

05;12

## Деградация структуры СВС-интерметаллида $\text{Ni}_3\text{Al}$ в условиях диффузионного контакта со сталью

© Л.А. Марвина, В.Б. Марвин

Амурский государственный университет,  
675027 Благовещенск, Россия

(Поступило в Редакцию 3 августа 1995 г.)

В  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), экспериментально исследовано влияние гомогенности структуры на рекристаллизацию в условиях диффузионного контакта со сталью при  $T = 1473\text{K}$ . Установлено, что гомогенизация СВС- $\text{Ni}_3\text{Al}$  с неоднородной структурой при диффузионном контакте со сталью сопровождается рекристаллизацией, инициированной диффузией атомов железа. Проведен сравнительный анализ механизмов диффузии примесных элементов в СВС- $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Показано, что диффузионная подвижность в мигрирующих границах СВС- $\text{Ni}_3\text{Al}$  в условиях инициированной диффузией рекристаллизации возрастает на три порядка величины по сравнению со стационарными границами.

### Введение

Известно, что интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Al}$  используется как жаропрочный и стойкий к химическому воздействию материал [1]. Одним из способов получения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в смеси порошков  $\text{Ni}$  и  $\text{Al}$  [2]. Однако структура интерметаллида после СВС не является однородной и оптимальной с точки зрения получения заданных свойств. Вследствие этого, как правило, проводятся гомогенизирующие отжиги после СВС  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при  $T = 1273\text{--}1473\text{K}$  и  $t = 1 \dots 200\text{ч}$  [2].

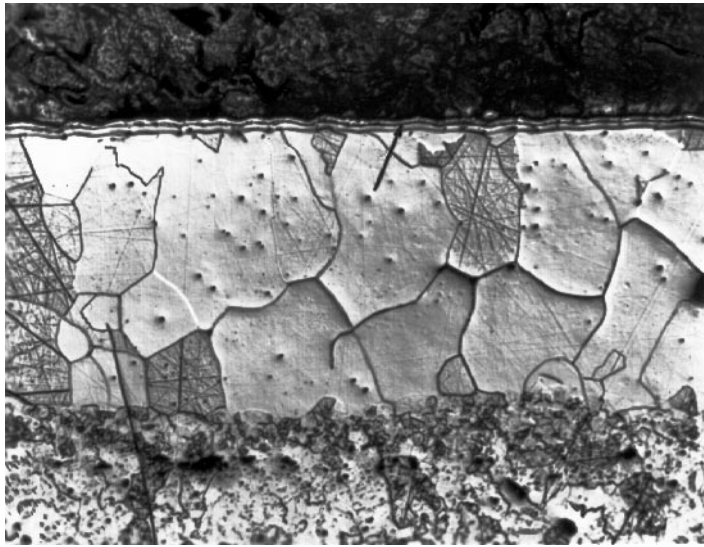
При получении покрытия  $\text{Ni}_3\text{Al}$  методом плазменно-лучевого напыления никеля и алюминия самораспространяющийся высокотемпературный синтез может протекать непосредственно в струе плазмы и на поверхности основного материала [3]. В этом случае последующая гомогенизация  $\text{Ni}_3\text{Al}$  будет проходить в условиях диффузионного контакта с материалом-основой. В то же время известно, что при определенных температурах диффузионный контакт с примесью в целом ряде поликристаллических материалов, в том числе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , вызывает миграцию границ и рекристаллизацию с образованием за мигрирующей границей сплава основы и диффундирующей примеси [4–6]. С другой стороны, рекристаллизация  $\text{Ni}_3\text{Al}$  приводит к его резкому охрупчиванию. Вследствие этого необходимо исследовать влияние диффузионного контакта с примесью на эволюцию структуры  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в процессе гомогенизирующих отжигов. Одной из практически важных систем, где интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Al}$  может служить в качестве покрытия, является система сталь- $\text{Ni}_3\text{Al}$  [3]. Поэтому в данной работе исследовано влияние диффузионного контакта с различными сортами стали на эволюцию структуры  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученного методом СВС, в процессе гомогенизирующего отжига при  $T = 1473\text{K}$ .

### Материал и методика эксперимента

Порошки  $\text{Ni}$  (размер 5 мкм) и  $\text{Al}$  (размер 20 мкм) смешивали в соотношении, соответствующем составу  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Смесь помещали в цилиндрический контейнер, объем которого в два раза больше объема порошков. Контейнер с порошками помещали в миксер типа "Тамбул" и смешивали в течение 1 ч. Полученную однородную порошковую смесь распределяли по заранее подготовленным стальным образцам-формам. Для стальных форм использовали карбидную сталь, инструментальную сталь (PG3-2365) и нержавеющую сталь (St316). Следующим этапом было прессование порошков. Для этого использовали пресс типа "Амблер". Порошки в стальной форме держали под напряжением 420 МПа в течение 2 мин. Отжиги для спекания  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а также диффузионные отжиги проводили в вакуумной печи типа VIS-VII. Спекание  $\text{Ni}_3\text{Al}$  проводили при  $T = 893\text{K}$ , диффузионные отжиги — при  $T = 1273\text{--}1473\text{K}$ . Микроструктуру исследовали на металлографическом микроскопе "Неофот". Образцы для металлографического исследования готовили путем механической шлифовки и полировки с последующим химическим травлением поверхности. Для построения концентрационных кривых в условиях диффузионного контакта  $\text{Ni}_3\text{Al}$  со сталью использовали растровый микроскоп "Джеол JSM 840A" с микроанализатором "Гроссер EDS".

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена структура материала в окрестности межфазной границы в системе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -карбидная сталь после гомогенизирующего отжига. Видно, что на межфазной границе образуется узкая (несколько мкм) переходная область, состоящая из двух зон: одна — со стороны  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , другая — в стали. Такая картина характерна для диффузионной



**Рис. 1.** Металлографическая картина рекристаллизации сплава СВС-Ni<sub>3</sub>Al после гомогенизирующего отжига при  $T = 1473$  К,  $t = 2$  ч в условиях диффузионного контакта со сталью (стрелкой показано образование межфазной зоны) ( $\times 50$ ).

межфазной зоны, образованной в процессе отжига диффузионной пары  $A - B$  [7]. Наряду с этим со стороны межфазной поверхности в Ni<sub>3</sub>Al протекает процесс первичной рекристаллизации (рис. 1). Средний размер вновь образованных зерен  $d = 350$  мкм. На расстоянии  $y > 940$  мкм начинается область однородной структуры нерекристаллизованного интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al с размером зерен  $d = 30$  мкм. Отметим, что рекристаллизация Ni<sub>3</sub>Al заметно снижает (по сравнению с нерекристаллизованной областью) плотность и размер пор. В то же время на тройных стыках зерен образуются трещины, которые затем растут по смежным границам зерен (рис. 1). В области стали размер зерен  $s = 100 - 150$  мкм и он практически не меняется во всей области слитка. Аналогичные картины после отжига при  $T = 1473$  К,  $t = 2$  ч наблюдали на системах Ni<sub>3</sub>Al-нержавеющая сталь, Ni<sub>3</sub>Al-инструментальная сталь.

На рис. 2 показано распределение атомов Ni, Al, Fe в системе Ni<sub>3</sub>Al-сталь после отжига при  $T = 1473$  К,  $t = 2$  ч. Концентрация элементов резко меняется на ширине переходной области (20 мкм) (рис. 2). Видно, что глубина проникновения примесных элементов в интерметаллиде и стали различна. Так, глубина проникновения атомов Fe в интерметаллиде сопоставима в ширину рекристаллизованной зоны и составляет 1000 мкм. Расстояние, пройденное при этих же условиях атомами Ni и Al в стали, равно 40 мкм. Отметим, что концентрация железа лежит в пределах растворимости для интерметаллида, известной из тройной диаграммы состояния в системе Ni-Al-Fe [8].

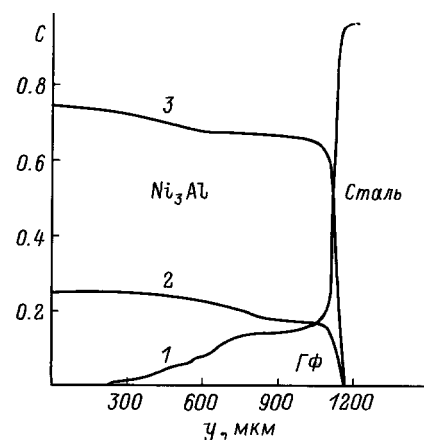
Найдем коэффициенты диффузии атомов Fe в Ni<sub>3</sub>Al  $D_{\text{экс}}$  и Ni, Al в стали  $D_{\text{экс}}^*$ , используя данные рис. 2. Зависимость концентрации диффундирующе-

го вещества  $C$  от глубины проникновения  $y$  и времени  $t - C(y, t)$  при объемной диффузии описывается уравнением

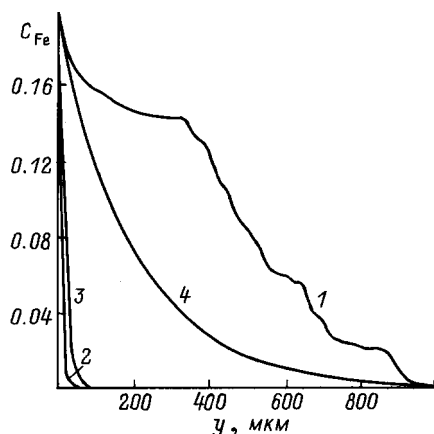
$$C(y, t) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( y / 2\sqrt{Dt} \right) \right], \quad (1)$$

где  $C_0$  — концентрация примесного элемента в первом атомном слое основного материала,  $D$  — коэффициент объемной диффузии примесного вещества,  $\operatorname{erf}(z)$  — функция ошибок.

Подставляя соответствующие значения  $C$ ,  $y$ ,  $t$ , полученные из эксперимента (рис. 2), можно определить, что  $C_0 = 0.2$  коэффициенты объемной диффузии  $D_{\text{экс}} = 2 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с,  $D_{\text{экс}}^* = 4 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с.



**Рис. 2.** Концентрационный профиль диффузионной пары СВС-Ni<sub>3</sub>Al-сталь после гомогенизирующего отжига при  $T = 1473$  К,  $t = 2$  ч. 1 — Fe, 2 — Al, 3 — Ni (ГФ — межфазная граница Ni<sub>3</sub>Al-сталь).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации атомов железа  $c_{Fe}$  от глубины проникновения в СВС- $Ni_3Al$  при  $T = 1473$  К,  $t = 2$  ч. 1 — эксперимент, 2–4 — теоретический расчет по механизмам объемной диффузии ( $D = 2 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с) и зернограничной диффузии с учетом отсоса в объем ( $D'\delta = 3 \cdot 10^{-19}$ ,  $3 \cdot 10^{-15}$  м<sup>3</sup>/с) соответственно.

Следует отметить, что полученный выше при  $T = 1473$  К коэффициент  $D_{экс}^*$  соответствует литературным данным по объемной диффузии в стали [10]. В то же время  $D_{экс}$  на четыре порядка величины превышает известный коэффициент объемной диффузии в  $Ni_3Al$  ( $D = 2 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с [11]) и, с другой стороны, по порядку величины совпадает с диффузионной подвижностью примеси по границам зерен сплавов на никелевой основе ( $D' = 6 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с при диффузионной ширине границы  $\delta = 5 \cdot 10^{-10}$  м [12]). На рис. 3 представлена рассчитанная по (1) концентрация атомов Fe в объеме  $Ni_3Al$  с использованием коэффициента объемной диффузии  $D = 2 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с [11]. Видно, что глубина проникновения атомов железа, рассчитанная по механизму объемной диффузии, примерно в 25 раз меньше величины  $y$ , определяемой из эксперимента (рис. 3). Так как используемая в данной работе методика построения концентрационных профилей позволяет определить только объемную концентрацию диффундирующей примеси, то можно допустить, что распределение атомов железа (рис. 2) обусловлено первоначальной ускоренной диффузией по стационарным границам зерен  $Ni_3Al$  с последующим отсосом в тело зерна.

В этом случае для вычисления концентрации примеси на глубине  $y$  и расстоянии  $x$  от границы зерна используется формула [9]

$$C(y, x) = C_0 \exp \left[ - \left( \sqrt{2y} \right) / \left( \pi Dt \right)^{1/4} (\delta \cdot D' / D)^{1/2} \right] \times \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( x / 2\sqrt{Dt} \right) \right], \quad (2)$$

где  $D'$  — коэффициент зернограничной диффузии.

Считая, что рассчитанный из (рис. 2) коэффициент  $D_{экс} = 2 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с соответствует коэффициенту зернограничной диффузии  $D'$ ,  $\delta = 5 \cdot 10^{-10}$  м [12], а  $D = 2 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с [11], получим, что на глубине  $y > 50$  мкм и расстоянии от границы  $x = 0.5$  мкм, т.е. практически для всего объема зерна ( $D = 30 - 350$  мкм),  $C(y, x) = 0$  (рис. 3). Однако полученное нами значение диффузионного проникновения  $y = 1000$  мкм (рис. 2) может быть достигнуто за счет отсоса примеси в объем по формуле (2), если принять, что  $D'\delta = 3 \cdot 10^{-15}$  м<sup>3</sup>/с (рис. 3). Последнее значение на три порядка величины превышает определенное для стационарных границ [12]. С другой стороны, построенный по (2) при  $D'\delta = 3 \cdot 10^{-15}$  м<sup>3</sup>/с,  $D = 2 \times 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с и  $x = 0.5$  мкм концентрационный профиль лежит ниже, чем экспериментальная кривая (рис. 3). Совпадение модельной и экспериментальной кривых возможно, если предположить, что дополнительное количество атомов железа в объеме  $Ni_3Al$  появляется за счет того, что остается диффундирующий по границам зерен элемент в объеме за мигрирующей границей.

Действительно, выше отмечалось, что в условиях эксперимента диффузионное проникновение атомов Fe (рис. 2) соответствует ширине рекристаллизованной зоны в  $Ni_3Al$  (рис. 1). Таким образом, аномально быстрая диффузия в наших условиях ( $D'\delta = 3 \times 10^{-15}$  м<sup>3</sup>/с при  $T = 1473$  К) наблюдается только в мигрирующих границах зерен. Аналогичные результаты по увеличению диффузионной подвижности в мигрирующих границах были получены в многочисленных экспериментах при исследовании эффектов инициированных диффузией миграции границ и рекристаллизации [4,6]. Отметим, в частности, работу [5], где диффузия атомов меди вызывала рекристаллизацию  $Ni_3Al$  с образованием обогащенного медью интерметаллида. По-видимому, в данных экспериментах (рис. 1, 2), в условиях диффузионного контакта со сталью, гомогенизация  $Ni_3Al$  сопровождается деградацией структуры, вызванной эффектом инициируемой диффузией атомов Fe рекристаллизации. Характерное для вышеупомянутого эффекта увеличение диффузионной подвижности ( $D'\delta$ ) в мигрирующей границе зерна  $Ni_3Al$  и оставление в объеме атомов железа за фронтом миграции позволяет объяснить определенный нами концентрационный профиль (рис. 3).

С целью проверки влияния стабильности структуры  $Ni_3Al$  на инициируемую диффузией Fe рекристаллизацию нами были проведены гомогенизирующие отжиги интерметаллида после СВС без диффузионного контакта со сталью при  $T = 1273 - 1473$  К в течение 100–10 ч соответственно. Оказалось, что после такой предварительной гомогенизации в вакууме последующий отжиг в системе  $Ni_3Al$ –сталь при  $T = 1473$  К и  $t = 2$  ч не приводит к инициируемой диффузией деградации структуры. Построенный при этом концентрационный профиль соответствовал расчи-

танному по механизму объемной диффузии (рис. 3) с коэффициентом  $D = 2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  [11]. Можно предположить, что гомогенизация  $\text{Ni}_3\text{Al}$  после СВС в вакууме приводит, с одной стороны, к уменьшению движущей силы инициируемой диффузией рекристаллизации (за счет уменьшения объемной плотности дефектов), а с другой — к существенному снижению степени неравновесности структуры границ зерен и, как следствие, уменьшению их подвижности.

## Выводы

1. Гомогенизация интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в условиях диффузионного контакта со сталью при  $T = 1473 \text{ К}$  вызывает рекристаллизацию  $\text{Ni}_3\text{Al}$  со стороны межфазной границы  $\text{Ni}_3\text{Al}$ –сталь.

2. Одновременно с рекристаллизацией наблюдается значительное диффузионное проникновение атомов железа в интерметаллид. Зависимость концентрации атомов железа от расстояния от межфазной границы можно объяснить увеличением на три порядка диффузионной подвижности ( $D'\delta$ ) в мигрирующей границе и оставлением диффунидирующей примеси за фронтом миграции.

3. Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволяет предположить, что физической причиной деградации структуры  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при диффузионном контакте со сталью является эффект инициированной диффузией рекристаллизации. Предварительная гомогенизация в вакууме СВС–интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при  $T = 1273\text{--}1473 \text{ К}$ ,  $t = 100\text{--}10 \text{ ч}$  соответственно стабилизирует структуру, и, как следствие, последующий диффузионный контакт со сталью не приводит к инициированной диффузией деградации структуры.

## Список литературы

- [1] Грабовецкая Г.П., Зверев И.К., Колобов Ю.Р. // Физ. мет. и металловед. 1994. Т. 77. № 3. С. 152–158.
- [2] Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Овчаренко В.Е. и др. // Изв. вузов. Физика. 1994. Т. 37. № 11. С. 80–89.
- [3] Конструкционные материалы: Справочник / Под ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
- [4] Balluffi R.W., Cahn J.W. // Acta metall. 1981. Vol. 29. N 3. P. 493–500.
- [5] Ma C.Y., Gust W., Fournelle R.A. // Scripta Metall. 1992. Vol. 27. N 9. P. 1235–1239.
- [6] Кортаев А.Д., Почивалов Ю.И. // Физ. мет. и металловед. 1994. Т. 77. № 1. С. 131–141.
- [7] Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.
- [8] Bradley A.J., Taylor A. J. Inst. Met. 1940. Vol. 66. N 2. P. 53–65.
- [9] Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. М.: Металлургия, 1973. 208 с.

- [10] Askill I. // IFI Plenum. New York; Washington; London, 1970. 107 p.
- [11] Watanabe M., Horita Z., Sano T., Nemoto M. // Acta Metall. 1994. Vol. 42. N 10. P. 3389–3396.
- [12] Фроств Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск.: Металлургия, 1989. 328 с.