

УДК 536.46539.26

ПОЛИМОРФИЗМ ПРОДУКТОВ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Ni–Al–Co

© 2023 г. М. Л. Бусурина¹, *, В. А. Горшков¹, А. Е. Сычев¹, О. Д. Боярченко¹, И. Д. Ковалев¹¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: chernegam@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 06.09.2023 г.

Принята к публикации 07.09.2023 г.

Впервые методом алюмотермии получен сплав на основе системы Ni–Al–Co состава (мас. %): 45 Ni, 41 Co и 14 Al. Фазовый состав синтезированного сплава представлен кубической γ' -фазой раствора кобальта в алюминиде никеля (Ni,Co)₃Al и тетрагональной фазой (Ni,Co)₃Al. Образование тетрагональной структуры (Ni,Co)₃Al связано с мартенситным превращением пересыщенной исходной структуры внутри зерен кубической фазы (Ni,Co)₃Al. Микротвердость синтезированного сплава внутри зерна составляет 6500 МПа. Сплав обладает магнитомягкими свойствами с максимальной намагниченностью 27 эме/г в магнитном поле 10 кЭ.

Ключевые слова: СВС, алюмотермический синтез, интерметаллид, сплав Ni–Al–Co**DOI:** 10.31857/S0002337X23100020, **EDN:** CDXKZM

ВВЕДЕНИЕ

Одна из задач легирования алюминидов Ni₃Al заключается в повышении его низкотемпературной пластичности и уменьшении склонности к межзеренному разрушению. Интерметаллидные соединения со сверхструктурами B2 и L1₂ с составами NiAl и Ni₃Al весьма важны при разработке суперсплавов [1–3]. Фаза Ni₃Al образуется в результате перитектической реакции [4] между жидкостью и твердым раствором Al в Ni при $t = 1362^\circ\text{C}$: $L + \text{Ni(Al)} \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$, а эвтектика образуется между фазами NiAl и Ni₃Al при $t = 1390^\circ\text{C}$: $L \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$.

Эксплуатационные характеристики сплава Ni₃Al можно улучшить путем легирования различными элементами, такими как Mn, Fe, Co, Si и др. [3]. Присутствие кобальта в тройных сплавах системы Ni–Al–Co уменьшает склонность к образованию трещин и отслоению защищающего от окисления покрытия в никелевых высокопрочных жаропрочных сплавах.

Учитывая неограниченную растворимость кобальта и никеля друг в друге с образованием непрерывного ряда растворов, кобальт играет роль металлического растворителя между частицами Ni, Al и Co благодаря высокому пределу растворимости для Ni и ограниченной растворимости для Al, что может способствовать повышению показателей твердости и прочности на сдвиг [4, 5].

Интерметаллидные сплавы системы Ni–Al–Co привлекают внимание не только как высокотемпературные конструкционные материалы [6, 7], но и как многофункциональные материалы, обладающие целым комплексом уникальных физических и химических свойств [8–14]. Так, например, в системе Ni–Al–Co возможно формирование сплавов Гейслера Co₂NiAl и Ni₂CoAl, являющихся полуметаллическими ферромагнетиками [8, 9], а также магнитных сплавов с памятью формы [10–12]. Представляет интерес использование сплавов Ni–Al–Co в качестве катализаторов [13, 14].

К традиционным способам получения перечисленных выше интерметаллидных материалов на основе тройной системы Ni–Al–Co относится вакуумно-дуговая плавка с последующей прокаткой и термической обработкой полученных сплавов. В качестве альтернативы энергоемкому и длительному методу дуговой плавки можно рассматривать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15].

В работе [16] одностадийным методом СВС были получены декагональные квазикристаллы Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ и Al₇₀Ni₁₅Co₁₅. Комбинированным методом жидкофазного СВС и центробежным литьем был синтезирован многофазный интерметаллидный сплав Co_xNi_yAl_z из высокоэнтальпийной смеси оксидов металлов NiO, CoO и металла-восстановителя Al [17]. Интерметаллидные сплавы различных составов на основе системы

Таблица 1. Параметры исходной реакционной смеси

Доли смесей согласно уравнениям (I) и (II)	Расчетный состав продукта	Скорость горения U , мм/с	Прирост давления Δp , атм	η_1 , %	η_2 , %	η_3 , %
0.5(I) + 0.5(II)	$\text{Ni}_3\text{Al} \cdot \text{Co}_3\text{Al}$	20.0	5	57	90	3

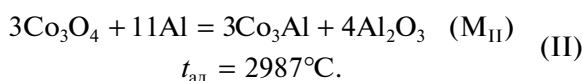
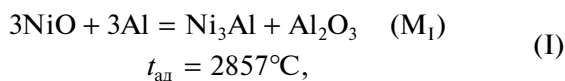
Ni–Al–Co были получены с использованием алюмо-термического синтеза в условиях гравитационного воздействия в [18]. Синтез сплава методом СВС на основе системы Ni–Al–Co в реакционной смеси элементарных порошков Ni, Al и Co с высоким содержанием кобальта (35 ат. %) проведен в [19].

В данной работе впервые методом СВС с использованием смеси порошков NiO, Co_3O_4 и Al синтезирован интерметаллидный сплав Ni–Al–Co состава (мас. %): 45 Ni, 41 Co и 14 Al. Исследованы его фазовый состав, микроструктура и магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали порошки NiO (ОСЧ 8-2, ТУ 6-09-02-439-87), Co_3O_4 (ЧДА ГОСТ 4467-70) и Al (АСД–1, 99.2%, размер частиц менее 30 мкм).

Для приготовления шихты использовали смесь, состав которой рассчитывали из комбинации двух химических реакций:



При этом соотношение смесей $\alpha = M_{II}/M_I$ брали в расчете на состав целевых конечных продуктов $\text{Ni}_3\text{Al} : \text{Co}_3\text{Al} = 1 : 1$ в мас. %. Синтез проводили по методике, описанной в работе [18]. Расчет адиабатической температуры горения и состава конечных продуктов осуществляли с помощью программы “Термо” [20]. Адиабатическая температура горения этой смеси составляла $t_{\text{ад}} = 2977^\circ\text{C}$.

Перед проведением экспериментов все реагенты просушивали в сушильном шкафу (СНОЛ) в течение 3 ч при температуре 50°C . Исходные смеси массой 30 г готовили вручную в фарфоровой ступке. При изучении закономерностей синтеза и процессов формирования состава и микроструктуры продуктов синтеза реакционные смеси сжигали в кварцевых или графитовых тиглях диаметром 25–30 мм, высотой 55–60 мм. В экспериментах тигель с реакционной шихтой насыпной плотности помещали в СВС-реактор объемом 3 л.

Для проведения экспериментов реактор герметизировали, создавали начальное избыточное

давление ($p_n = 5$ МПа) инертного газа (Ar) и воспламеняли исходную смесь с помощью металлической спирали (Mo) путем подачи на нее напряжения 30 В. Прирост давления в реакторе (Δp) во время синтеза измеряли с помощью образцового манометра и рассчитывали по формуле $\Delta p = p_k - p_n$, где p_k, p_n – конечное и начальное давление в реакторе. Процесс горения изучали визуально, а также с помощью видеокамеры. Среднюю линейную скорость рассчитывали по формуле $H_{\text{см}}/\tau_r$, где $H_{\text{см}}$ – высота смеси, τ_r – время сгорания всего образца. Выход целевого продукта в слиток (η_1) относительно массы смеси рассчитывали по формуле: $\eta_1 = M_{\text{сл}}/M_{\text{см}} \times 100\%$, выход целевого продукта в слиток (η_2) относительно расчетного значения: $\eta_2 = M_{\text{сл}}/M_{\text{расч. сл}} \times 100\%$, а потерю массы (диспергирование) при горении $\eta_3 = (M_n - M_k)/M_n \times 100\%$, где: $M_{\text{сл}}$ – масса целевого продукта, $M_{\text{см}}$ – масса исходной смеси, $M_{\text{расч. сл}}$ – масса слитка, рассчитанная из состава смеси, M_n – начальная масса, M_k – конечная масса.

В табл. 1 представлены параметры исходной реакционной смеси и характеристики синтеза.

Синтезированный образец освобождали от оксидного слоя Al_2O_3 механическим разделением. Фазовый состав металлического слоя (целевого продукта) исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α -излучении с монохроматором на вторичном пучке. Исследование микроструктуры поверхности шлифа и излома образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT. Магнитные характеристики синтезированных образцов определяли на вибрационном магнитометре VSM M4500 в магнитных полях до 10 кЭ. Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение образцов происходило во фронтальном режиме со скоростью 20 мм/с. В результате синтеза сформировался плотный литой образец с крупными порами размером до 3 мм (рис. 1а). В межпоровом пространстве образец имеет плотную структуру, представленную областями светло-серого и темно-серого цвета (рис. 1б). Среднее значение микротвердости по Виккерсу HV для синтезирован-

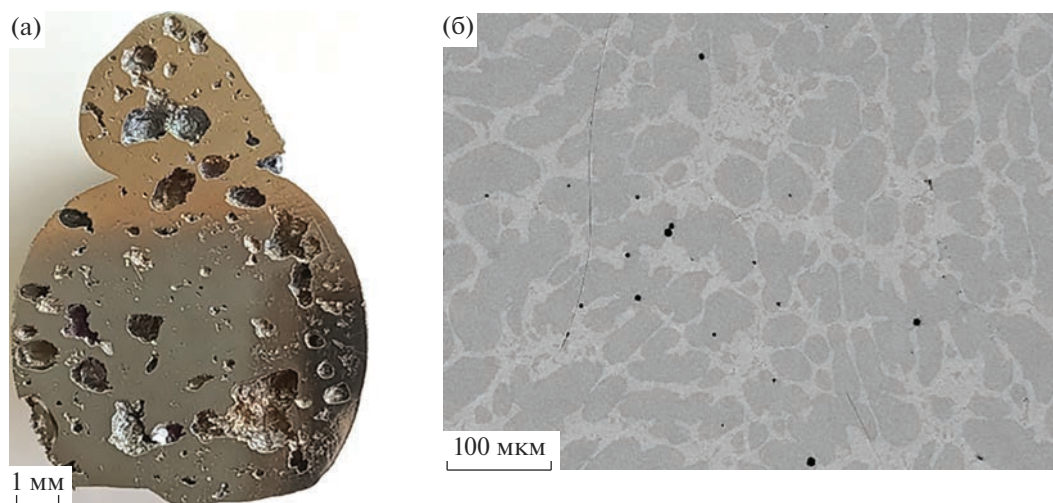


Рис. 1. Внешний вид синтезированного образца в разрезе (а) и микрофотография шлифа межпорового пространства (б).

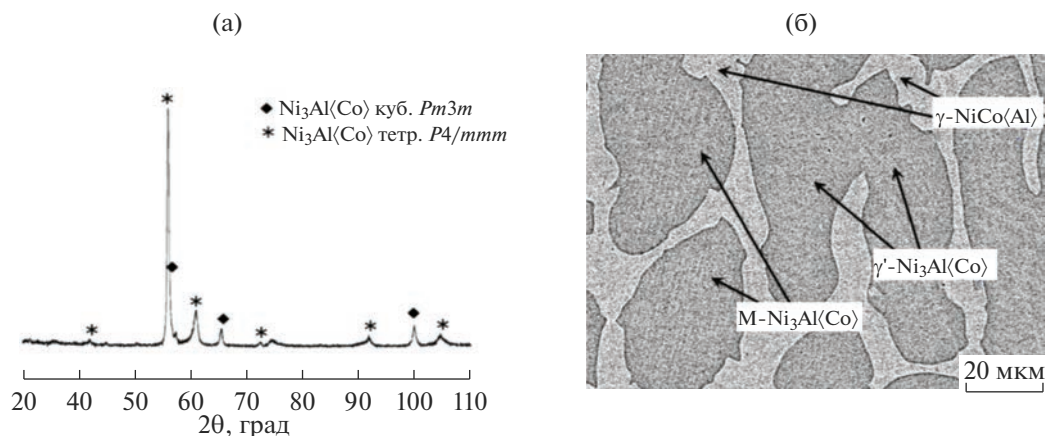


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) синтезированного сплава.

ного сплава составило 4650 МПа, максимальное значение микротвердости наблюдалось внутри зерен темно-серого цвета и составило 6500 МПа.

Данные РФА с поверхности шлифа образца представлены на рис. 2а. Синтезированный продукт содержал следующие фазы: твердый раствор $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ (куб., PDF-2 card № 71-5883) и мартенситный твердый раствор кобальта в алюминиде никеля $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ (тетр., PDF-2 card № 74-5235). Количество кубической и мартенситной фаз, определенное по методу корундовых чисел, составило 29 и 71 мас. % соответственно.

На микрофотографиях сплава (рис. 1б и 2б) отчетливо наблюдаются структурные составляющие в виде темно-серых глобулярных зерен размером до 80 мкм, находящихся в матрице светло-серого цвета. Темно-серые глобулы относятся к фазе $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ как тетрагональной, так и куби-

ческой γ' . Тетрагональная фаза отличается от кубической полосчатой структурой, характерной для мартенситной фазы (на рис. 2б мартенситная фаза обозначена буквой М). Известно, что формирование тетрагональной фазы протекает по механизму мартенситного превращения при переохлаждении высокотемпературной разупорядоченной структуры NiAl_x . Характерные для мартенситной структуры слоистые пластинчатые образования также можно видеть на микрофотографии поверхности излома синтезированного сплава (рис. 3).

Формирование твердого раствора $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$ идет путем замещения никеля кобальтом в алюминиде никеля Ni_3Al . Можно предположить, что при кристаллизации продукта синтеза из расплава $\text{Ni}-\text{Al}$ при охлаждении происходит образование фазы состава NiAl_x . При дальнейшем охлаждении происходит выделение зерен кубического Ni_3Al , в

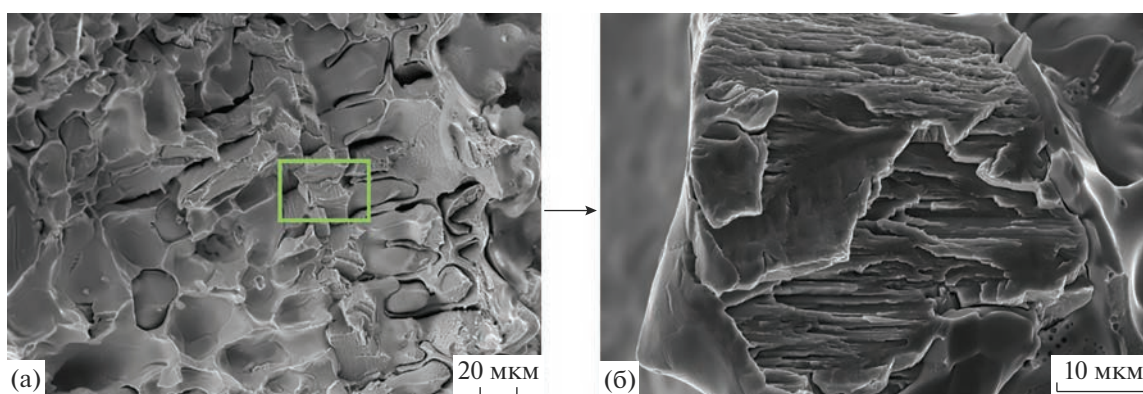


Рис. 3. Микрофотография поверхности излома (а) и увеличенный участок с мартенситной структурой (б).

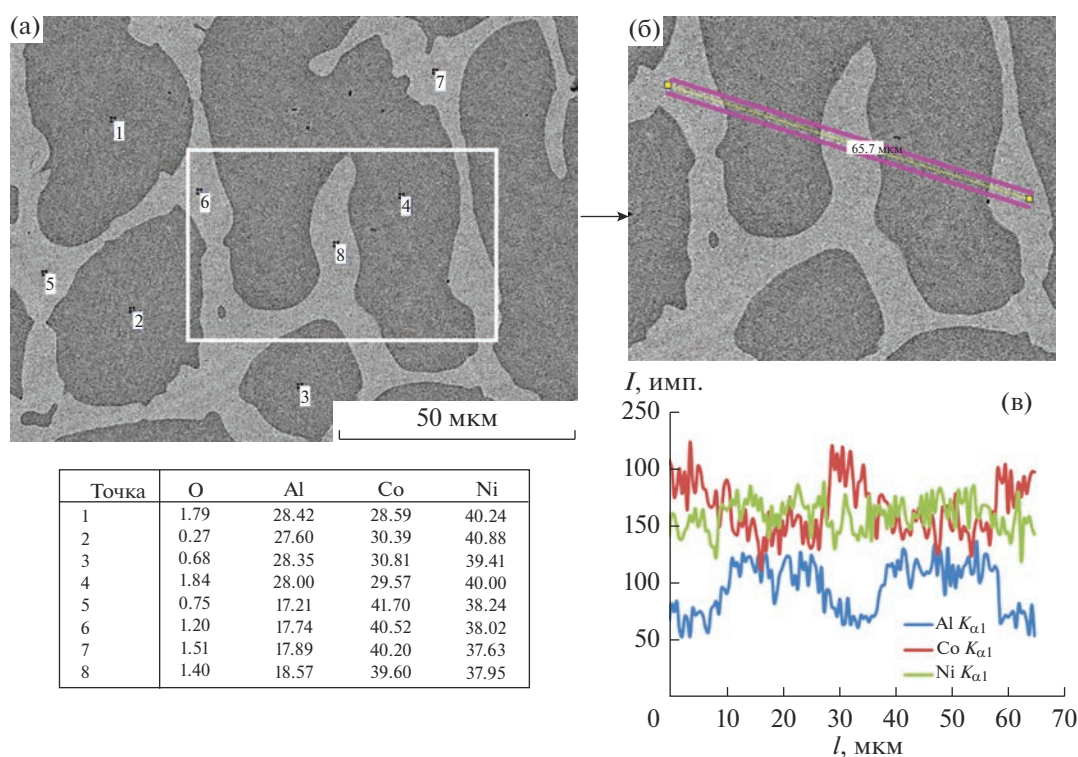


Рис. 4. Микрофотография (а), результаты ЭДА (ат. %) и концентрационный профиль распределения элементов (в) вдоль выделенной линии (б).

которых происходит замещение никеля кобальтом с образованием $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}$. Затем внутри зерен $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}$ происходит мартенситное превращение пересыщенной исходной структуры, что приводит к образованию тетрагональной фазы $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}$. В работах [21, 22] подобные мартенситные превращения в алюминиде никеля, полученном методом СВС, обосновывали влиянием градиента температур и скорости охлаждения на процесс фазообразования.

По-видимому, ведущей реакцией в процессе синтеза в системе Ni–Al–Co является реакция образования алюминиды никеля, т.к. подобные внутризеренные полосчатые структуры мартенсита в сплавах, полученных методом СВС, наблюдались в работе [21].

На рис. 4 представлены увеличенный участок микроструктуры, изображенной на рис. 2, результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) светло- и темно-серых областей, а также концентрационный профиль распределения элементов вдоль

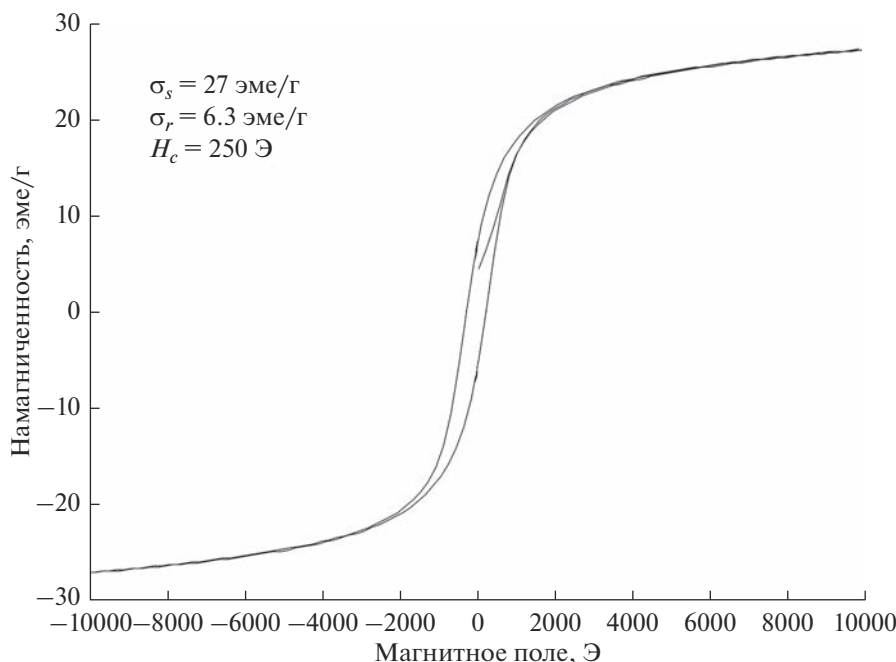


Рис. 5. Кривая намагниченности для синтезированного продукта.

линии сканирования шириной 5 мкм, пересекающей эти области. Содержание Ni меняется незначительно вдоль линии анализа, в то время как концентрации Co и Al меняются весьма заметно. Темно-серая область, имеющая более высокую концентрацию Al, относится к γ' -фазе и мартенситной М-фазе, а светлая область с высоким содержанием кобальта и пониженным содержанием алюминия соответствует, согласно данным ЭДА, твердому раствору алюминия в γ -NiCo. Отсутствие пиков данной фазы на дифрактограмме синтезированного образца, по-видимому, связано с небольшим ее содержанием, не превышающим порог чувствительности РФА.

Отсутствие различия в химическом составе в разных участках мартенситных зерен (светлых и темных областях), по данным ЭДА, свидетельствует о химической однородности фаз, образующих микроструктуру сплава. Данный факт можно объяснить бездиффузионным характером образования фаз, что характерно для мартенситного превращения.

Измерение магнитных характеристик образца (рис. 5) показало, что синтезированный материал обладает ферромагнитностью и относится к мягким ферромагнетикам. Максимальная намагниченность в магнитном поле 10 кЭ составила 27 эмс/г. Коэрцитивная сила H_c равна 250 Э, остаточная намагниченность — 6.3 эмс/г.

По сравнению с работой [19], где был синтезирован сплав такого же элементного состава, но другим способом, полученный сплав обладал более низкой максимальной намагниченностью,

которая снизилась с 32 до 27 эмс/г, что можно объяснить полным превращением исходных реагентов и отсутствием в составе недореагировавшего кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом алюмотермии был получен сплав системы Ni—Al—Co состава (мас. %): 45 Ni, 41 Co, 14 Al. В процессе охлаждения из расплава происходит выделение γ' -фазы твердого раствора кобальта в алюминиде никеля Ni_3Al с кубической структурой. Затем внутри части зерен протекает мартенситное превращение пересыщенной исходной структуры с образованием тетрагональной фазы твердого раствора кобальта в M_1 . В результате, по данным РФА, синтезированный сплав состоит из двух фаз, соответствующих алюминиду никеля $\text{Ni}_3\text{Al}\langle\text{Co}\rangle$ с двумя различными структурами: кубической и тетрагональной (мартенситной).

В микроструктуре сплава также наблюдаются участки с пониженным содержанием алюминия, относящиеся к γ -фазе NiCo, содержание которой, по всей видимости, не превышает порога чувствительности РФА.

Ведущей реакцией является образование алюминиды никеля, который претерпевает мартенситное превращение. Кобальт замещает никель в процесс синтеза и на стадии охлаждения.

Микротвердость синтезированного сплава внутри зерна достигает 6500 МПа. Сплав обладает маг-

нитомягкими свойствами с максимальной намагниченностью 27 эме/г в магнитном поле 10 кЭ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Ю.Г. Морозова за проведение магнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni₃Al Based Intermetallic Alloys—Current Stage and Potential Perceptivities // *Materials*. 2015. V. 8. № 5. P. 2537–2568.
<https://doi.org/10.3390/ma8052537>
2. Amrit R.P., Manidipto M., Dilpreet S. A Ritical Review on the Properties of Intermetallic Compounds and Their Application in the Modern Manufacturing // *Cryst. Res. Technol.* 2022. V. 57. № 3. P. 2100159.
<https://doi.org/10.1002/crat.202100159>
3. Бондаренко Ю.А., Базылева О.А., Раевских А.И., Нарский А.Р. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl–Ni₃Al // *Тр. ВИАМ*. 2018. Т. 11. С. 3–11.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11>
4. Kainuma R., Ise M., Jia C.-C., Ohtani H., Ishida K. Phase Equilibria and Microstructural Control in the Ni–Co–Al System // *Intermetallics*. 1996. V. 4 (Suppl. 1). P. 151–158.
5. 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>
6. 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>
7. Povarova K., Drozdova A., Bazyleva A., Morozova A., Antonova A., Bondarenko Yu., Bulakhtina M., Ashmarina A., Arginbaeva E., Alad'ev N. Structural Heat-Resistant β -NiAl + γ -Ni₃Al Alloys of the Ni–Al–Co System: I. Solidification and Structure // *Russ. Metall.* 2017. V. 2017. № 9. P. 696–705.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517090117>
8. Шредер Е.И., Лукьянов А.В., Махнев А.А., Багласов Е.Д., Суреш К.Г. Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера Co₂NiAl // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 8. С. 793–797.
<https://doi.org/10.1134/S0015323019080151>
9. Wen Z., Hou H., Tian J.S., Zhao Y., Li H., Ha P.L. First-Principles Investigation of Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Ni₂XAl (X = Cr, Fe, Co) Heusler Compounds // *Intermetallics*. 2018. V. 92. P. 15–19.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.007>
10. 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.
<https://doi.org/10.1063/1.1418259>
11. Tanaka Y., Ohmori T., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K. Ferromagnetic Co–Ni–Al Shape Memory Alloys with β + γ Two-Phase Structure // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 2. P. 427–430.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427>
12. Morito H., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. Magnetocrystalline Anisotropy in Single-Crystal Co–Ni–Al Ferromagnetic Shape-Memory Alloy // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 9. P. 1657–1659.
<https://doi.org/10.1063/1.1503851>
13. 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>
14. Sanin V.N., Borshch V.N., Andreev D.E., Ikornikov D.M., Yukhvid V.I., Zhuk S.Ya., Sachkova N.V., Lapidus A.L., Eliseev O.L. Co-Based SHS-Catalysts for the Fisher-Tropsch Process // *Adv. Mater. Tech.* 2016. № 1. P. 36–40.
<https://doi.org/10.17277/amt.2017.04.pp.036-040>
15. 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.
16. Busurina M.L., Sytshev A.E., Lazarev P.A., Boyarchenko O.D., Sivakova A.O., Morozov Yu.G. SHS of Al₇₅Co₁₅Ni₁₅ and Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ Quasicrystals // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2023. V. 32. № 3. P. 215–220.
<https://doi.org/10.3103/S1061386223030056>
17. 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>
18. Горшков В.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В. Диспергирование литых материалов, полученных методом СВС в системе Mn–Cr–Al–C // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 6. С. 615–620.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060026>
19. Сычев А.Е., Бусурина М.Л., Боярченко О.Д., Лазарев П.А., Морозов Ю.Г., Сивакова А.О. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni–Al–Co в процессе СВС // *Неорган. материалы*. 2023. Т. 59. № 7. С. 733–739.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23070151>
20. <https://www.ism.ac.ru/thermo/>
21. Симонян А.В., Пономарев В.И., Хоменко Н.Ю., Вишнякова Г.А., Горшков В.А., Юхвид В.И. Синтез литых алюминидов никеля СВС-методом // *Неорган. материалы*. 1998. Т. 34. № 6. С. 684–687.
22. Симонян А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых алюминидов металлов триады железа: Дис. ... канд. хим. наук. Черно-голова. 2000.