

С. З. БОКШТЕИН, М. А. ГУБАРЕВА, С. Т. КИШКИН, Л. М. МОРОЗ

**АВТОРАДИОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ  $Ni_3Al - Ni_3Nb$** *(Представлено академиком С. Т. Кишкиным 17 V 1973)*

В последние годы эвтектические сплавы, полученные методом направленной кристаллизации, привлекли большое внимание как перспективный материал для работы при высокой температуре. Интерес представляют ориентированные двухфазные структуры, которые обнаруживают высокую термическую стабильность вплоть до температур, близких к температуре плавления.

Особый интерес среди материалов этого типа представляет эвтектика  $Ni_3Al - Ni_3Nb$  благодаря своей исключительной высокотемпературной прочности. По данным <sup>(1)</sup> 100-часовая длительная прочность эвтектического сплава  $Ni_3Al - Ni_3Nb$  при 1093°С составляет ~16 кг/мм<sup>2</sup>, что значительно выше, чем у самых жаропрочных никелевых сплавов. Температура плавления эвтектики 1280° <sup>(2)</sup>, а стабильной она считается до 1200°. Структурная стабильность определяется характером кристаллизации эвтектических сплавов, образующихся в условиях термодинамического равновесия с малой избыточной энергией поверхности раздела фаз.

Однако в ряде экспериментальных и теоретических исследований показано <sup>(3)</sup>, что наличие дефектов структуры, возникающих в процессе кристаллизации, или в твердом материале, может приводить к развитию процесса коагуляции и потере структурной стабильности. Известно также, что коагуляция фаз и, в частности, в эвтектических сплавах контролируется диффузией.

В этой связи представляет интерес исследование процессов диффузии и характера диффузионных потоков в эвтектических сплавах, поскольку диффузия, как известно, весьма структурно чувствительна и легко обнаруживает самые тонкие дефекты структуры.

В соответствии с этим нами было проведено исследование тонкой структуры эвтектического сплава  $Ni_3Al - Ni_3Nb$  с использованием радиоактивных изотопов, в частности метода автордиографии.

Основным объектом исследования служили эвтектические сплавы  $Ni_3Al - Ni_3Nb$  обычной и направленной кристаллизации. В сплавах направленной кристаллизации диффузию изучали на образцах двух типов: продольных и поперечных. На всех образцах готовили микрошлифы, на поверхность которых наносили электролитически диффундирующий элемент — радиоактивный никель (<sup>63</sup>Ni). Покрытые никелем образцы подвергали диффузионному отжигу в вакуумной печи в интервале температур 800—1000°. После отжига с поверхности образцов электрополировкой либо механически удаляли некоторый слой до получения оптимальной активности, затем эту поверхность исследовали методом автордиографии. <sup>63</sup>Ni, как известно, имеет очень мягкое β-излучение ( $\bar{E}_\beta = 0,0035$  Мэв), что позволяет получать автордиограммы высокого разрешения.

В настоящем исследовании были использованы 3 разновидности метода автордиографии: метод контакта <sup>(4)</sup>, полива <sup>(4)</sup> и электронно-микроскопической автордиографии <sup>(5)</sup>.

Контактную автордиограмму исследуют в оптическом микроскопе на просвет. Разрешение ее ~10 мкм. Метод полива дает более высокое разре-

шение  $\sim 1$  мкм. Он позволяет одновременно исследовать микроструктуру и распределение в ней радиоактивного элемента (авторадиограмму). Электронно-микроскопическая авторадиография отличается еще более высоким разрешением (порядка долей микрона).

Исследование характера диффузии показало, что структура эвтектического сплава в диффузионном отношении неоднородна: есть различные элементы структуры с разной диффузионной проницаемостью.

1) Граница зерна. Следует отметить, что и в этих материалах граница зерна отличается большой диффузионной проницаемостью.

Рис. 1а, б иллюстрирует преимущественную диффузию никеля по границам зерен эвтектического сплава с направленной кристаллизацией. Образцы — поперечные, следовательно, диффузионный поток был направлен вдоль слитка.

Фотография на рис. 1а получена методом полива; более темные участки (на границах зерен) образуют авторадиограмму (это проявленные кристаллы серебра фотоэмульсии), более светлые линии — микроструктуру. Видны зерна сплава с различной ориентировкой пластинчатых фаз  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al) и  $\delta$ (Ni<sub>3</sub>Nb).

Рис. 1б — фото авторадиограммы-реплики, полученное в электронном микроскопе; здесь четко видна диффузия по границам зерен.

Характерно, что травлением не удается выявить границу зерна, она не видна даже при разрежениях электронного микроскопа. Диффузия оказывается более чувствительной к дефектной структуре, в данном случае к большеугловым границам.

Что представляют собой границы зерен в этих сплавах и какова их роль? Это границы столбчатых эвтектических зерен, они направлены в основном вдоль слитка и разделяют зерна, образованные группой пластин одной ориентации. На первый взгляд кажется, что роль границ зерен в процессе разрушения таких сплавов должна быть невелика: зерна здесь крупные, границ зерен мало, направлены они в основном параллельно оси напряжений. Однако есть работы (<sup>6</sup>), в которых показано, что в некоторых случаях именно разрушение по границам эвтектических зерен приводило к преждевременному разрушению образца: разрушение происходило в зонах, близких к головной части слитка, где структура была неполностью столбчатой и существовали компоненты границ зерен, нормальные к оси напряжений.

2) Следующий элемент структуры эвтектического сплава направленной кристаллизации — субграница, если можно так ее назвать, или линия сдвига пластин. В пределах одного зерна эвтектического сплава направленной кристаллизации можно видеть (рис. 1в) участки, где чередующиеся пластины фаз сдвинуты по отношению друг к другу. Сдвиг может быть полным или частичным. Важно подчеркнуть, что в любом случае эти «линии сдвига» отличаются повышенной диффузионной проницаемостью (см. рис. 1г). Однако, как показала количественная оценка, диффузионная проницаемость субграниц примерно в 1,5—2 раза меньше, чем проницаемость границ зерен. (Количественная оценка производилась путем подсчета проявленных кристаллов фотоэмульсии, расположенных вдоль границы и субграницы.)

3) Граница фаз. Хорошо известно, что состояние фазовой границы существенно влияет на кинетику процессов, протекающих в сплавах, и их свойства. Граница фаз (<sup>7</sup>) может быть источником и местом стока вакансий. На границах фаз, как известно, может иметь место дислокационная структура. Кроме того (<sup>8</sup>), границы фаз отличаются повышенной диффузионной проницаемостью.

Поверхность раздела между двумя пластинчатыми фазами в эвтектическом сплаве Ni<sub>3</sub>Al—Ni<sub>3</sub>Nb с направленной кристаллизацией является полукогерентной. Фазы соприкасаются плотноупакованными плоскостями своих решеток: (111) для  $\gamma'$ -фазы и (010) для  $\delta$ -фазы. При этом несоответствие решеток в соприкасающихся плоскостях составляет не более 0,8%. Пригон-

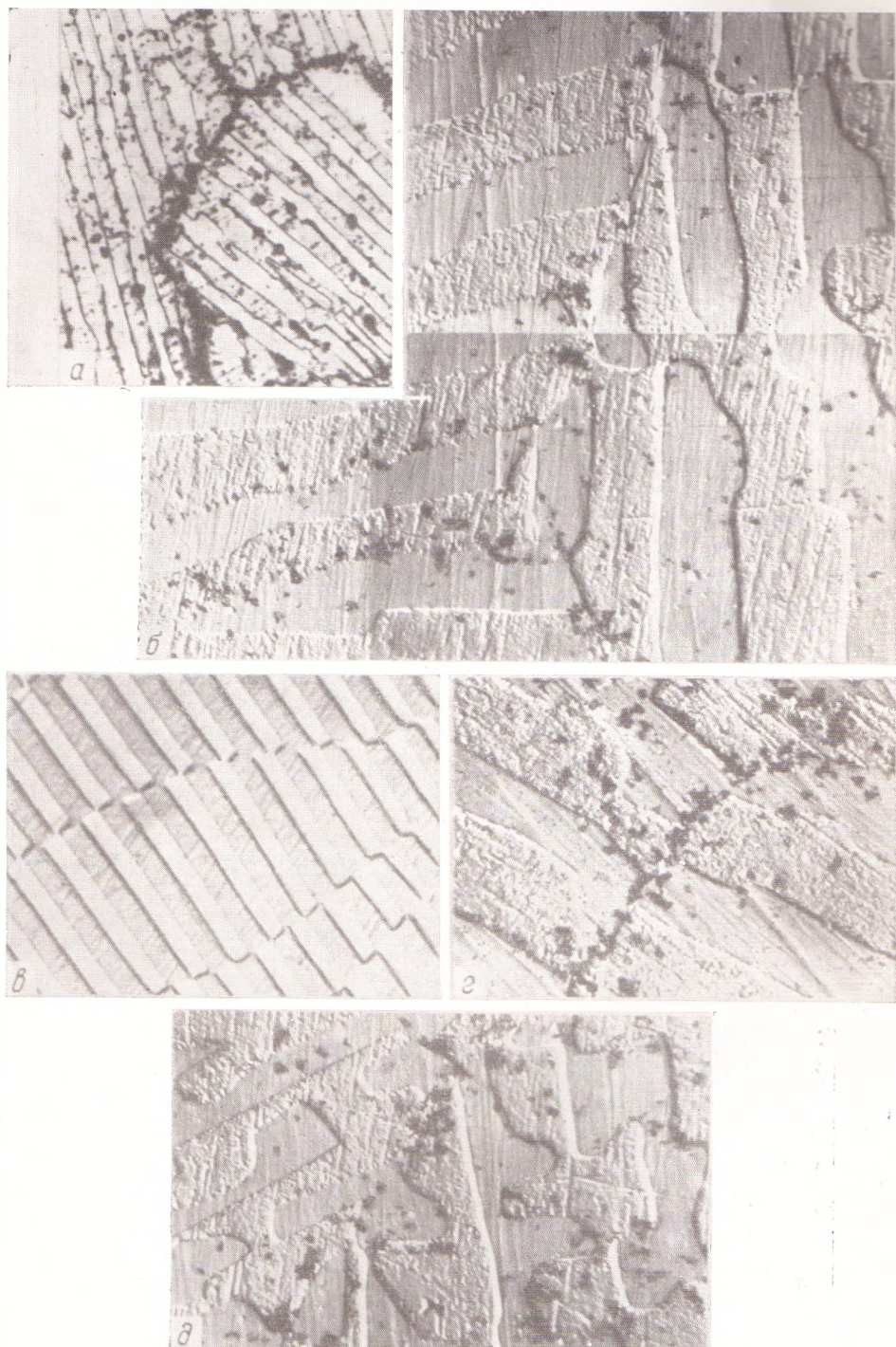


Рис. 1. Диффузия  $^{63}\text{Ni}$  при  $900^\circ$  в эвтектическом сплаве,  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$  направленной кристаллизации. *а, б* — по границам зерен, *в, г* — по линиям сдвига пластины фаз, *д* — по границам фаз; *а* — автораддиограмма-микроструктура (полив). *б, г, д* — автораддиограмма-реплика, *в* — микроструктура. Увеличение  $1000\times$  (*а, в*);  $3000\times$  (*д*) и  $5000\times$  (*б, г*)

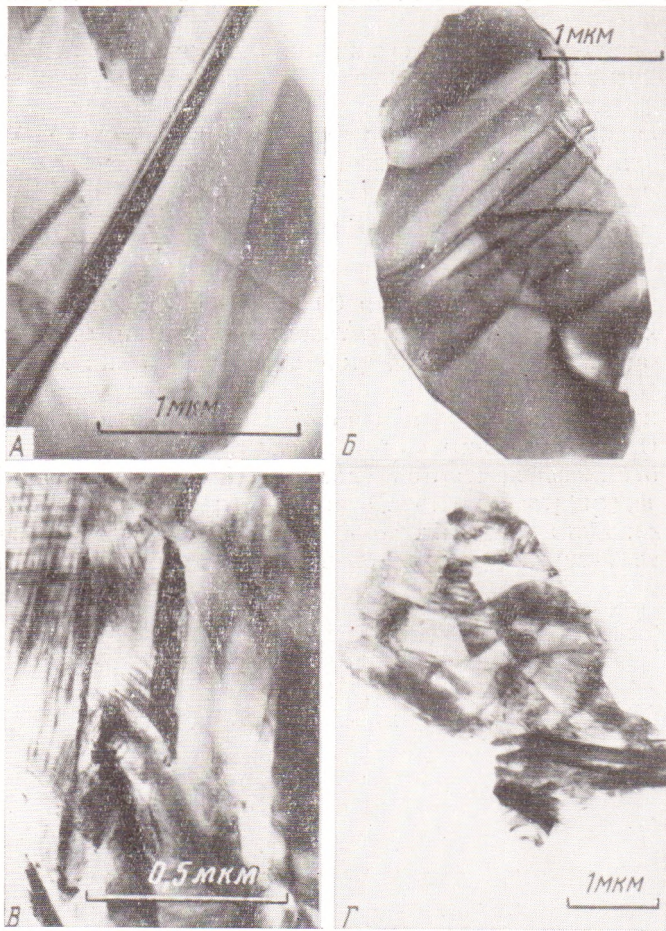


Рис. 1. Электронные микрофотографии графитоподобного BN: А, Б — до деформации, В, Г — после деформации в ударных волнах

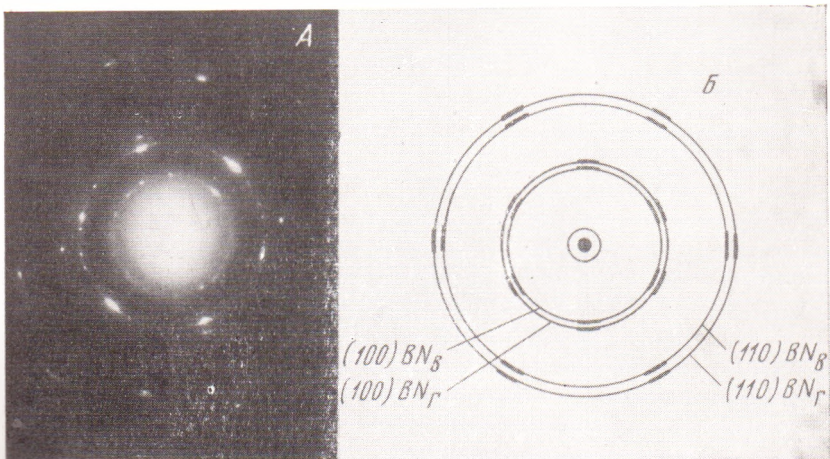


Рис. 2. Картина микродифракции от двухфазной частицы BN: А — электронограмма, Б — схема

ка двух решеток на поверхности раздела осуществляется с помощью сетки эпитаксиальных дислокаций (<sup>9</sup>).

В двухфазных эвтектических сплавах граница фаз является важнейшим структурным элементом.

В нашем исследовании показано, что в эвтектическом сплаве обычной, не направленной кристаллизации всегда имеет место преимущественная диффузия по границам фаз.

В сплавах с направленной кристаллизацией картина оказалась более сложной. Можно отметить в первом приближении 2 случая:

1) В поперечном разрезе видны пластины фаз правильной формы. В этом случае диффузия вдоль фазовой границы, как правило, не наблюда-



Рис. 2. Диффузия никеля при 900° в сплаве Ni<sub>3</sub>Al—Ni<sub>3</sub>Nb обычной кристаллизации. Авторадиограмма-реплика, 500×

ется. По-видимому, здесь сохраняется достаточная степень когерентности. Однако, мы не можем утверждать, что преимущественной диффузии здесь нет вовсе, так как этот вопрос еще недостаточно изучен.

2) Поперечный разрез обнаруживает пластинки фаз неправильной формы, тогда четко наблюдается преимущественная диффузия по границам фаз. По-видимому, здесь степень когерентности меньше, а дефектность структуры больше, чем в случае правильных пластинок. Рис. 1*б* иллюстрирует оба случая.

Есть экспериментальные исследования, проведенные на системе Al—Al<sub>3</sub>Ni, где показано (<sup>3</sup>), что именно наличие таких нарушений правильной формы пластинок приводит к развитию процесса их коагуляции и потере структурной стабильности.

Таким образом, на основании диффузионных опытов можно утверждать: если направленная кристаллизация осуществлена удачно и структура получилась достаточно совершенной, то диффузионная проницаемость поверхностей раздела мала и такая структура будет достаточно стабильной.

Исследование диффузионной проницаемости внутри отдельных фаз Ni<sub>3</sub>Al и Ni<sub>3</sub>Nb в эвтектическом сплаве показало, что одна из фаз, а именно Ni<sub>3</sub>Al, отличается большей диффузионной проницаемостью, причем и в пределах фазы диффузия протекает неоднородно.

Однако внутри фазы Ni<sub>3</sub>Nb, несмотря на меньшую диффузионную проницаемость, в отдельных местах наблюдались участки ускоренной диффузии. По-видимому, здесь структура фазы более дефектна.

Кроме того, в эвтектическом сплаве обычной кристаллизации внутри фазы Ni<sub>3</sub>Nb можно видеть преимущественную диффузию по двойникам

(рис. 2). Диффузия по двойникам наблюдалась как в сплаве после кристаллизации, так и в термообработанном сплаве. (Температура отжига была  $1100^\circ$ , что соответствует температуре испытания этих сплавов на длительную прочность.)

Появление большого числа двойников в фазе  $Ni_3Nb$ , по-видимому, объясняется возникновением напряжений в результате кристаллизации эвтектического сплава, и в еще большей степени, в результате термообработки. Напряжения эти могут возникнуть за счет различия в коэффициентах линейного расширения фаз. Известно (<sup>10</sup>), что коэффициент линейного расширения фазы  $Ni_3Al$  значительно больше, чем фазы  $Ni_3Nb$  (при  $200^\circ$   $\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> для  $Ni_3Al$  и  $10,9 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> для  $Ni_3Nb+1,3$  ат. % Al).

В литературе имеются сообщения, что механическое (деформационное) двойникование является типичным видом деформации для фазы  $Ni_3Nb$ . Это наблюдали в системах  $Ni_3Al-Ni_3Nb$  (<sup>6</sup>) и  $Ni-Ni_3Nb$  (<sup>11</sup>) для сплавов с направленной кристаллизацией. Следовательно, имеет место некоторая пластическая деформация  $\delta$ -фазы, и поэтому разрушение ее не носит истинно хрупкий характер.

Впервые показанная преимущественная диффузия по двойникам указывает, что и эти элементы структуры имеют повышенную дефектность\*.

Таким образом, анализ диффузионных потоков показал, что в эвтектических сплавах существуют различные области, где структура сплава содержит дефекты, которые могут быть очагами метастабильности, инициирующими огульное разрушение структуры и потерю структурной стабильности сплава.

Поступило  
8 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. R. Thomson, U. S. Pat., Cl. 148-32 (B22 d 21/00, C 22 с 15/00), № 3554817, заявл. 20.03.69, опубл. 12.01.71. <sup>2</sup> P. С. Минц, Г. Ф. Беллева, Ю. С. Малков, ДАН, т. 143, № 4, 871 (1962). <sup>3</sup> Y. G. Nakagawa, G. C. Weatherly, Acta Met., v. 20, № 3, 345 (1972). <sup>4</sup> Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов, т. 1, Физические методы исследования металлов, М., 1971, стр. 25. <sup>5</sup> С. З. Бокштейн, С. С. Гинзбург и др., ДАН, т. 179, № 6, 1309 (1968). <sup>6</sup> E. R. Thomson, T. D. Lemkey, Trans. ASM, v. 62, № 1, 140 (1969). <sup>7</sup> Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн и др., В сборн. Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов, М., 1972, стр. 14. <sup>8</sup> С. З. Бокштейн, А. А. Жуковичский и др., Изв. АН СССР, Металлы, № 6, 83 (1966). <sup>9</sup> Y. G. Nakagawa, G. C. Weatherly, Mater. Sci. Eng., ASM., v. 10, № 4, 223 (1972). <sup>10</sup> М. П. Арбузов, В. Г. Чуприна, Изв. АН СССР, Металлы, № 3, 174 (1967). <sup>11</sup> P. Anparita, M. Turpin, Metallurgical Transactions, v. 3, № 1, 137 (1972).

\* Кроме того, внутри  $\delta$ -фазы в определенных условиях наблюдаются ориентированные иглообразные выделения, которые характеризуются более высоким содержанием алюминия и, по-видимому, соответствуют  $\gamma'$ -фазе. Эти участки  $\delta$ -фазы также отличаются повышенной диффузионной проницаемостью.