

УДК 539.219.3

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Co–Ni

Н. Е. Русина, К. Б. Калмыков, Н. В. Казеннов, С. Ф. Дунаев

*(кафедра общей химии)*

**Материалы с участием нитрида алюминия и сплавов характеризуются наличием термодинамически нестабильной поверхности раздела. Для установления равновесия на границе раздела керамика – сплав перспективно использовать сплавы на основе  $\gamma$ -твердого раствора системы Fe–Co–Ni. В результате исследования предложен состав, а также режимы химико-термической обработки барьерных прослоек на основе сплавов системы Al–Fe–Co–Ni, что обеспечит максимальную химическую совместимость компонентов композиционного материала при эксплуатации при повышенных температурах.**

В последнее время проводятся интенсивные исследования, связанные с разработкой новых слоистых композиционных материалов на основе нитрида алюминия, а также сложнолегированных сталей и никелевых сплавов. Это обусловлено тем, что керамика из нитрида алюминия обладает уникальным комплексом физико-химических свойств [1].

Однако материалы этого класса характеризуются наличием термодинамически нестабильной поверхности раздела, что значительно ограничивает эксплуатационные возможности материала. Термодинамическую стабильность поверхности раздела AlN/Me (сплав) можно обеспечить, используя в качестве металлической составляющей сплавы, состав которых находится в равновесии с нитридной фазой в соответствии с диаграммой состояния. В работе [2] показано, что таковыми являются сплавы системы Fe–Co–Ni. Для оптимизации составов сплавов необходима информация о характере фазовых равновесий в системе Al–N–Fe–Co–Ni, что позволит определить направление твердофазных процессов, протекающих на границах раздела в композиционных материалах. Кроме того, для прогнозирования эволюции свойств материала необходимо изучить кинетику таких процессов.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетических закономерностей взаимодействия AlN со сплавами системы Fe–Co–Ni при возможной температуре эксплуатации 1400 К.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали Co и Ni (электролитические), Fe (армко), и Al (чистота 99.99%). Сплавы получали в дуговой печи «LAYBOLD HERAUES» и гомогенизировали при 1400 К (100 ч) в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления. Точность поддержания температуры контролировали с

помощью прибора РИФ-101М (+/–1°), степень вакуума, измеренная прибором ВИТ-2, составляла не менее  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Составы сплавов и их гомогенность контролировали методом электронно-зондового микроанализа на приборе «САМЕВАХ-microbeam».

В работе использовали несколько способов нанесения керамики из нитрида алюминия на поверхность сплавов. Для нанесения слоев AlN толщиной 10–20 мкм применяли газофазный способ, а для получения слоев толщиной 50–100 мкм использовали порошок нитрида алюминия чистотой не менее 99.8 % с размером зерен 10–20 мкм, который наносили методом детонационного напыления на установку «Корунд-2». Образцы компактного нитрида алюминия получали методом спекания в атмосфере азота при температуре 2073 К с использованием добавок спекания  $Y_2O_3$  и CaO в количестве 1 мас. %.

Насыщение поверхности сплавов алюминием для ряда экспериментов проводили на установке ВУП-5М. При этом получали пленку алюминия толщиной 15–20 мкм. Затем полученные образцы отжигали в вакууме в течение 15 мин.

Образцы для исследования собственно кинетики типа Me–AlN–Me (рис. 1) готовили методом диффузионной

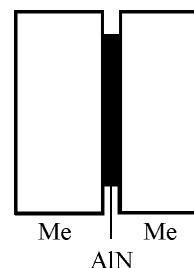


Рис. 1. Вид образцов типа Me–AlN–Me, где Me – сплав системы Fe–Co–Ni

сварки на установке ДСВУ в вакууме при температуре от 950 до 1100 К и давлении 19.6 МПа.

Высокотемпературное азотирование сплавов систем Al-Fe-Ni и Al-Fe-Co проводили на установке термокомпрессионного отжига оригинальной разработки при давлении азота  $5 \cdot 10^6 - 10^7$  Па и температуре 1400 К в течение различного времени: 1, 4, 6.25, 9, 16, 25 ч.

Измерение толщины слоя нитрида алюминия после каждого вида обработки проводили на приборе «Versamet-2» с помощью окулярного микрометра «Union». Состав и структуру переходных зон исследовали методами ЭЗМА, РФА, оптической и растровой микроскопии.

**Взаимодействие элементов в системах Al-Fe-Ni-N и Al-Fe-Co-N**

Для оптимизации состава сплавов, использующихся в качестве металлической составляющей в материалах AlN/сплав, необходимы данные о строении соответствующих диаграмм состояния. Ранее была изучена система Al-Fe-Ni-N [3]. Аналогичные исследования систем Al-Fe-Co-N и Al-Co-Ni-N показали, что все фазы соответствующих тройных металлических систем в исследованной области находятся в равновесии с AlN (рис. 2). Это хорошо согласуется с термодинамическими расчетами [4]. Равновесная концентрация Al в  $\gamma$ -фазе, отвечающая условиям, реализующимся на поверхности раздела композиций AlN-сплав, составляет от 4 до 6 ат.% в зависимости от состава сплава Fe-Ni в системе Al-Fe-Ni-N (рис. 2, а), 3-4 - в системе Al-Fe-Co-N (рис. 2, б) и от 0.3-1.0 до 4.6 ат.% (в Co- и Ni-углах соответственно) при концентрации Ni 53.5 ат.% в системе Al-Co-Ni-N (рис. 2, в).

**Скорости взаимодействия AlN со сплавами**

Номер образца	Состав сплава, ат.%				Режим обработки поверхности	$v \cdot 10^2$ , моль/м <sup>2</sup> ·ч
	Fe	Co	Ni	Al		
1	-	-	100	-	-	4.6
2	65	14	21	-	-	3.8
3	65	3	32	-	-	3.7
4	65	14	21	-	насыщение алюминием	1.9
5	65	3	32	-	насыщение алюминием	1.1
6	65	14	21	-	насыщение Al и отжиг в азоте	1.0
7	65	3	32	-	насыщение Al и отжиг в азоте	0.9
8	40	-	37	23	отжиг в азоте	0.8

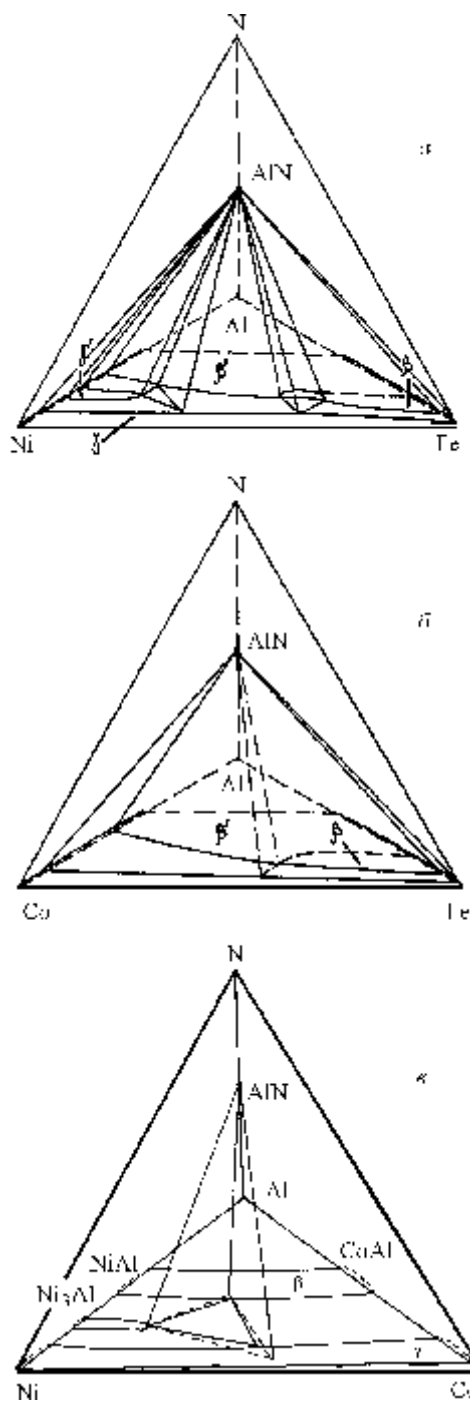


Рис. 2. Фазовые равновесия в системах при 1400 К: а - Al-Fe-Ni-N; б - Al-Fe-Co-N; в - Al-Co-Ni-N

**Кинетика взаимодействия элементов в системе Al-Fe-Co-Ni-N**

Известно, что, с одной стороны, сплавы из области  $\gamma$ -твердого раствора на основе Fe, Co, Ni находятся в равновесии с нитридом алюминия. С другой стороны, сплавы системы Fe-Co-Ni (типа инвар, ковар) обладают дос-

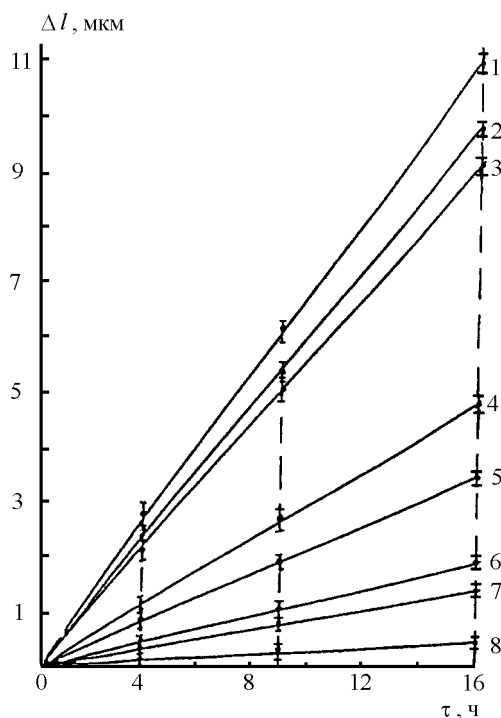


Рис. 3. Зависимость уменьшения толщины прослойки нитрида алюминия от времени отжига

таточно низким значением коэффициента линейного термического расширения, подобно нитриду алюминия [5]. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны сплавы  $Fe_{65}Co_{14}Ni_{21}$  и  $Fe_{65}Co_3Ni_{32}$  (таблица, рис. 3) и для сравнения – чистый никель и сплавы системы Al–Fe–Ni.

В процессе отжига при 1400 К протекает взаимодействие компонентов на поверхности раздела AlN/сплав с разрушением нитрида алюминия вследствие диффузии алюминия в глубину сплава. При этом на поверхности сплава устанавливается концентрация алюминия, отвечающая его равновесному содержанию в  $\gamma$ -твердом растворе

в соответствии с описанными выше диаграммами состояния. По уменьшению толщины слоя нитрида алюминия в зависимости от времени отжига была оценена скорость взаимодействия AlN с никелем и сплавами. Как видно, наиболее интенсивно этот процесс протекает в чистом никеле. Скорость взаимодействия сплавов, лежащих в области состава инвара и ковара, незначительно уменьшается (рис. 3, кривые 1, 2, 3).

Исследование образцов, в которых поверхность сплавов предварительно насыщали алюминием до 6–8 ат.%, показало, что подобная обработка приводит к уменьшению скорости взаимодействия нитрида алюминия со сплавами (рис. 3, кривые 4, 5). На следующем этапе эксперимента сплавы, насыщенные алюминием, подвергали азотирующему отжигу в течение 0.5 ч при  $p_{N_2} = 5 \cdot 10^6$  Па. При этом на поверхности сплава происходит образование слоя нитрида алюминия в матрице металла (по результатам РЭМ и ЭЗМА), что приводит к дальнейшему замедлению скорости взаимодействия сплавов с компактным AlN (рис. 3, кривые 6, 7).

Наименее интенсивно нитрид алюминия реагирует с образцом, полученным путем азотирования сплава системы Al–Fe–Ni (таблица) в течение 6.25 ч при  $10^7$  Па и 1400 К (рис. 3, кривая 8).

Таким образом, на основе анализа строения изотермических сечений диаграмм состояния исследованных систем, а также данных о кинетике формирования переходных зон можно предложить использование в качестве барьерных прослоек в композиционных материалах с участием нитрида алюминия сплавы системы Al–Fe–Co–Ni, которые необходимо предварительно отжечь в атмосфере азота до выделения частиц AlN в матрице сплава, что предотвратит взаимодействие составляющих материала и позволит значительно расширить эксплуатационные возможности материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрынин А.В. Новые керамические материалы из нитрида алюминия. // Неорган. матер. 1992. **28**. С. 1349.
2. Яценко А.И., Калмыков К.Б., Дунаев С.Ф. Кинетика твердофазного взаимодействия нитрида алюминия с металлами и сплавами / Новые материалы и технологии: Тез. докл. Российской научно-технической конф. Композиционные, керамические и порошковые материалы и покрытия, 21–22 ноября 1995 г. МГАТУ. М., 1995. С. 141.
3. Русина Н.Е., Калмыков К.Б., Дунаев С.Ф. Твердофазное взаимодействие элементов в системе Al–Fe–Ni–N при 1400 К // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. **38**. С. 335.
4. Schuster J.S. // Communication of the Amer. Ceramic Soc. 1985. **12**. Р. 329.
5. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.

Поступила в редакцию 20.12.97