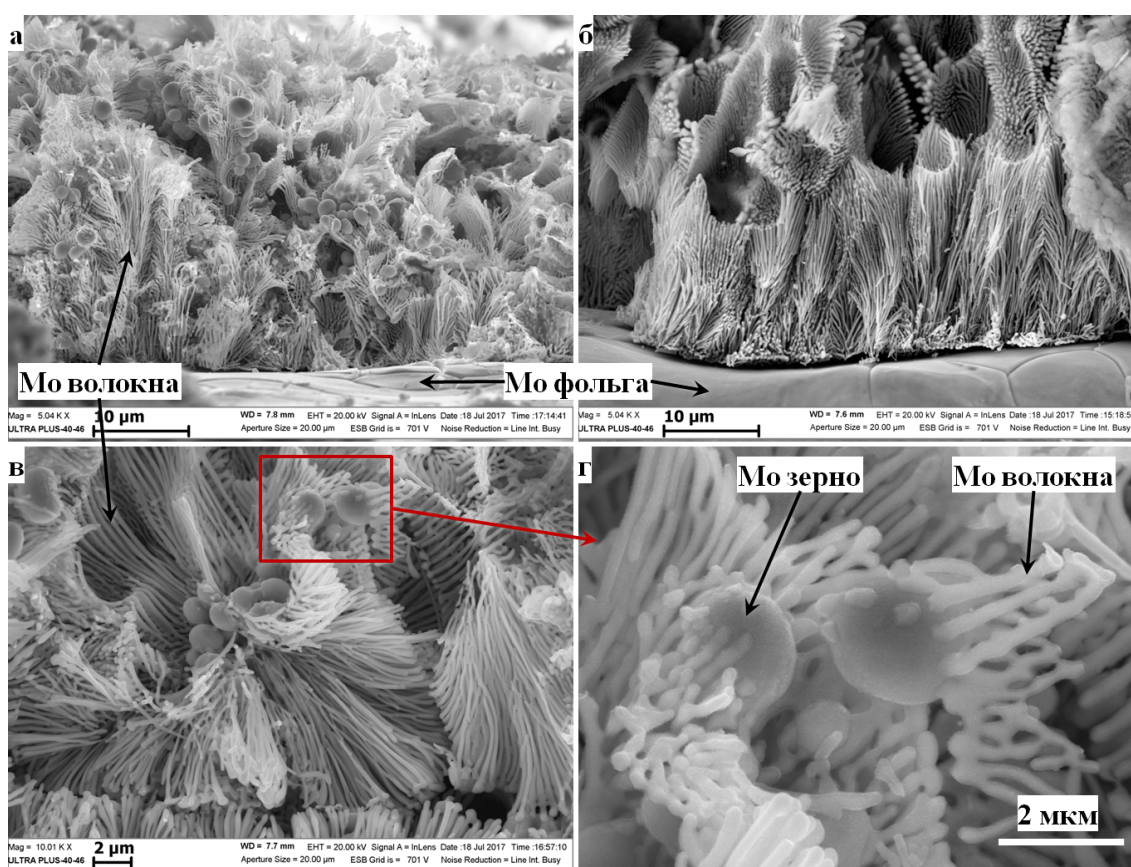


Рисунок 2. Микроструктура образца после избирательного химического травления.

Литература

- [1] A.E. Sytshev, D. Vrel, Yu.R. Kolobov, D.Yu. Kovalev, E.V. Golosov, A.S. Shchukin, S.G. Vadchenko, *Composites and Nanostructures*, 2, (2013) 51–58.
- [2] A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, O.K. Kamynina, N.V. Sachkova, *Int. Journal of SHS*, 18 (2009) 213–216.
- [3] A.S. Shchukin, A.E. Sytshev, *Letters on materials*, 7, (2017) 244–248.

- [4] A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, D.Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A.A. Neparushev, A.S. Mukasyan, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, (2013) 600–605.
- [5] С.В. Косицын, И.И. Косицына, *Успехи физ. мет.*, 9, (2008) 195–258.
- [6] K. Korniyenko, V. Kublii. Aluminium–Molybdenum–Nickel. In: Effenberg G., Ilyenko S. (eds) *Refractory metal systems. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, 2009, vol. 11E1. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [7] *Metallography and Microstructures*. Editor: George Vander Voort. Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 2773.
- [8] A. Karma, M. Plapp, *JOM*, 56, (2004) 28–32.