

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННОГО МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

В.О. Абрамов, А.Н. Белоконов, С.Б. Масленков, В.А. Миляев, С.А. Филин, А.В. Ширков

Изучено влияние легирования моноалюминид никеля 3d-металлами на электронную и атомную структуру и микротвердость твердого раствора. Показано, что микротвердость сплавов определяется в основном химическим взаимодействием между элементами твердого раствора.

Интерметаллические соединения никеля, в том числе моноалюминид никеля (МАН), являются перспективными материалами для использования при высоких температурах. Необходимость легирования МАН определяется малой пластичностью материала при низких температурах и его разупрочнением при температурах выше 800 °С. Широкая область гомогенности и достаточно высокая растворимость легирующих элементов в МАН позволяют считать легирование наиболее перспективным направлением повышения прочностных свойств этого соединения [1]. Вопрос о том, в каком состоянии находятся элементы, образующие тройной твердый раствор, каким образом их взаимодействие влияет на свойства материала, имеет определяющее значение для выбора легирующих элементов.

Особенностью кристаллической структуры МАН является изменение при легировании типа образующегося твердого раствора в пределах области гомогенности. При образовании твердого раствора с избытком никеля образуется твердый раствор замещения, при избытке алюминия — раствор вычитания. Сплавы, содержащие более 50 ат.% алюминия и образующие твердый раствор вычитания, характеризуются низкой степенью стабильности решетки, снижением прочностных характеристик и поэтому в настоящей работе не исследовались [2, 3]. Изучались сплавы, в которых происходило замещение легирующим элементом атомов алюминия, составы сплавов при легировании Co, Cu и Mn описывались аналитическим выражением: $Ni_{50}Al_{50-x}Me_x$; в случае легирования Ta и Ti: $Ni_{55}Al_{45-x}Me_x$, что определялось видом области гомогенности образующегося тройного твердого раствора.

Образцы изготавливались из особочистых материалов плавкой в дуговой печи, а затем подвергались гомогенизационному отжигу при 1300 °С в течение 100 часов в атмосфере гелия. Химический и фазовый состав образцов и их однородность контролировались методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского структурного анализа. Для определения периода кристаллической решетки (ПКР) тройных твердых растворов использовался дифрактометр ДРОН-3. Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 при нагрузке 200 г. Особенности электронной структуры сплавов изучались методом оже-спектроскопии на установке LAS-2200. Все спектры записывались в одном режиме работы усилительного тракта. Перед съемкой поверхность образца очищалась травлением ионами аргона с энергией 4 кэВ. Согласно [4], в таких сплавах не наблюдается значительных изменений состава при ионной бомбардировке.

На рис. 1 показано изменение микротвердости МАН при введении в него Ti, Ta, Co, Mn, Cu. Наиболее значительное увеличение микротвердости образцов наблюдается при легировании интерметаллида титаном и танталом. При добавках кобальта также наблюдается рост микротвердости. Микротвердость образца практически не зависит от количества марганца в сплаве и даже уменьшается при использовании в качестве легирующей добавки меди.

Увеличение микротвердости МАН при легировании его Ta и Ti согласно [5], может быть объяснено искажениями кристаллической решетки, так как эти элементы при замещении ими атомов алюминия, в отличие от Co и Cu увеличивают ПКР. Однако, для сплавов, в которых происходит замещение алюминия марганцем степень искажений кристаллической решетки выше, а значения микротвердости не отличаются от значений микротвердости стехиометрического МАН (рис. 2). Отсутствие корреляции между величиной ПКР и значениями микротвердости указывает на то, что метод сопоставления искажений кристаллической

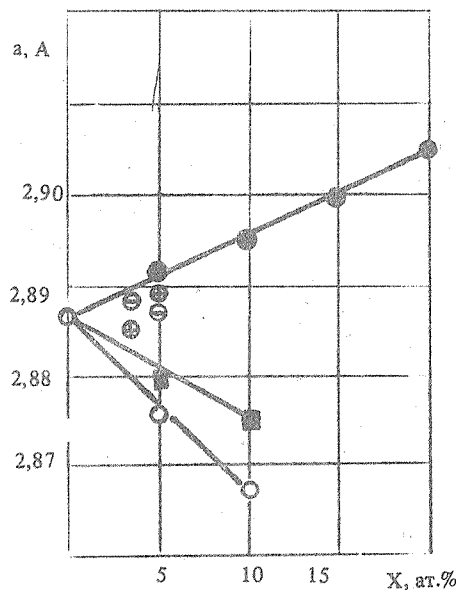
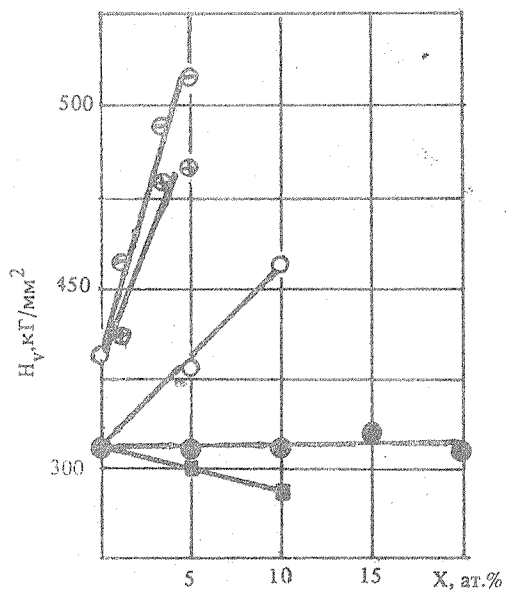


Рис. 1. Микротвердость сплавов $Ni_{50}Al_{50-X}Me_X$, где Me: Mn (○), Cu (■), Co (△), и сплавов состава $Ni_{55}Al_{45-X}Me_X$, где Me: Ti (◇), Ta (⊙).

Рис. 2. Периоды кристаллической решетки сплавов $Ni_{50}Al_{50-X}Me_X$ и $Ni_{55}Al_{45-X}Me_X$. Обозначения те же, что на рис. 1.

решетки с изменениями значений микротвердости, примененный в [5] для двойных сплавов, неприменим к тройным твердым растворам на основе МАН.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей исследованы особенности электронной структуры перечисленных выше сплавов методом электронной оже-спектроскопии. Оже-переходы, в которых участвуют один или два валентных электрона, несут информацию о локальной плотности состояний в валентной зоне, причем для 3d-металлов имеются четко разделенные переходы с участием внутренних и валентных уровней. В [6] показано, что отношение интенсивностей LMM, LVV и LMV переходов отражает изменение заселенности 3d-уровня при химическом взаимодействии. Для чистого Ni отношение $I_1 = I(LVV)/I(LMV) = 2,36$ и $I_2 = I(LVV)/I(LMM) = 3,38$. В спектрах алюминиды никеля без легирующей добавки $I_1 = 2,55$; $I_2 = 3,82$. В сплаве NiAl-Ti $I_2 = 4,20$; $I_1 = 2,57$. Соотношение интенсивностей переходов $I(LMV)/I(LMM) = 1,00$ для титана в сплаве уменьшилось по сравнению с чистым металлом (1,36) и приблизилось к соотношению соответствующих линий в Sc (рис. 3). Таким образом, структура оже-спектров для сплава NiAl-Ti указывает на уменьшение заселенности 3d-зоны титана и увеличение заселенности 3d-зоны никеля в сплаве. Оже-переходы с участием валентных электронов в тантале являются низкоинтенсивными, что затрудняет анализ электронного состояния в сплаве. Однако, соотношение интенсивностей переходов в никеле $I_2 = 4,24$ и $I_1 = 2,88$ в этом случае меняется наиболее сильно и становится практически идентичным с соответствующим соотношением в Cu, что свидетельствует о значительном увеличении заселенности 3d-зоны в Ni.

Исследование относительных интенсивностей оже-переходов для МАН, легированного кобальтом и медью, невозможно из-за перекрытия линий. Поэтому вывод о влиянии легирования на электронную структуру при добавлении меди и кобальта можно сделать только на основании данных о взаимодействии этих элементов в двойных сплавах переходный металл — алюминий и переходный металл — никель, а также на основании косвенных данных по свойствам образующихся твердых растворов. Изменения наблюдаемые в спектрах Co при его сплавлении с Al свидетельствуют о сильных изменениях в электронной структуре этого переходного металла, связанных с заполнением его 3d-зоны. О близости характера связи в соединениях NiAl и CoAl свидетельствуют малые относительные изменения микротвердости и ПКР при

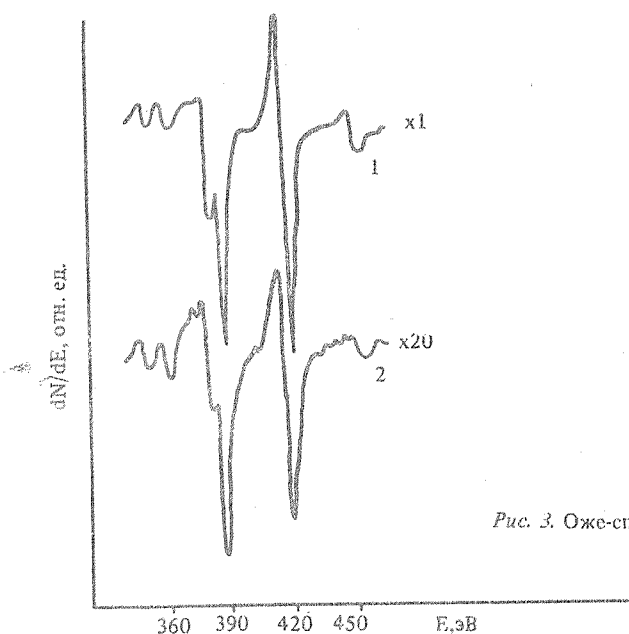


Рис. 3. Оже-спектры титана в чистом титане (1) и в сплаве NiAl-Ti (2).

замещении никеля на кобальт. Исследование оже-переходов в сплаве CuAl показало отсутствие изменений в количестве 3d-электронов меди, по сравнению с чистой медью. Сообщается [7] и об отсутствии этих изменений и для двойных сплавов Cu-Ni. Таким образом, вероятно, медь является электрически нейтральной и в сплавах на основе МАН. Проведенный анализ оже-спектров марганца в сплаве NiAl-Mn показал отсутствие изменений относительных интенсивностей спектральных линий, соответствующих переходам с участием валентных и остовных электронов.

Таким образом, основным фактором, определяющим микротвердость твердых растворов на основе МАН является химическое взаимодействие между элементами твердого раствора, а не степень искажения кристаллической решетки. Добавление электрически активных атомов как доноров (Ti, Ta), так и акцепторов (Co) приводит к увеличению микротвердости. Введение электрически нейтральных элементов (Mn) либо не оказывает существенного влияния на микротвердость, либо даже снижает ее (Cu).

ЛИТЕРАТУРА

1. Синельникова В.С. и др. Алюминиды. Киев, Наукова думка, 1965.
2. Интерметаллические соединения, под ред. Корнилова И.И. М., Металлургия, 1970.
3. Pascol R.T., Newly C.W. Met. Sci. J., 2, 138 (1968).
4. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, под ред. Бриггса Д., Сиха М.П., М., Мир, 1987.
5. Westbrook J.H. J. Electrochemical Society, 103, 54 (1956).
6. Дементьев А.П., Джибути Г.М., Раховский В.И. Поверхность, № 3, 96 (1987).
7. Эренгрей Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов. М., Мир, 1979.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 15 июня 1988 г.