

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Dk, 61.72.-y, 64.60.Cn, 81.05.Bx, 81.30.Hd, 81.30.Kf

Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля

С. В. Косицын, И. И. Косицына

*Институт физики металлов УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18,
620041, ГСП-170, Екатеринбург, Россия*

В работе обсуждаются физические и механические свойства моноалюминиды никеля, его поведение при пластической деформации, образуемые на основе NiAl (β -фазы) твердые растворы; рассматривается растворимость легирующих элементов в моноалюминиде никеля, влияние легирующих элементов на структуру и свойства β -фазы. С использованием результатов работ В. С. Литвинова, К. Энами и собственных исследований рассматриваются температурно-концентрационная область существования мартенситного превращения в системе Ni–Al, его обратимость, кристаллография превращения, влияние легирующих элементов на мартенситные точки, структурные особенности мартенситного превращения в β -фазе разной степени пересыщения никелем, хромом и кобальтом. Обсуждаются вопросы нестабильности β -фазы, связанные с формированием сверхструктур низкой симметрии; рассматриваются условия образования и роста этих сверхструктур Ni₅Al₃ и Ni₂Al в β -сплавах Ni–Al–Me(Co,Cr); сделан кристаллографический структурный анализ превращений $L1_0 \rightarrow Ni_5Al_3$ и Ni₂Al.

У роботі обговорюються фізичні та механічні властивості моноалюмініду нікелю, його поведіння за пластичної деформації, утворені на основі NiAl (β -фази) тверді розчини; розглядається розчинність легувальних первнів у моноалюмініду нікелю, вплив легувальних первнів на структуру й властивості β -фази. З використанням результатів робіт В. С. Литвинова, К. Енамі і власних досліджень розглядаються температурно-концентраційна область існування мартенситного перетворення в системі Ni–Al, його оборотність, кристаллографія перетворення, вплив легувальних первнів на мартенситні точки, структурні особливості мартенситного перетворення в β -фазі різного ступеня пересичення нікльом, хромом і кобальтом. Обговорюються питання нестабільності β -фази, пов'язані з формуванням надструктур низької симетрії; розглядаються умови утворення і росту цих надструктур Ni₅Al₃ та Ni₂Al у стопах Ni–Al–Me(Co,Cr); виконано кристаллографічну структурну аналізу перетворень $L1_0 \rightarrow Ni_5Al_3$ й Ni₂Al.

The aim of the present work is to study physical and mechanical properties of nickel monoaluminide, its behaviour during plastic deformation, solid solutions based on NiAl (β -phase), solubility of alloying elements in nickel monoaluminide, and the effect of alloying elements on the structure and properties of the β -phase. Results reported by V. S. Litvinov and K. Enami as well as our data underlie the consideration of the temperature-and-concentration range of the martensitic transformation in Ni–Al system, its reversibility, transformation crystallography, the effect of alloying elements on martensitic points, and structural features of the martensitic transformation in the β -phase at different degrees of supersaturation with nickel, chromium, and cobalt. The β -phase instability, which is concerned with the formation of low-symmetry superstructures, and conditions, which are necessary for the formation and growth of these Ni₅Al₃ and Ni₂Al superstructures in Ni–Al–Me (Co, Cr) β -alloys, are discussed. The crystallographic structural analysis of the $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ transformation and Ni₂Al structure is performed.

Ключевые слова: моноалюминид никеля, сплавы Ni–Al–Me (Co, Cr), фазовые превращения, структура, свойства, мартенсит, атомное упорядочение.

(Получено 8 апреля 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченный твердый раствор на основе моноалюминид никеля — β -фаза — характеризуется широкой областью гомогенности и высокой температурой плавления. Среди известных сплавов β -сплавы обладают максимальной жаростойкостью при температуре до 1300°C, а в пересыщенных никелем β -сплавах существует $B2 \rightarrow L1_0$ мартенситное термоупругое превращение с температурой перехода от криогенной до 500°C в зависимости от концентрации никеля в твердом растворе. В β -фазе достаточно хорошо растворяется большинство легирующих элементов, что открывает широкие возможности для развития сплавов на основе моноалюминид никеля. Одним из главных недостатков таких сплавов является природная хрупкость моноалюминид никеля. Поэтому β -сплавы Ni–Al находят наиболее широкое применение пока лишь в газотурбостроении в качестве защитных жаростойких покрытий [1–3], но в последние годы все больше привлекают к себе внимание и как основа конструкционных жаропрочных сплавов с повышенной удельной прочностью [4, 5], и как основа функциональных сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы [6, 7].

Интерметаллиды NiAl (структурный тип $B2$) и твердые растворы на их основе были объектами многочисленных исследований, неоднократно исследовались электрические, магнитные, оптические свойства NiAl. На β -сплавах Ni–Al выполнены также классические исследования предпереходного состояния кристаллической решет-

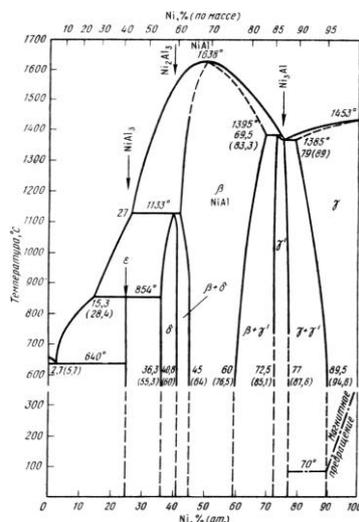


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ni–Al [8].

ки, исследовано влияние структурных вакансий и примесных атомов на прочность (твёрдость) сплавов с решеткой *B2*. Важным направлением представляется исследование конкуренции и взаимного влияния параллельно протекающих процессов (упорядочение и распад β-твёрдого раствора; упорядочение и микрорасслоение; упорядочение и мартенситное превращение) и разработка на основе выявленных закономерностей методов регулирования процессами сложного атомного упорядочения с целью повышения структурной стабильности и механических свойств жаростойких сплавов на основе β-фазы системы Ni–Al.

2. БЕТА-ФАЗА НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

Согласно диаграмме состояния (рис. 1) [8], в системе никель-алюминий существует четыре промежуточных фазы: γ'-Ni₃Al, β-NiAl, δ-Ni₂Al₃, δ-NiAl₃. Фаза β-NiAl находится в равновесии с фазой γ'-Ni₃Al при температуре ниже 1395°C и с фазой δ-Ni₂Al₃ при 1133°C. Основные характеристики этих фаз приведены в табл. 1 [2, 3, 9]. Бета-твёрдые растворы на основе NiAl образуют область гомогенности, расположенную между фазами на основе интерметаллидов Ni₂Al₃ и Ni₃Al и характеризуются достаточно широкой областью гомогенности от 43 ат.% до 70 ат.% (от 62 масс.% до 83,9 масс.%) никеля при температуре 1400°C. Однако, с понижением температуры концентрационная область существования β-фазы сужается, сохраняясь вблизи стехиометрического состава

ТАБЛИЦА 1. Свойства алюминидов никеля [2, 3, 9].

Показатели	γ' -Ni ₃ Al	β -NiAl	δ -Ni ₂ Al ₃	ε -NiAl ₃
Содержание алюминия в стехиометрическом соединении, ат.%/масс.%	25/13,28	50/31,49	60/40,81	75/57,96
Область гомогенности (содержание алюминия), ат.%/масс.%	21,5–28/ 11,2– 15,15	40–55/ 23,5–36,0	59,2–63,7/ 40–44,7	—
Тип решетки	ГЦК-тип Cu ₃ Au	ОЦК-тип CsCl	Тетрагонал. тип Ni ₂ Al ₃ $a = 0,4034$ $c = 0,4894$ $c/a = 1,2132$	Ромбическая тип NiAl ₃ $a = 0,6611$ $b = 0,7366$ $c = 0,4812$
Параметры решетки, нм	$a = 0,3589$	$a = 0,2887$		
Плотность, г/см ³	7,29	5,87	4,77	3,96
Температура плавления, К (°С)	1658 (1385)	1911 (1638)	1406 (1133)	1127 (854)
Теплота образования (H_{298}^0), Дж/моль	157,3	142	285	159
Коэффициент термического расширения, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	8,5	15,1		
Микротвердость, МПа	4600– 5600	5600– 6200	8200–11200	6100–7700
Фазовый состав окисной пленки	NiO, NiAl ₂ O ₄ , α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	

от 45 ат.% до 60 ат.% (или от 64 масс.% до 76,5 масс.%) никеля. Хорошо известной особенностью интерметаллического соединения NiAl является изменение типа твердого раствора в пределах области гомогенности.

Сплавы, содержащие менее 50 ат.% Al, являются твердыми растворами замещения на основе NiAl. Увеличение содержания алюминия свыше 50 ат.% вызывает появление твердых растворов вычитания на той же основе, а в подрешетке никеля растет концентрация вакансий. Образование растворов вычитания никеля обусловлено неспособностью алюминия замещать никель в кристаллической решетке сплава и связывается или с различием атомных размеров чистых никеля и алюминия, или с изменением электронной концентрации. Существование этих двух типов твердых растворов при отклонении состава от стехиометрии оказывает большое влияние на свойства β -фазы. Наличие структурных вакансий в растворе вычитания обуславливает более интенсивные изменения физико-механических свойств твердого раствора (твердость, предел прочности, плотность, хрупкость, коэф-

фициент взаимной диффузии и т.д.) по сравнению с влиянием атомов замещения в обедненной по алюминию β -фазе [10].

Интерметаллид — моноалюминид NiAl имеет ОЦК-решетку, упорядоченную по типу B2 (CsCl) с параметром $a = 0,2887$ нм, пространственной группой $Pm\bar{3}m$, в которой можно выделить две простые кубические подрешетки никеля и алюминия. Для системы Ni–Al характерно большое различие атомных размеров и электронного строения никеля и алюминия. Ni — переходный электроотрицательный металл VIIIA группы с конфигурацией валентных электронов d^8s^2 , с $r_{ат} = 0,124$ нм, а Al — неперегородный электроположительный металл IIIA группы с конфигурацией валентных электронов s^2p^1 , с $r_{ат} = 0,143$ нм. Электронное строение NiAl- β -фазы характеризуется сильной гибридизацией $Nid-Alp$ -связей вдоль направления $\langle 111 \rangle$ между ближайшими соседними атомами в парах Ni–Al (сильная ковалентная составляющая), обеднением электронами позиций Ni и Al в направлении $\langle 100 \rangle$ между соседями второй координационной сферы и увеличением плотности электронов между ближайшими атомами Ni–Al в направлении $\langle 111 \rangle$ (слабая ионная связь). Эти направленные связи в NiAl преобладают над металлической связью [5]. Наличие смешанной ковалентной, ионной и металлической межатомной связи в NiAl предопределяет большой объем элементарной ячейки и большой вектор Бюргерса, уменьшение независимых эквивалентных систем скольжения, сложность реакций взаимодействия дислокаций друг с другом, с границами разного рода и дефектами упаковки, обуславливает локализацию скольжения, затрудняет передачу деформации через границу.

Моноалюминид никеля характеризуется высокой температурой плавления (1638°C) и большой теплотой образования. Кристаллы NiAl обладают сильной упругой анизотропией и связанной с ней анизотропией свойств (параметр упругой анизотропии $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 3,3$) по сравнению со структурами с неупорядоченной ОЦК-решеткой. Так, анизотропия предела прочности у NiAl равна 200%, в то время как у металлов с ОЦК-решеткой она не превышает 30% [11]. Общее сжатие решетки моноалюминид никеля (около 5%) и его упругие постоянные ($1/2(C_{11} - C_{12}) = 32,95$ ГПа), которые являются показателями сил межатомной связи, также значительно выше, чем у большинства изоструктурных соединений [12].

Характерным признаком сплавов системы Ni–Al является высокая энергия упорядочения: 0,76 эВ на связь [13]. Интерметаллид NiAl и твердые растворы замещения на его основе обладают высокой степенью дальнего порядка, сохраняющейся во всей температурно-концентрационной области их существования вплоть до температуры плавления [13]. В решетке β -фазы избыточные

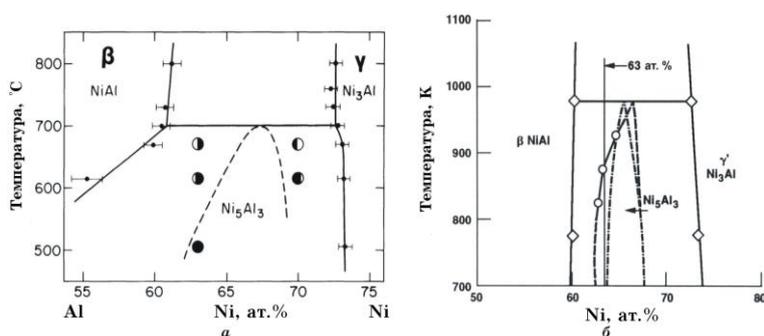


Рис. 2. Участок двухфазной ($\beta+\gamma'$)-области диаграммы состояния системы Ni–Al: *a* — вариант, предложенный Робертсоном и Вейманом в 1984 г. [20], *б* — вариант, предложенный Кадкикаром в 1987.

(по отношению к стехиометрии) атомы никеля располагаются в подрешетке алюминия, в общем случае, неупорядоченно. Принимая во внимание очень высокую энергию упорядочения в системе Ni–Al, логично ожидать, что эти «избыточные» атомы должны стремиться к упорядоченному расположению в чужой подрешетке, упорядочение также должно наследоваться при охлаждении $B2$ -фазы мартенситом. В начале 70-х гг. было высказано предположение, что в β -фазе любого состава, отклоняющегося от стехиометрии, образуются локальные области с высоким порядком антиструктурных атомов никеля [14]. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении показало, что искомый атомный порядок сверхструктурных атомов обнаруживается только в сплавах, содержащих более 62,5 ат.% Ni, т.е. в сплавах, в которых $B2$ -решетка β -фазы теряет свою устойчивость, и при закалке от высокой температуры претерпевает мартенситное превращение, а при медленном охлаждении — распад с образованием частиц γ' -Ni₃Al. Оказалось, что именно в этом концентрационном интервале пересыщенного β -твердого раствора при низкотемпературных (до $\sim 700^\circ\text{C}$) отжигах могут развиваться процессы упорядочения антиструктурных атомов никеля в подрешетке алюминия с появлением сверхструктур Ni₂Al и Ni₅Al₃ более высокого ранга, чем исходная $B2$ -фаза (более подробно проблема упорядочения сверхстехиометрических атомов в β -твердом растворе будет рассмотрена ниже).

Бета-фаза кристаллизуется уже в упорядоченном состоянии даже при скорости кристаллизации 10^7 К/с [15]. Соединение NiAl стехиометрического состава стабильно и не испытывает фазовых превращений. В интервале низких концентраций алюминия медленное охлаждение β -фазы от температур выше 1100°C сопровождается образованием равновесной смеси β - и γ' -фаз, в то время

как быстрое охлаждение приводит к возникновению мартенситной структуры [16–19, 14]. Сдвиговое превращение мартенситного типа испытывают *B2*-сплавы системы Ni–Al, содержащие более 61 ат.% никеля (или более 62,3 ат.% никеля для комнатной температуры). При этом происходит превращение высокотемпературной структуры *B2* в низкотемпературную структуру *L1₀* с *ABC(3R)*-упаковкой или *ABCABAC(7R)*-упаковкой. В сплавах с 62,5–68,0 ат.% никеля при соответствующих обработках ниже 700С° происходит выделение Ni₅Al₃-фазы и метастабильной Ni₂Al-фазы. В результате в 80-х годах на диаграмме состояния Ni–Al появилась область существования новой стабильной фазы Ni₅Al₃ внутри двухфазной области ($\beta+\gamma'$) [20] (рис. 2).

Структура β -фазы в сплавах Ni_{62,5}Al_{37,5} и Ni–15Co–17Cr–10Al (здесь и далее подстрочные цифры указывают содержание элементов в ат.%, цифры в строке — в масс.%) приведена на рис. 3, для электронно-микроскопических изображений β -фазы характерен полосчатый контраст (типа твида).

Типы систем скольжения, действующих в β -фазе, определяются кристаллической симметрией, геометрией и формой элементарной ячейки, упругой анизотропией, энергией упорядочения и отношением атомных радиусов компонентов [1]. Анализ процессов, происходящих при пластической деформации решетки типа *B2*, показал, что для фаз этого класса скольжение энергетически более выгодно, чем двойникование. Основными системами скольжения в сплавах, деформированных в моно- и поликристаллическом состояниях, являются $\langle 001 \rangle \{100\}$ и $\langle 001 \rangle \{110\}$ [21]. Энергия упорядочения, а, следовательно, и энергия антифазных границ здесь столь велики, что системы скольжения $\langle 111 \rangle \{112\}$ и $\langle 111 \rangle \{110\}$, типичные для ОЦК-кристаллов, обычно не реализуются. Тем не менее, при температуре жидкого азота и высоких напряжениях обнаружено скольжение по направлениям $\langle 111 \rangle$, а при температурах выше 400С° — по направлениям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ [22]. Теоретический анализ пластической деформации в *B2* сплавах показал, что начальное напряжение, необходимое для движения двойнивающей дислокации в плоскости $\{110\}$, в десять раз больше, чем для движения сверхдислокаций при скольжении, хотя двойникование может быть облегчено уменьшением степени дальнего порядка (в частности, при отклонении состава сплава от стехиометрического) или изменением энергии антифазных границ [23].

Большая величина сил межатомного взаимодействия в решетке моноалюминид никеля и твердых растворов на его основе обуславливает, главным образом, свойства β -сплавов [1, 24]. Микротвердость β -фазы составляет 5600–6200 МПа, модуль упругости — 294 ГПа, NiAl обладает сравнительно низкой плотностью —

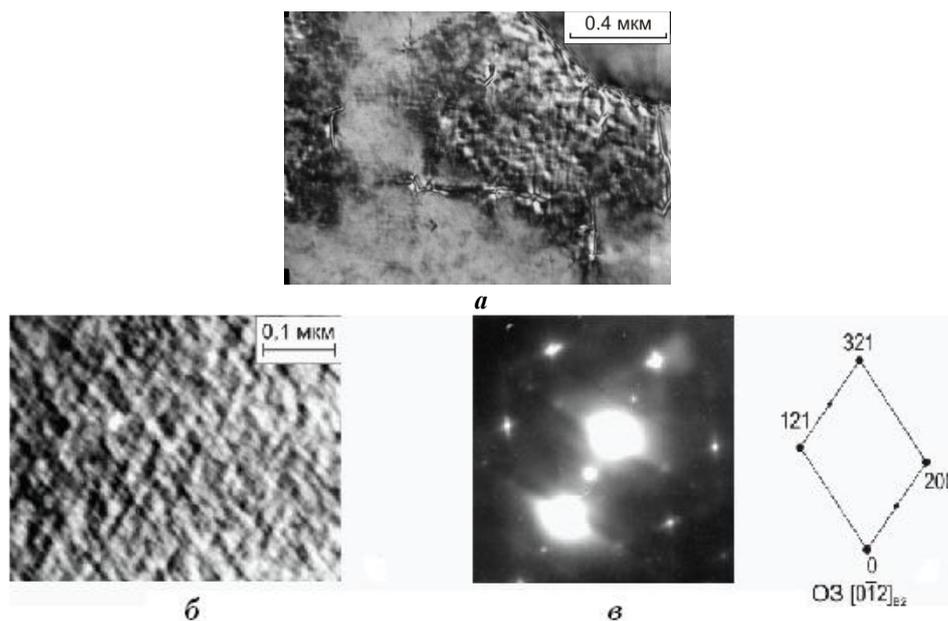


Рис. 3. Структура бета-фазы в сплаве $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ и в эвтектическом сплаве $\text{Ni-15Co-17Cr-10,23Al}$ (после отжига 900°C , 2ч., охлаждение в воде).

$5,86 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). При отклонении состава β -фазы от стехиометрического в ту или иную сторону прочностные свойства резко возрастают [25], что объясняется увеличением искажений в кристаллической решетке, вносимых атомами замещения и вакансиями. При нагреве уровень прочностных свойств сохраняется у моноалюминида никеля до более высоких температур, чем у твердых растворов на его основе, поскольку присутствие атомов замещения облегчает термическое движение вакансий и дислокаций.

Бета-сплавы системы Ni-Al обладают высокими прочностными свойствами при повышенных температурах (вплоть до 1000°C), высокой стойкостью против окисления и коррозии и являются одними из лучших жаростойких материалов. Однако, сплавы чрезвычайно хрупки в поликристаллическом состоянии. При комнатной температуре $\beta\text{-NiAl}$ -фаза обладает практически нулевой пластичностью [24]. Хрупко-вязкий переход наблюдается у β -твердых растворов замещения примерно при 760°C , у растворов вычитания — при 980°C [26]. Богатые алюминием сплавы Ni-Al более хрупки, что в определенной мере сказывается на снижении их прочности и жаропрочности. Так, предел прочности β -твердого раствора $\text{Ni-24 масс.}\% \text{ Al}$ равен 210 МПа , а $\text{Ni-32 масс.}\% \text{ Al}$ — 100 МПа . Длительная прочность σ_{100} при 800°C у $\beta\text{-NiAl}$ равна всего 30 МПа , а у $\gamma\text{'-Ni}_3\text{Al}$ — 360 МПа [2].

Монокристаллы интерметаллида NiAl более пластичны. При деформация растяжением монокристалла $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{27}$ вдоль оси $\langle 100 \rangle_{\beta}$ удлинение составляет 12%, вдоль оси $\langle 110 \rangle_{\beta}$ — 4,5%, модуль Юнга $E = 1 \pm 0,2 \cdot 10^{10}$ Н/м² [27], а по данным [28] при растяжении вдоль оси $[552]_{\beta}$ удлинение составляет 32% при 20°C. Пластичность β -сплавов быстро возрастает при температурах выше 500°C. Переход от хрупкого состояния к пластичному состоянию, обусловленный металлизацией межатомных связей, происходит при температуре $T = 0,45T_{\text{пл}}$ и является типичным для металлов с ОЦК-решеткой переходом хрупкость–вязкость. Исследование изломов β -сплавов показало, что пластичность увеличивается с повышением содержания никеля [29]. Это подтверждают и результаты испытаний интерметаллидов NiAl и Ni₃Al и твердых растворов на основе NiAl в условиях микроударного воздействия [30].

Причины хрупкости β -сплавов в системе Ni–Al объясняются совокупным действием следующих основных факторов, вклад которых зависит от состава и условий испытания сплавов: ограниченностью числа возможных систем скольжения, так как деформация осуществляется скольжением, главным образом, лишь по трем независимым системам, включающим направление $\langle 100 \rangle$; влиянием примесей на зернограничную хрупкость; высоким трением решетки при движении дислокаций, обусловленным характерной для интерметаллидов переходных металлов значительной направленной компонентой межатомной связи [31]. Поиск легирующих элементов, эффективно повышающих пластичность NiAl аналогично бору в Ni₃Al, до сих пор не увенчался успехом. Положительно сказывается на пластичности измельчение зерна β -сплавов [5].

С точки зрения жаростойкости, для создания защитной окисной пленки из Al₂O₃ пригодна как β -, так и δ -фаза (табл. 1). Однако, низкая температура плавления и очень высокая хрупкость δ -Ni₂Al₃ затрудняют использование этой фазы не только в виде самостоятельного конструкционного материала, но и в качестве основы жаростойкого покрытия. Фаза β -NiAl обладает лучшим сочетанием жаростойкости и механических свойств [32]. Она характеризуется значительной областью гомогенности, что позволяет в широких пределах варьировать состав защитных жаростойких покрытий.

2.1. Легирование β -фазы

В реальных алюминидных покрытиях алюминиды никеля практически всегда дополнительно легированы элементами, входящими в состав защищаемого сплава или специально вводимыми в покрытие. Среди β -сплавов практический интерес представляют сплавы тех составов, которые граничат с двухфазной ($\beta+\gamma'$)-областью. Такая β -фаза является основной составляющей прак-

тически всех жаростойких защитных покрытий жаропрочных никелевых сплавов [2, 3, 26, 32, 33], а в последние годы ведутся активные работы по новым жаропрочным сплавам, содержащим обогащенную переходными элементами β -фазу [34, 35, 4, 5].

Данные о растворимости легирующих элементов в алюминиды никеля по разным данным, собранным в работе [36], приведены на рис. 4. Анализ диаграммы Ni–Al–Me [36] показал, что в системах с металлами IV–V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) в равновесии с алюминиды никеля находятся тройные алюминиды типа фаз Лавеса (NiMeAl), фаз Гейслера (Ni_2MeAl), которые являются хрупкой составляющей в сплавах. В системах с металлами VI группы (Cr, Mo, W) в равновесии с алюминиды никеля находятся твердые растворы на основе прочных, тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой. Тройные системы Ni–Al–Me с переходными металлами VIII группы имеют в равновесии с алюминиды никеля твердые растворы на основе металлов Fe, Co и других, имеющих неупорядоченную ГЦК-кристаллическую решетку. Они демонстрируют высокие характеристики пластичности и могут быть использованы как вязкие структурные составляющие в сложнелегированных сплавах $\beta\text{-NiAl} + \gamma\text{-NiCo}$ или $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} + \gamma\text{-Ni}$, компенсируя основной недостаток всех конструкционных материалов на основе интерметаллидов — низкую пластичность при температурах ниже температуры перехода их пластичного состояния в хрупкое.

Благодаря наличию широкой области гомогенности, β -твердый раствор можно дополнительно легировать различными элементами. Отмечается высокая растворимость в β -фазе титана и кобальта [26] и низкая растворимость таких тугоплавких элементов, как молибден

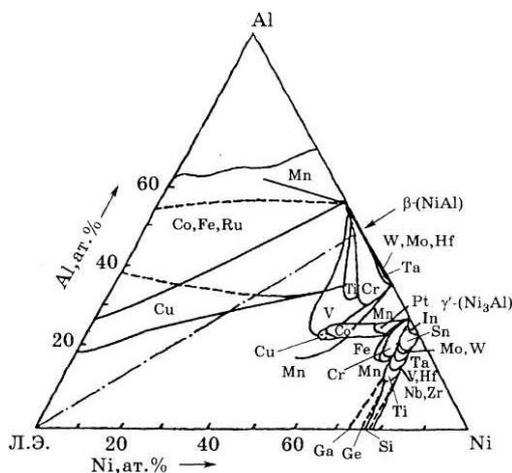


Рис. 4. Область гомогенности твердых растворов на основе $\beta\text{-NiAl}$ [36].

и вольфрам [2]. Наиболее важный с точки зрения жаростойкости элемент — хром — также ограниченно растворяется в β -фазе (около 3 ат.% в стехиометрической и 8 ат.% в богатой никелем β -фазе [32]). Легирующие элементы кобальт и хром растворяются в β - и γ -фазах. Кобальт в системе Ni–Al является аналогом никеля, кобальт замещает никель в обеих подрешетках упорядоченной $B2$ -решетки, снижает стремление избыточных атомов никеля к упорядочению в подрешетке алюминия и заметно расширяет область гомогенности β -фазы в тройной системе Ni–Co–Al [37]. Кремний в никель-алюминиевых сплавах играет роль аналога алюминия, замещая его атомы в $B2$ -решетке [38, 39], а также способствует появлению и росту частиц со сверхструктурой Ni_2Al . Хром, в пределах своей растворимости, может замещать как атомы алюминия, так и атомы никеля и затормаживает, по данным работы [40], кинетику превращения $B2 \rightarrow Ni_5Al_3$.

Растворимость легирующих элементов в моноалюминиде никеля подробно изучалась К. Б. Поваровой с соавторами [41] на основании данных о положении элементов в Периодической системе, размеров изолированных атомов и их внешней электронной конфигурации. Установлена корреляция между способностью атомов легирующих элементов замещать атомы Ni и Al в кристаллической решетке β -NiAl и эффективными атомными радиусами атомов — компонентов твердого раствора. При растворении металлы Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta занимают в алюминиде никеля позиции преимущественно в подрешетке алюминия. Cr, Mo, W занимают промежуточное положение между никелем и алюминием. Переходные металлы Mn, Re занимают позиции никеля. Переходные металлы IV, V, VI групп имеют ограниченную растворимость в β -фазе, убывающую в ряду V (25 ат.%), Ti, Cr, Ta, Hf, Mo, W (менее 0,1 ат.%). Растворимость Ti, V, Cr, Mn в NiAl значительно выше, чем Zr, Hf, Nb, Ta и Mo (табл. 2). При этом происходит смещение максимального содержания растворенного легирующего элемента в сторону гиперстехиометрических концентраций никеля. Непрерывные ряды твердых растворов образуются между NiAl и некоторыми изоморфными моноалюминиды MeAl, где Me — Co, Fe, Ru, Cu. Fe, Co, Ru, Cu замещают преимущественно никель в β -NiAl, а Mn может замещать как алюминий, так и никель [41].

Концентрация алюминия и легирующих элементов в β -NiAl оказывает сильное влияние на ее главные характеристики — жаростойкость и коррозионную стойкость. Авторы работы [42] при изучении окисления β -NiAl с 47–53 ат.% алюминия при 1000–1200°C показали, что жаростойкость β -твердых растворов замещения значительно выше, чем β -твердых растворов вычитания, объясняя полученный эффект с точки зрения кристаллографического соответствия решеток β -NiAl, α -Al₂O₃ и шпинели NiAl₂O₄. Наилучшей жа-

ТАБЛИЦА 2. Растворимость легирующих элементов в моноалюминиде никеля в ат.% [41].

Группа	Металл	Растворимость
IA	Li, Na, K, Rb, Cs	Практически не смешиваются
IIA	Mg, Ca, Sr, Ba	Практически не смешиваются
IIA	Be	Растворяется до 3% (замещает никель)
IIIA	Sc, Y, La, PЗМ	Практически не растворяются
IVA	Ti, Zr, Hf	Растворяется 7,8% Ti (Ti замещает алюминий), Zr — 1,3%, Hf — 1,3% при 1100°C
VA	V, Nb, Ta	V растворяется 25% при 800°C, Nb — 1,7% при 1100°C, Ta от 1 до 3,3% при 1000°C
VIA	Cr, Mo, W	Cr растворяется 13,5% при 750°C, 13% при 1100°C; Mo — 0,1% при 1100°C, 1% при 1200°C
VIIA	Mn, Re	Mn замещает Ni, образует твердые растворы, Re — 3–4%
VIIIA	Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir	Fe, Ni, Re образует непрерывные твердые растворы между изоморфными моноалюминидами; Pd растворяется до 10%, Pt — 17%
IB	Cu, Ag, Au	Cu замещает Ni; Ag, Au практически не растворимы
IIIB	Zn	Растворимость значительная, замещает Al или Ni
IIIB	Ga, In,	Замещают алюминий, образуют твердые растворы
IVB	Si, Sn	Замещают алюминий, образуют твердые растворы
VB	P, Sb	Растворимость на примесном уровне
VIB	Se, Te	Растворимость на примесном уровне

ростойкостью среди β -сплавов с 45,5–60 ат.% никеля обладает сплав с 58 ат.% никеля.

Малые добавки хрома и молибдена (0,5–1,5 ат.%) значительно снижают жаростойкость стехиометрической β -фазы [42], но если при легировании хромом окисление подчиняется параболическому закону, то при легировании молибденом на определенном этапе, когда в окисной пленке появляется легкоплавкий окисел MoO_3 , параболическое окисление сменяется на линейное — до полного разрушения образца.

Жаростойкость β -NiAl понижают и другие легирующие элементы: титан, тантал [32], вольфрам, ванадий [3]. Отрицательное влияние молибдена, вольфрама, ванадия объясняется тем, что из-за малой растворимости в β -NiAl эти элементы образуют собст-

венные нежаростойкие фазы (α -Mo, α -W, α -V), и окисление развивается в первую очередь по этим выделениям. Отмечается благоприятное воздействие кремния на жаростойкость β -NiAl с низким содержанием алюминия [3]. Прочность и жаропрочность моноалюминид никеля можно увеличить за счет снижения концентрации алюминия до 12–20 масс.%, а потерю жаростойкости при этом компенсировать дополнительным легированием, в частности, хромом [2]. Фаза γ' -Ni₃Al по жаростойкости является промежуточной между β -фазой и γ -твердым раствором алюминия в никеле.

Нелегированный алюминид никеля не обладает достаточной стойкостью к высокотемпературной коррозии (ВТК) [26]. Так, нанесение на поверхность β -NiAl сульфата натрия в количестве 5 мг/см² ускоряет окисление при 1000°C в 3–4 раза, при этом β -твердый раствор замещения, богатый алюминием, более стоек к воздействию ВТК, чем обедненный по алюминию и, особенно, чем γ' -фаза Ni₃Al. Значительно повышает стойкость алюминид никеля к ВТК легирование хромом, в то же время присутствие тугоплавких легирующих элементов (молибдена и вольфрама) приводит к катастрофическому разрушению [3].

2.2. Диффузия в β -фазе

Высокотемпературные свойства фазы β -NiAl во многом определяются характеристиками диффузии в её соединениях. Диффузия в системе Ni–Al изучалась, в основном, методом диффузионных пар [43–46]. Было отмечено, что для этой системы характерна значительная разница диффузионной подвижности никеля и алюминия в различных фазах [44, 45]. Показано, что распределение элементов Cr, Fe, Co между фазами в системе Ni–Al происходит по схеме $\gamma > \gamma' > \beta$, элементов Ti, V, Nb, Ta, Mo, W по схеме $\gamma' > \gamma > \beta$, Si — $\gamma' > \beta > \gamma$, Mn — $\beta > \gamma > \gamma'$ [43].

Существование двух видов твердых растворов в β -NiAl и наличие атомного упорядочения отражаются на изменении эффективного коэффициента диффузии (\check{D}): в пределах области гомогенности величина \check{D} изменяется на несколько порядков с минимумом при 48,0–49,3 ат.% алюминия [47]. При этом отношение парциальных коэффициентов диффузии никеля и алюминия $\check{D}_{Ni}/\check{D}_{Al}$ уменьшается от 3–3,5 в богатом никелем β -твердом растворе замещения до 0,1 и менее в богатом алюминием β -твердом растворе вычитания. Исследуя зависимость \check{D} в β -NiAl от давления, авторы работы [48] показали, что интенсивное возрастание \check{D} при отклонении от стехиометрии происходит за счет увеличения концентрации структурных вакансий. В фазе γ' -Ni₃Al величина \check{D} значительно меньше, чем в β -NiAl и γ -твердом растворе. Поэтому при температурах меньше 1000°C γ' -фаза растет, в основном за

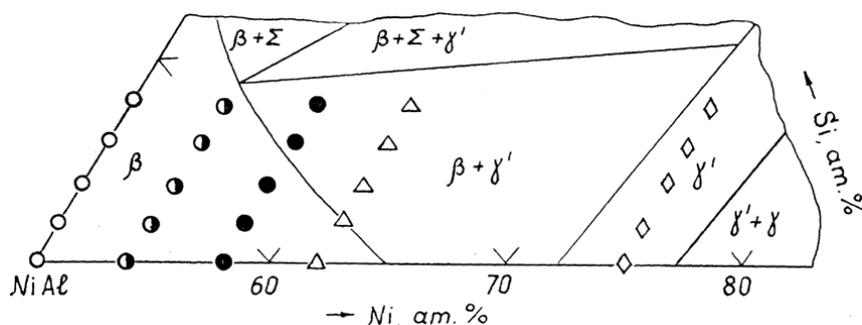


Рис. 5. Часть изотермического сечения диаграммы состояния Ni–NiAl–NiSi при 1100°C [49] с нанесенными составами исследованных сплавов Ni–Al–Si.

счет межкристаллитной диффузии.

Для исследования влияния кремния на параметры диффузии β -фазы NiAl и γ' -фазы Ni₃Al были исследованы сплавы, легированные различным содержанием кремния Ni_xAl_{100-x-y}Si_y ($x = 50, 54, 58, 62, 75, y = 0, 2, 4, 6, 8$ ат.%) [39]. На рисунке 5 составы этих сплавов нанесены на изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ni–NiAl–NiSi [49].

Введение кремния сужает область β -твердого раствора. В двойных сплавах Ni–Al область β -фазы простирается при комнатной температуре до 63,2 ат.%. Если тройные сплавы Ni–Al–Si с 50 и 54 ат.% Ni после закалки от 1100°C однофазны, то в структуре сплавов с 58 ат.% Ni и 8% Si, с 62 ат.% Ni и 4–8% Si присутствуют выделения по границам зерен и в зернах β -твердого раствора. Рентгеноструктурный анализ свидетельствует, что это фаза на основе Ni₃Al. После медленного охлаждения выделения этой фазы наблюдаются и в сплавах с 54 ат.% Ni и 8 ат.% Si, с 58 ат.% Ni и 6–8 ат.% Si (в сплавах с 62 ат.% Ni уменьшение скорости охлаждения не изменяет фазовый состав). В сплавах с 75 ат.% Ni введение кремния не влияет на фазовый состав — все сплавы представляют собой γ' -твердые растворы на основе Ni₃Al.

Замена атомов алюминия атомами кремния в решетке β -фазы (гольдшмидтовские радиусы соответственно 1,40 Å и 1,31 Å [12]) уменьшает ее период. Аналогичная зависимость характерна и для γ' -сплавов (гольдшмидтовские радиусы атомов алюминия и кремния 1,43 Å и 1,34 Å). При увеличении содержания никеля в двойных β -сплавах микротвердость сначала возрастает от 4100 МПа для сплава Ni₅₀Al₅₀ до 6700 МПа для сплава Ni₅₈Al₄₂, а затем несколько уменьшается до 5800 МПа у сплава Ni₆₂Al₃₈. Легирование кремнием повышает микротвердость всех двойных сплавов, например, до 6100 МПа для сплава Ni₅₀Al₄₂Si₈ и 7000 МПа

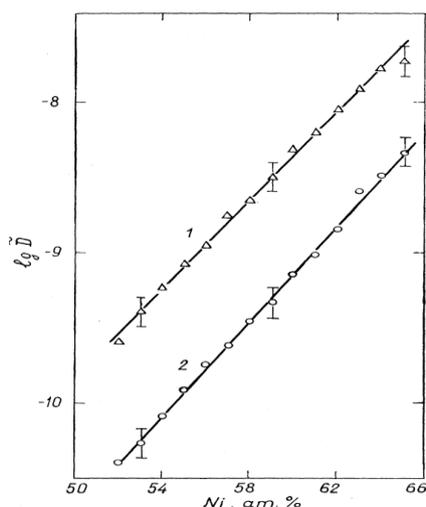


Рис. 6. Концентрационные зависимости \tilde{D} в β -сплавах Ni-Al с добавкой (1) и без добавки (2) кремния.

для $Ni_{54}Al_{40}Si_6$. Отклонение от стехиометрии приводит не только к повышению плотности точечных дефектов (атомов никеля в подрешетке алюминия), но и к уменьшению числа связей Ni-Al, то есть к уменьшению локализации межатомной связи в решетке твердого раствора. Сплавы на основе Ni_3Al обладают меньшей микротвердостью, чем β -сплавы.

Металлографический анализ поперечных шлифов пар после сварки и микрорентгеноспектральный анализ обнаруживает, что диффузионная зона пар никель- β -сплав Ni-Al состоит из твердого раствора алюминия в никеле, фазы Ni_3Al и β -твердого раствора на основе NiAl. С повышением исходного содержания никеля в β -фазе (с увеличением отклонения ее состава от эквиатомного) ширина диффузионной зоны возрастает, причем мартенситная зона занимает лишь наиболее обогащенную никелем часть диффузионной зоны. Введение кремния до 6 ат.% не изменяет характера распределения алюминия и никеля, но значительно увеличивает ширину диффузионной зоны. Кремний проявляет себя как аналог алюминия: пограничная концентрация алюминия в β -фазе уменьшается на величину пограничной концентрации кремния.

В β -сплавах Ni-Al скорость диффузии значительно возрастает при отклонении от стехиометрии в сторону обогащения никелем.

Об этом свидетельствует не только протяженность диффузионных зон, но и зависимость эффективного коэффициента диффузии от содержания никеля в β -фазе (рис. 6). Введение 6 ат.% Si при одинаковом содержании никеля увеличивает \tilde{D} в 4-6 раз (рис. 6). Частичная

замена алюминия кремнием вносит дополнительное разупорядочение в β -сплавах Ni–Al, что, вероятно, и ускоряет диффузионные процессы. Подобные результаты для диффузии изотопа Co в сплавах Ni–Al приведены в работе [50]. В связи с этим представляется ошибочным определение численных значений D для β -фазы Ni–Al без учета концентрационной зависимости этой величины.

3. МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ Ni–Al

Мартенситное превращение является одним из наиболее распространенных фазовых превращений в твердых телах. Мартенситное превращение в системе Ni–Al во многом подобно превращениям бездиффузионного типа в сплавах благородных металлов. Однако образование мартенсита происходит только в пересыщенных никелем твердых растворах β -фазы, на 10–15 ат.% никеля отличающихся от стехиометрического состава моноалюминида никеля NiAl. Тогда как изоструктурные фазы в сплавах Au–Cd, Ag–Cd, Cu–Zn и др., для которых присущи металлическая связь в решетке и близкие размеры атомов компонентов, претерпевают мартенситное превращение при стехиометрическом или близком к нему составах.

Для системы Ni–Al характерна высокая устойчивость ОЦК-структуры с упорядоченной решеткой типа $B2$ (CsCl), которая сохраняется при охлаждении в широком концентрационном интервале от 43 до 61 ат.% никеля. В двойных Ni–Al сплавах, содержащих 61,5 ат.% Ni и более (или более 63,2 ат.% никеля для 20°C [51, 52]), $B2$ -решетка β -фазы теряет свою устойчивость и при закалке от высокой температуры претерпевает бездиффузионное мартенситное превращение упорядоченной ($B2$) фазы в тетрагональный мартенсит $L1_0$ [16–19 и др.]. В сплавах с 64 ат.% никеля и более мартенсит получается и после медленного охлаждения наряду с распадом с образованием частиц γ' -Ni₃Al. [51, 18].

Образование тетрагональной структуры при закалке β -сплавов на основе NiAl было обнаружено рентгеноструктурным методом Гусевой и Макаровым еще в 1951 г. [16]. На основании рентгеноструктурного анализа Розеном и Гебелем [14] кристаллическая решетка NiAl мартенсита была описана в 1968 г. как упорядоченная ГЦТ-типа $L1_0$ со степенью тетрагональности $c/a = 0,86$. Пластинчатая игольчатая структура мартенсита была выявлена металлографическим методом Боллом при быстром охлаждении от высоких температур [17]. Но наиболее полно мартенситное превращение было исследовано в 70-ые гг. В. С. Литвиновым с сотрудниками [18, 53–55, 37, 38, 40] и К. Энами с сотрудниками [56, 57]. Фазовые и структурные превращения исследовались методами электронной микроскопии, резистометрии, рентгенографии в широком интервале температур и составов никель-алюминиевых сплавов.

Обратимость мартенситного превращения в системе Ni–Al, то есть бездиффузионное сдвиговое превращение $L1_0$ -мартенсита в $B2$ -аустенит, впервые была установлена Литвиновым, Зелениным и Шклярсом [18, 53] и подтверждена Ау и Вейсманом [51]. Было замечено, что такой обратимости нет у мартенсита, содержащего 65 ат. % никеля и более, хотя причины этого объяснены не были [54]. Затем было установлено, что в сплавах, содержащих до 64 ат. % Ni включительно, мартенситное превращение протекает в области низких (до 200°C) температур с очень малым увеличением объема, обратимо, имеет малый (порядка 10°C) гистерезис и небольшую скорость превращения, то есть является термоупругим. В сплавах с большим, чем 64 ат. % Ni, содержанием никеля, мартенситное превращение при нагреве осложняется диффузионными процессами, связанными с доупорядочением антиструктурных атомов никеля в подрешетке алюминия с появлением сверхструктур Ni_2Al и Ni_5Al_3 более высокого ранга [52, 20, 58–60].

Австралийскими учеными на быстрозакаленных из расплава (БЗР) (скорость $V_{\text{охл}} \sim 10^5$ К/с) сплавах Ni–35 ат. % Al и Ni–34 ат. % Al было показано, что при нагреве в калориметре со скоростью $V = 10$ К/с вместо эндотермической реакции сдвигового превращения $L1_0 \rightarrow B2$ в интервале температур 250–300°C фиксируется экзотермический пик, указывающий на диффузионный распад пересыщенного никелем мартенсита [61]. При последующем охлаждении прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow L1_0$ не фиксируется, то есть пропадает обратимость термоупругого мартенсита. Эти же авторы показали, что предварительный кратковременный отжиг высоконикелевых БЗР сплавов, в частности, пятиминутная выдержка при 550°C, стабилизирует обратимость мартенситного превращения. Позднее они определили, что в первом случае уже в процессе нагрева в $L1_0$ -мартенсите выделяются когерентные наночастицы фазы Ni_5Al_3 (~ 5 нм), а во втором — более крупные (~ 55 нм) частицы этой же фазы, но в $B2$ -аустените [62]. Был сделан вывод, что именно распад сильно пересыщенного мартенсита с выделением наночастиц фазы Ni_5Al_3 на двойниковых границах и, как следствие, потеря подвижности этих границ и являются причиной потери обратимости мартенситного превращения. С другой стороны, инициирование начала распада пересыщенного $B2$ -аустенита снижает стремление $L1_0$ -мартенсита к распаду, что в известной степени содействует стабилизации обратимости мартенситного превращения. Конкретная причина положительного влияния «ограниченного» распада пересыщенного никелем $B2$ -аустенита в сплавах Ni–Al до конца не выяснена, но многие исследователи [63, 64] придерживаются гипотезы о решающей роли повышенной концентрации закалочных вакансий в решетке мартенсита, образующихся при быстрой закалке от высокой температуры и, тем более, при сверхбыстрой закалке из

(7R) [69, 70]. Любые, даже небольшие изменения в составе β -твердого раствора при отжиге отражаются на структуре сплава после охлаждения. Так, при небольшом снижении исходного пересыщения (например, при выделении избыточного никеля в виде богатых никелем фаз — Ni_2Al , Ni_3Al) обычный $L1_0$ -мартенсит постепенно замещается длинопериодным 14M-мартенситом. В сплавах Ni–Al с 61–66 ат. % никеля устанавливается последовательность структурных и фазовых изменений $B2 \rightarrow 7R$ мартенсит $\rightarrow 3R$ мартенсит [65]. Мартенситные кристаллы формируются в пакеты из пластин двойникового типа при $B2 \rightarrow 7R$, отвечающих различным кристаллографическим вариантам, дальнейшее охлаждение приводит к образованию на месте промежуточного 7R мартенсита пакетов пластинчатых 3R-кристаллов, упорядоченных по типу $L1_0$.

Температура мартенситного перехода пропорциональна степени пересыщения $B2$ -решетки переходным элементом. Так, у сплавов на основе моноалюминидов никеля при увеличении концентрации никеля в β -твердом растворе от 61 до 69 ат. % температура термоупругого МП повышается от криогенной -180°C до 900°C [51, 52]. Исследование легирования β -сплавов Ni–Al третьим элементом показало, что частичная замена никеля хромом [40], кремнием [40, 39] и, в меньшей степени, железом [71] понижает температуру M_n и стабилизирует β -фазу. Кобальт, напротив, повышает M_n [72], кроме того заметно уменьшает тетрагональность решетки мартенсита и объемный эффект превращения [71, 37]. Кремний является стабилизатором β -фазы по отношению к мартенситному превращению, причем более сильным, чем алюминий. В более поздней работе [72] при исследовании слаболегированных однофазных β -сплавов на основе $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ даны и количественные оценки. Так, изменение температуры мартенситного превращения ΔM_s ($^\circ\text{C}/\text{ат. \% л.э.}$) составляет для хрома -91 , для кобальта $+56$, для кремния -174 . Анализ литературных данных относительно критических температур M_n и M_k фазового превращения $B2 \rightarrow L1_0$ или $B2 \rightarrow 14M$ указывает на большие несоответствия (120°) в измеренных температурах M_n (рис. 8) [52]. Эти несоответствия возникают, прежде всего, из-за различий в методах измерения и неопределенности состава сплава. Довольно крутая зависимость температуры M_n от состава сплава усиливает ошибку измерения.

Рентгенографические исследования показывают [69], что увеличение содержания никеля с 63,8 до 64,8 ат. % в Ni–Al сплавах изменяет параметр решетки мартенсита от 0,3793 до 0,3776 нм и его тетрагональность c/a от 0,854 до 0,864. Для сплава с 65 ат. % никеля параметр решетки мартенсита равен 0,376 нм, $c/a = 0,853$ [18]. Чем меньше тетрагональность мартенсита в Ni–Al–Co сплавах, тем при более высокой температуре он превращается в β -фазу [71].

Мартенситное превращение сопровождается заметным положительным объемным эффектом. В работах [18, 53] впервые было по-

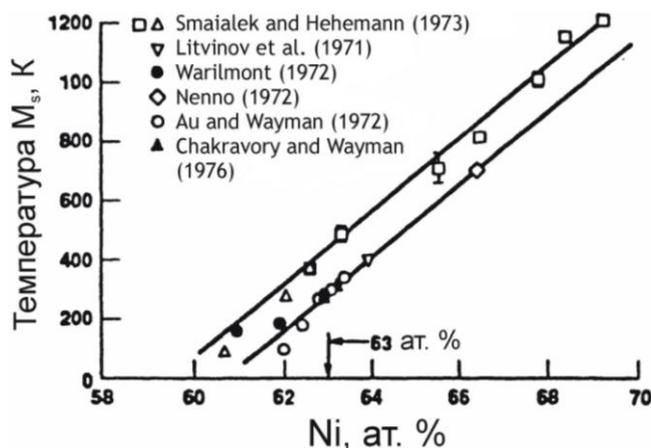


Рис. 8. Зависимость температуры M_n (M_s) от состава моноалюминида никеля на основе литературных данных [52].

казано, что мартенситное превращение $B2 \rightarrow L1_0$ протекает с увеличением объема, а так как M_n обычно находится ниже температуры хрупко-вязкого перехода в β -фазе, то это превращение приводит к растрескиванию сплавов при резких теплосменах. Мартенсит был обнаружен в алитированном слое жаропрочного никелевого сплава ЖС6К после выдержки 1100°C , 200 ч и охлаждения на воздухе [54], и сделано предположение, что объемные изменения, сопровождающие $B2 \leftrightarrow L1_0$ переходы в интервале температур хрупкого состояния β -фазы, должны приводить к разрушению защитной окисной пленки. Поэтому стремятся за счет легирования понизить температуру мартенситного превращения ниже комнатной, или, по крайней мере, снизить объемный эффект (ΔV) этого превращения для β -составляющей жаростойких композиций.

Из-за природной хрупкости интерметаллидов среди механических свойств мартенсита приводится только микротвердость, которая для сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ составляет 4150 МПа [18], для мартенсита сплава $\text{Ni}_{38}\text{Co}_{34}\text{Al}_{28}$ (после отжига при 1200°C , 5 ч и закалки в воде) 5000 ± 100 МПа [73].

3.1. Структурные особенности мартенситного превращения в β -фазе разной степени пересыщения никелем, кобальтом, хромом

Структура $L1_0$ -мартенсита однофазного β -сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ приведена на рис. 9. Иглы никель-алюминиевого мартенсита $L1_0$ состоят из тонких пластинок, находящихся по отношению друг к другу в двойниковой ориентации. Релаксация упругих напряжений в мар-

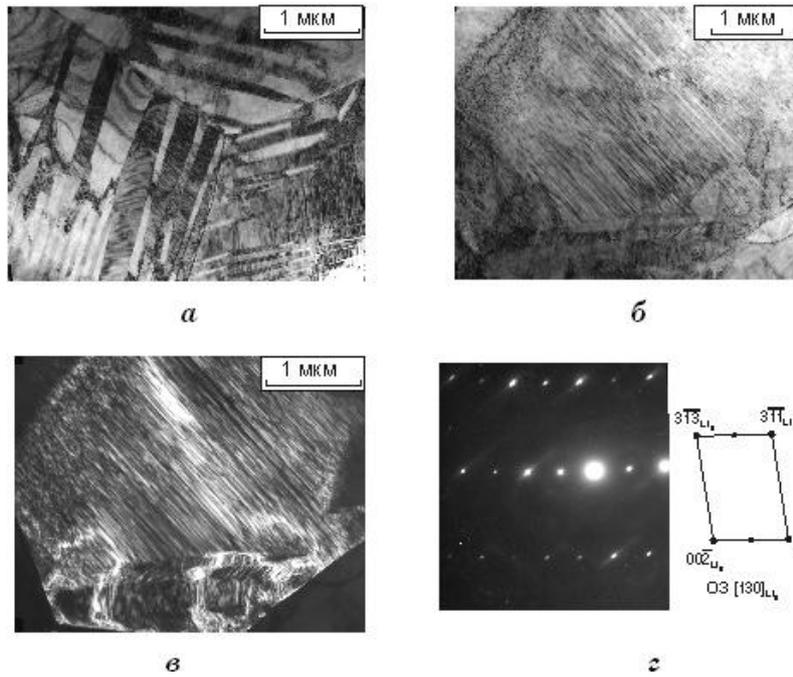


Рис. 9. $L1_0$ -мартенсит в быстрозакаленном из расплава сплаве $Ni_{64}Al_{36}$: $a, б$ — светлопольное изображение (СП); $в$ — темнопольное изображение (ТП) в рефлексе $(00\bar{1})_{L1_0}$; $г$ — микродифракция (МД) с участка ($б$) и схема ее расшифровки.

тенсите за счет двойникования происходит легко и одновременно с мартенситным превращением. Следует отметить, что в отличие от авторов работ [74, 75], обнаруживших в Ni–Al-мартенсите двойникование с плоскостью двойникования $\{101\}_{L1_0}$, мы такой системы двойникования не обнаружили, в наших наблюдениях всегда присутствовала плоскость двойникования $\{111\}_{L1_0}$ [76, 77, 7].

Структура мартенсита подробно изучалась нами в эвтектических β/γ -сплавах Ni–(0–30)Co–(3–40)Cr–Al (масс.%) [77]. По сравнению с однофазными β -сплавами Ni–Al или Ni–Co–Al, в закаленном эвтектическом β/γ -сплаве Ni–17Cr–10,23Al мартенсит очень дисперсный, что определяется малыми размерами участков β -компоненты. При электронно-микроскопическом исследовании «мартенсит закалки» (полученный после охлаждения в воде от 1150°C) представляет собой пакеты внутренне микродвойникованных пластин, одинаково ориентированы с каждой второй пластиной в пакете (рис. 10, $в$). Толщина каждой пластины не превышает 0,5 мкм, а протяженность ограничивается размерами частиц β -фазы эвтектики. Ограниченная растворимость хрома в β -фазе Ni–Cr–Al сплавов

приводит к тому, что в процессе охлаждения от температуры гомогенизации этот элемент стремится выделиться из решетки β -фазы. Такое стремление имеет место в эвтектике Ni-Cr-Al даже при быстрой ($V_{\text{охл}} \sim 10^2$ К/с) закалке в воде и проявляется концентрационной микронеоднородностью β -твердого раствора. Так, при повороте гониометра, когда удается погасить полосчатый контраст от микродвойников мартенсита, часто высвечивается дифракционный контраст типа «перец-соль», указывающий на эту микронеоднородность по составу (рис. 10, а). На темнопольном изображении этого же участка, снятого в сверхструктурном рефлексе $(110)_{L1_0}$, высвечивается обычный тонкодвойникованный $L1_0$ -мартенсит. Склонность хрома к уходу из β -твердого раствора настолько сильна, что иногда даже в закаленном в воду эвтектическом сплаве фиксируются ультрадисперсные частицы α -Cr (рис. 10, д), обуславливающие появление на микроэлектронogramмах отражений $(110)_\alpha$, $(200)_\alpha$ и др. в виде слабых размытых отрезков дуг.

При охлаждении на воздухе ($V_{\text{охл}} \sim 10$ К/с), когда из-за перерас-

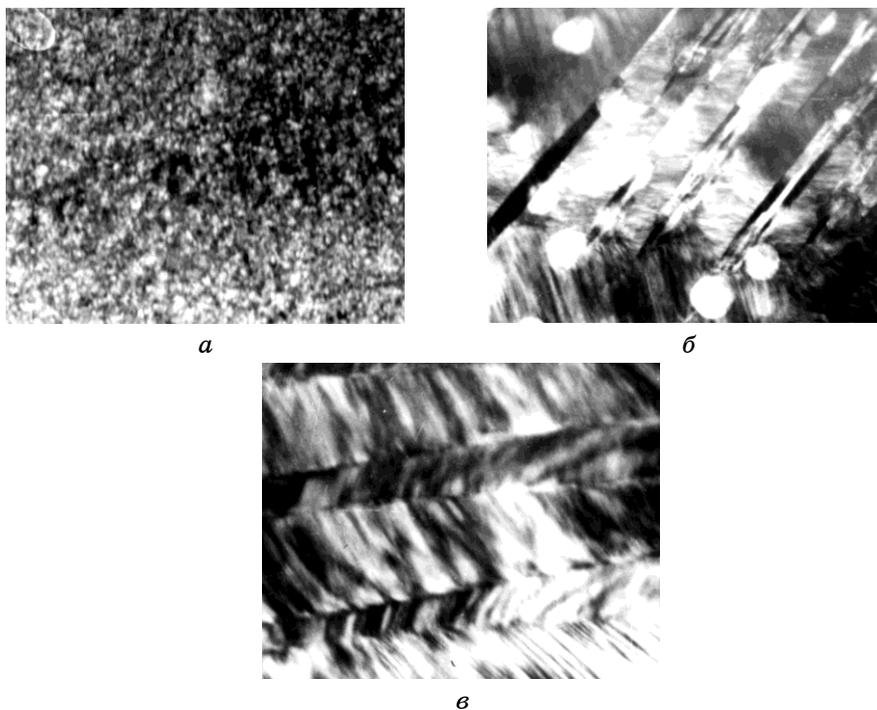


Рис. 10. Структура «мартенсита закалки» (а, в) и «мартенсита охлаждения» (б) в сплаве Ni-17Cr-10,23Al после закалки от 1150°C, 1ч., охлаждение в воде (а, в) и на воздухе (б), в — ТП пакета $L1_0$ -мартенсита в рефлексе $(1\bar{1}\bar{1})_{L1_0}$ (ось зоны $[14\bar{3}]_{L1_0}$).

пределения элементов состав эвтектической β -фазы успевает несколько измениться, β -фаза в эвтектическом сплаве Ni-17Cr-10,23Al превращается в мартенсит не полностью. «Мартенсит охлаждения» морфологически заметно отличается от «мартенсита закалки»: микродвойники не такие прямолинейные, нет протяженных мартенситных пластин, внутри одного β -кристалла часто наблюдается сложная смесь микродвойникованных мартенситных участков нескольких ориентировок без видимых границ, как между этими участками, так и между полями мартенсита и остаточной β -фазой (рис. 10, б).

На электронограммах, снятых с двухфазного участка (β +мартенсит), точечные рефлексы β -фазы легко отличаются от рефлексов тонкодвойникованного мартенсита, и обычно фиксируется ориентационное соотношение Курдюмова-Закса: $\{011\}_{\beta} \parallel \{111\}_m$.

Дальнейшее уменьшение скорости охлаждения до $\sim 0,1$ К/с (охлаждение с печью от 1150°C) приводит к тому, что из пересыщенного β -твердого раствора успевают выделиться избыточные атомы переходных металлов, и в результате мартенситная точка настолько сильно снижается, что мартенсита в структуре эвтектического сплава уже не наблюдается.

В сплавах Ni-Co-17Cr-Al, содержащих 17 масс.% Cr и (6, 9, 12) масс.% Co, β -фаза при закалке в воде от температуры 1150°C полностью претерпевает мартенситное превращение $B2 \rightarrow L1_0$. При этом образуется $L1_0$ -мартенсит, представляющий собой внутренне микродвойникованные плоскопараллельные пластины, объединенные в пакеты (рис. 11).

Из-за высокой дисперсности эвтектической структуры обычно в пределах одной β -частицы при $B2 \rightarrow L1_0$ -превращении возникает один пакет попарно двойникованных пластин (рис. 11, а, б), хотя в некоторых случаях возникают и более сложные ансамбли пакетированной мартенситной структуры.

Плоскостями двойникования, как и плоскостями габитуса, у образующегося $L1_0$ -мартенсита в исследуемых эвтектиках нами зафиксированы плоскости типа $\{111\}_{L1_0}$, соответствующие плоскостям $\{110\}_{B2}$ исходной матричной фазы. Данное обстоятельство хорошо согласуется с традиционной трактовкой $B2 \rightarrow L1_0(3R)$ -превращения [69], заключающейся в том, что в кубическом кристалле существует четыре эквивалентных кристаллографических направления типа $\langle 111 \rangle_{B2}$, вдоль одного из которых в процессе ромбоэдрической дисторсии происходит однородное расширение при некотором сжатии в перпендикулярной плоскости $\{111\}_{B2}$. Считается, что именно поэтому при $B2 \rightarrow L1_0(3R)$ -переходе могут образовываться в одном пакете мартенситные кристаллы четырех вариантов, попарно находящихся в двойниковой ориентации с плоскостью двойникования типа $\{101\}_{B2}$ (или $\{111\}_{L1_0}$) и двумя ви-

дами габитуса: $\{110\}_{B2}$ и $\{100\}_{B2}$. Такое «саморегулирование» архитектуры мартенситного пакета обеспечивается термодинамическими требованиями минимизации упругой энергии, появление которой неизбежно при кооперативной сдвиговой перестройке, особенно в случаях термоупругого мартенситного перехода, ярким примером которого является и $B2 \leftrightarrow L1_0$ -переход в сплавах Ni–Al [78].

Типичная микроэлектронограмма $L1_0$ -мартенсита и схема ее расшифровки с четырьмя вариантами ориентировки представлена на рис. 11, в. Рефлексов от матричной $B2$ -фазы нет, т.к. она на 100% превратилась в $L1_0$ -мартенсит. Но если принять, что центр «расчетверения» в каждой группе крестообразно расходящихся рефлексов тяжей $L1_0$ -мартенсита (яркий пример влияния формы двойников — ультратонких пластинок) соответствует положению $B2$ -рефлексов, то можно заметить слабый «разворот» (на $3-4^\circ$) $L1_0$ -решеток по отношению к материнской $B2$ -решетке.

Обращает на себя внимание присутствие сверхструктурных

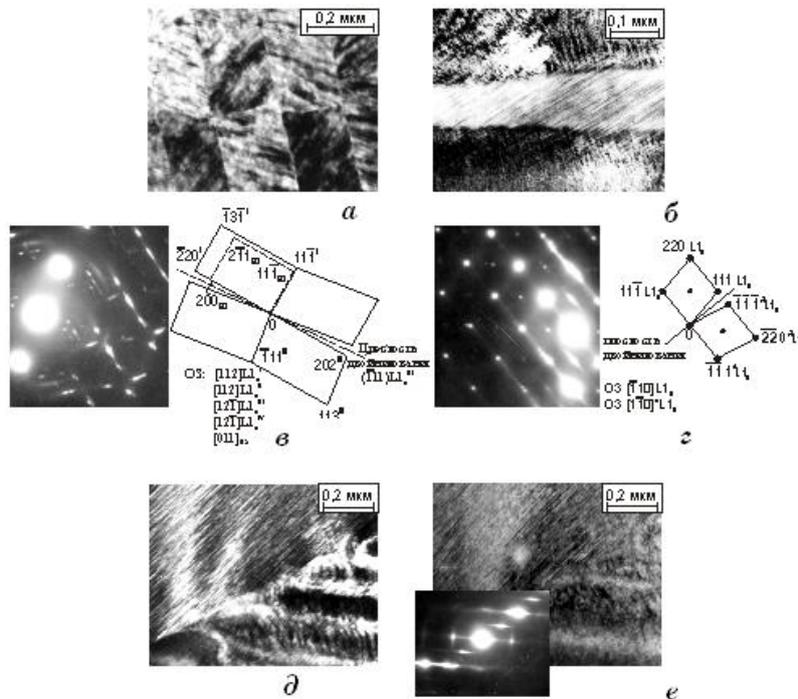


Рис. 11. Структура «мартенсита закалки» в сплавах Ni–6Co–17Cr–10,11Al (а, б) и Ni–9Co–17Cr–10,05Al (д, е) после закалки в воде от 1150°C , выдержка 1 ч.: а, в — ось зоны $[112]_{1,2L1_0}$ и $[12\bar{1}]_{3,4L1_0}$; б, г — ось зоны $[\bar{1}10]_{L1_0}$ и $[110]_{двL1_0}$, д — ТП в рефлексе $(110)_{L1_0}$ (ось зоны $[110]_{1,2L1_0}$).

рефлексов не только $(110)_{L1_0}$, разрешенных для $L1_0$ -мартенсита обычного типа [56], но и сверхструктурных рефлексов типа $(101)_{L1_0}$, разрешенных только для модифицированного $L1_0$ -мартенсита [14].

Часто при исследовании структуры наблюдаются мартенситные пакеты с весьма оригинальным дифракционным контрастом: пластинки с четко очерченным тонкополосчатым контрастом перемежаются пластинками со сложным «мохнато-ковровым» контрастом (рис. 11, б). Иногда по соседству с обычным пакетным мартенситом встречаются участки тонкодвойникованного мартенсита, неразделенного на пластины (рис. 11, д, е). «Рассемерение» (не всегда четкое) на микроэлектроннограммах рефлексов $L1_0$ -фазы вдоль направления типа $\{111\}_{L1_0}$ указывает (рис. 11, е) на появление в структуре длиннопериодного $14M$ -мартенсита [67]. Этот вид мартенсита не характерен для закаленных от высокой температуры β/γ -эвтектик Ni–Co–17Cr–Al, однако становится преобладающим при повторной закалке после низкотемпературного отжига, например, при 450°C, 2 ч. Появление длиннопериодного мартенсита $14M$ в результате упорядочения $B2 \rightarrow Ni_2Al$ можно наблюдать в сплаве Ni–17Cr–10,23Al (см. рис. 25, а, з) и в сплаве Ni–9Co–17Cr–10,05Al (рис. 27, в), а также на рис. 22, з и 29, в, г. Красивую структуру $L1_0$ -мартенсита можно наблюдать ниже на рис. 22, а и 29, а, б.

В сплаве Ni–15Co–17Cr–Al наряду с «классическим» пакетным мартенситом (рис. 12, а) иногда встречаются (по-видимому, из-за концентрационной ликвационной неоднородности) двухфазные участки $B2 + L1_0$ (рис. 12, б), в которых тонкие пластинки $L1_0$ -мартенсита перемежаются пластинками непревращенной матричной $B2$ -фазы. Дальнейшее увеличение содержания кобальта до 18 масс.% и 21 масс.% сопровождается увеличением относительной доли непревращенной при закалке β -фазы, и, наконец, при 24 масс.% Co мартенситная точка для эвтектической β -фазы становится ниже комнатной. Поэтому в сплаве Ni–24,4Co–17Cr–9,73Al β -фаза полностью сохраняется непревращенной, однако ярко выраженный дифракционный контраст типа «твид» (рис. 12, з) свидетельствует о ее нестабильном, предпереходном состоянии [78].

Неоднозначное влияние на полноту мартенситного $B2 \rightarrow L1_0$ -превращения в эвтектиках Ni–Co–Cr–Al проявляет хром. В бескобальтовой эвтектике присутствие более 10 масс.% хрома в β -фазе не обеспечивает подавления мартенситного превращения. Лишь 20 масс.% хрома, введенного в эвтектику Ni–15Co–Cr–Al, полностью подавляет мартенситное превращение (рис. 12, в). Вместо $L1_0$ -мартенсита в структуре виден лишь четкий «твидовый» контраст, а на микроэлектроннограмме — только $B2$ -отражения с характерными диффузными тяжами. Диффузные тяжи на

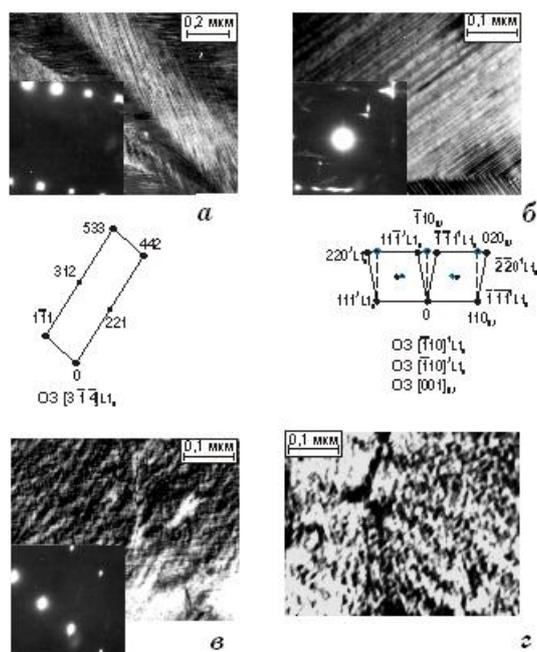


Рис. 12. Структура закаленных эвтектических сплавов (закалка в воде от 1150°C , 1ч.): *a* — Ni-15Co-17Cr-9,92Al (ось зоны $[\bar{3}\bar{1}\bar{4}]_{L1_0}$), *б* — Ni-15Co-17Cr-9,92Al (ось зоны $[\bar{1}\bar{1}0]_{L1_0}^1$, $[\bar{1}\bar{1}0]_{L1_0}^2$, $[001]_{B2}$), *в* — Ni-24,4Co-17Cr-9,43Al (ось зоны $[013]_{B2}$), *г* — Ni-15Co-20Cr-10,23Al.

этой электронограмме (с осью зоны $[013]_{B2}$) совпадают с направлениями $[\bar{4}\bar{3}\bar{1}]_{B2}^*$ и $[\bar{4}\bar{3}\bar{1}]_{B2}^*$, что соответствует следам плоскостей $(11\bar{1})_{B2}^*$ и $(\bar{1}\bar{1}1)_{B2}^*$, а плетения «твида» направлены вдоль $[2\bar{3}\bar{1}]_{B2}$ и $[\bar{5}\bar{3}\bar{1}]_{B2}$, что, в свою очередь, совпадает со следами плоскостей $(2\bar{1}1)$, $(11\bar{2})$ и $(121)_{B2}$.

В эвтектических сплавах с кобальтом Ni-(6–12)Co-17Cr-Al, как в трехкомпонентном сплаве Ni-17Cr-10,23Al, растворимость хрома в β -фазе проявляет сильную температурную зависимость. Поэтому в структуре «мартенсита охлаждения» (который образуется при охлаждении эвтектики на воздухе от высокой температуры) и в кобальтсодержащих сплавах возникают довольно крупные сферические β' -области, обогащенные хромом.

Кроме этого, часть хрома во время такого охлаждения успевает выделиться в виде ультрадисперсных α -частиц. Несмотря на частичный выход из β -твердого раствора хрома — стабилизатора β -фазы, количество «мартенсита охлаждения» с повышением содержания кобальта уменьшается быстрее, чем количество «мартенсита закалки», а в сплавах с 15 масс.% Co и более «мартенсита охлаждения» уже нет [80].

3.2. Легированные мартенситные сплавы на основе β -фазы

На основе систем Ni–Al–легирующий элемент создаются многокомпонентные однофазные β -сплавы или двухфазные ($\beta+\gamma'$) и ($\beta+\gamma$) сплавы. Двухфазные ($\beta+\gamma$) сплавы систем Ni–Co–Al, Ni–Cr–Al и Ni–Co–Cr–Al, содержащие 15–25 масс.% Cr и 8–12 масс.% Al, широко используемые в качестве напыляемых жаростойких покрытий [33], в последнее время все чаще рассматривают и как перспективные конструкционные материалы для работы в условиях агрессивной высокотемпературной газовой среды [79]. Эти сплавы, в отличие от классических никелевых жаропрочных ($\gamma+\gamma'$) сплавов, при относительно высокой удельной жаропрочности не требуют дополнительных защитных покрытий. Среди ($\beta+\gamma$) сплавов особо следует выделить β/γ -эвтектики, естественные композиты, обладающие термически устойчивой природной дисперсностью и обусловленной ею хорошей жаростойкостью [80].

Интерес к мартенситным сплавам никель–алюминий возобновился в конце прошлого века, когда сверхбыстрая закалка из расплава позволила создавать тонкие ленты из мартенситных никель–алюминиевых сплавов с МК структурой и удовлетворительной пластичностью. Мартенситные никель–алюминиевые сплавы рассматриваются как функциональные материалы с высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ). О наличии в сплавах Ni–Al эффекта памяти формы (ЭПФ) впервые сообщили японские ученые [56], но из-за высокой хрупкости эти сплавы в качестве функциональных материалов с ЭПФ развития не получили, несмотря на то, что в сплавах, содержащих свыше 62 ат.% никеля, имеет место термоупругое мартенситное превращение, сопровождающееся характерными признаками сплавов с ЭПФ: высокой обратимостью и полной, небольшим температурным гистерезисом, эффектами памяти формы, сверхупругостью [65].

В последние годы большое внимание исследователи никель–алюминиевых мартенситных сплавов уделяют стабилизации пересыщенного никелем мартенсита по отношению к дисперсионному распаду. Поиск идет в двух направлениях: отработка режимов предварительного стабилизирующего отжига быстрозакаленных сплавов и стабилизация пересыщенного твердого раствора его дополнительным легированием. Для высоконикелевых (65–66 ат.%) сплавов Ni–Al, закаленных на мартенсит, кратковременный отжиг в $B2$ -аустенитной области позволяет восстановить обратимость МП, но частичный распад пересыщенного твердого раствора сопровождается существенным снижением критических температур МП (на 20–50 градусов), а при многократном термоциклировании эти температуры (а значит, и температуры проявления ВТЭПФ) постепенно снижаются (на 5–7 град. за цикл). Более плодотвор-

ным представляется путь целенаправленного легирования никель-алюминиевого мартенсита. В частности, интересные результаты в этом направлении опубликованы японскими и украинскими учеными по легированию рением. Проблемой легирования широким спектром элементов наиболее интенсивно в последние 2–3 года занимаются южнокорейские исследователи [81]. К сожалению, по данным этих авторов, в большинстве случаев стабилизация обратимости МП за счет введения третьего элемента сопровождается резким снижением критических температур МП, что крайне нежелательно для функциональных сплавов с ВТЭПФ.

Выбранный нами путь повышения стабильности ВТЭПФ в сплавах на основе системы никель-алюминий [7, 73], заключающийся в комплексном легировании двумя элементами, одним из которых обязательным является кобальт и в разработке температурно-временных режимов стабилизирующего низкотемпературного отжига, на сегодняшний день наиболее плодотворен.

4. СВЕРХСТРУКТУРЫ ВЫСОКОГО РАНГА В β -СПЛАВАХ Ni–Al

4.1. Упорядочение сверхстехиометрических атомов никеля в $B2$ -решетке β -сплавов Ni–Al

Характерным отличием сплавов системы Ni–Al является высокая энергия упорядочения. В этих условиях естественным было предположение авторов работы [82] об упорядочении избыточных атомов Ni в подрешетке алюминия β -твердых растворов этой системы.

При исследовании мартенситных $B2 \rightarrow L1_0 (2M)$ и $B2 \rightarrow 14M$ превращений в β -сплавах Ni–Al было установлено [52, 58, 59], что при низкотемпературных (до 700°C) отжигах в упорядоченной $B2$ -решетке β -твердого раствора на основе NiAl (или в тетрагональной решетке $L1_0$ -мартенсита, который наследует атомный порядок от матричного β -аустенита) могут развиваться процессы упорядочения избыточных (антиструктурных) атомов никеля в подрешетке алюминия. «Сверхупорядочение», согласно [55], связано с появлением сверхструктур Ni₂Al и Ni₅Al₃ более высокого ранга, чем исходная $B2$ -решетка. Концентрационно-температурная область их образования совпадает с областью мартенситных превращений, поэтому естественно ожидать, что такое сверхупорядочение оказывает влияние не только на характер (кинетику, полноту, кристаллогеометрию) этих превращений, но и на свойства материалов, содержащих β -фазу. В частности, Ni₅Al₃-фаза в два с лишним раза тверже, чем β -твердый раствор на основе интерметаллида NiAl [52], и еще более хрупкая. Поэтому жаростойкие покрытия, основой которых является β -фаза, в результате появления фазы Ni₅Al₃, по видимому, могут охрупчиваться и растрескиваться, особенно в при-

корневых участках турбинных лопаток, работающих десятки и сотни часов при 400–700°C.

Упорядочение по типу Ni_5Al_3 экспериментально впервые было обнаружено В. С. Литвиновым и А. А. Архангельской в 1977 г. [83], К. Энами и С. Ненно [84] в 1978 г. Упорядочение по типу Ni_2Al — А. Ласальмонье [85, 86] и Ф. Рейноуд [87, 88] в 1976 г. Авторы [55] выдвинули гипотезу, согласно которой упорядочение антиструктурных никелевых атомов в богатом никелем β -твердом растворе замещения на основе моноалюминиды NiAl приводит к образованию чисто никелевых рядов вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ (что сопровождается анизотропным изменением сил связи в решетке) и к снижению устойчивости решетки по отношению к мартенситному $B2 \rightarrow L1_0$ -превращению. Другими словами, образование сверхструктур низкой симметрии способствует (и даже может быть одной из основных причин) мартенситному превращению в рассматриваемой системе. Однако, исследования других авторов [20, 52, 58, 59, 69] не подтвердили такого однозначного влияния «сверхупорядочения» в β -фазе Ni-Al и Ni-Co-Al .

Упорядочение антиструктурных атомов никеля по типу Ni_5Al_3 было обнаружено в однофазных сплавах Ni-Al и Ni-Co-Al при электронно-микроскопических исследованиях $L1_0$ -мартенсита по появлению на электронограммах сверхструктурных рефлексов с дробными (кратными $1/2$ и $1/4$) значениями HKL (в индексах $L1_0$ -решетки). Предложенные в [55, 83] (рис. 13, а) и [84] (рис. 13, б) модели элементарных ячеек Ni_5Al_3 -фазы несколько различаются. Как показывают более поздние исследования [20, 52, 69, 58, 59, 90], следует отдать предпочтение модели, предложенной К. Энами [84], что подтверждается подробными рентгеноструктурными исследованиями [52, 69] и

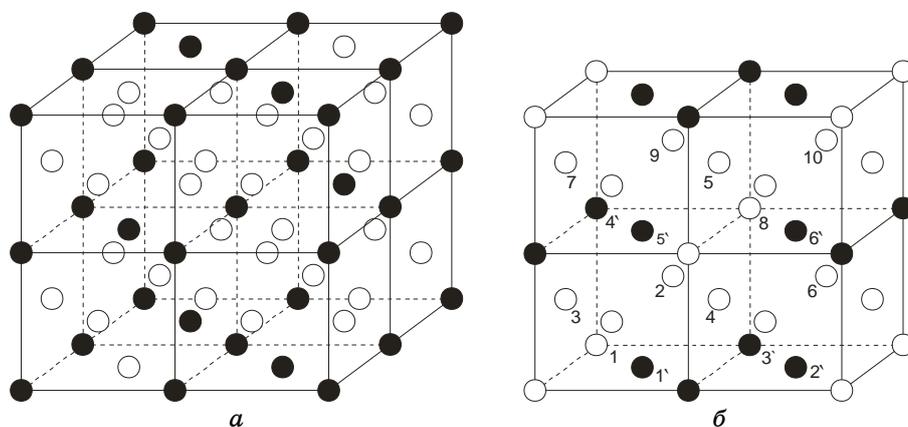


Рис. 13. Элементарная ячейка сверхструктуры Ni_5Al_3 , а — из работы В. С. Литвинова и А. А. Архангельской [83], б — из работы К. Энами и С. Ненно [84].

прямым наблюдением кристаллической решетки Ni_5Al_3 методом электронной микроскопии высокого разрешения [58, 59].

Авторы [69] на основе своих экспериментов и анализа литературных данных предложили два разных механизма упорядочения. «Быстрое» упорядочение $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ происходит по гомогенному механизму («ближняя» диффузия без перестройки мартенситной решетки) в быстрозакаленных образцах при кратковременном низкотемпературном отжиге (200–300°C). «Медленное» упорядочение $B2 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ идет по гетерогенному механизму зарождения и роста («дальняя» диффузия с полной перестройкой решетки и образованием межфазных границ) — в длительно выдержанных при 500–700°C (в β -области) образцах.

Первая оценка положения температурно-концентрационных границ существования сверхструктуры Ni_5Al_3 была сделана в 1984 г. [20]. Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования [88] показали, что фаза Ni_5Al_3 формируется при отжиге ниже 700°C в интервале от 63 до 70 ат.% Ni, то есть интервал существования этой сверхструктуры достаточно широкий, но стехиометрический состав (62,5 ат.%) не попадает в эту область.

Позднее в 1987 г. Кадкикар построил уточненную концентрационно-температурную область существования фазы Ni_5Al_3 (рис. 2, б) [52] (пунктиром показана область существования Ni_5Al_3 предложенная Робертсоном [20], пунктиром с точкой — Кадкикаром [52]). Согласно [52], область существования Ni_5Al_3 немного сужается (показано стрелкой), при этом левый край этой области совпадает со стехиометрией Ni_5Al_3 .

Анализ литературных источников за 1993–1998 гг. [91] показал (табл. 3), что фаза Ni_5Al_3 при отжиге из β -состояния возникает в сплавах с 62,5–65,4 ат.% Ni, а при отжиге из мартенситного состояния — в сплавах с содержанием Ni $\geq 63,4$ ат.% в области температур ~ 320 –420°C.

Современный вариант области существования Ni_5Al_3 дан авторами [58] (рис. 14). Кристаллографические параметры фаз приведены в табл. 4 [52].

Кинетика превращения по механизму «ближней» диффузии $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ исследована в работе [90]. Авторы этой работы отжигали закаленные на $L1_0$ -мартенсит образцы из сплава $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{15}$ в течение разного времени при 200°C и 300°C и измеряли их электросопротивление. Показано, что $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ -превращение необратимо и происходит только в тех сплавах, у которых температура M_s превышает ~ 250 °C. Полнота превращения $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ сильно зависит от температуры и времени отжига: при 200°C превращение полностью происходит за 20 дней, а при 300°C — всего за 16,5 мин. Это говорит о том, что процесс контролируется диффузией («ближней»), согласно терминологии [69].

ТАБЛИЦА 3. Суммарная таблица обзора литературных источников за 1993–1998 годы по Ni_3Al_3 [320].

Год	Авторы	Содерж Ni, ат. %	Процесс приготовления	Гомогенизация	Термообработка	Формирование Ni_3Al_3	Вид исследования
1993	Khadkikar <i>et al.</i>	63,0 63,0		4 ч. при 1250°C 5 ч. при 1050°C	— 12 ч. при 550°C	несколько частично	TEM ¹ + XRD ¹
1994	Yang and Wayman	63,0 63,0 63,0 63,0	дуговая плавка		24 ч. при 400°C 25 сут. при 400°C 365 сут. при 400°C	несколько несколько частично несколько	TEM + SAED ¹
1995	Shrivers <i>et al.</i>	62,5	дуговая плавка	2,5 ч	10 мин. при 550°C 2 ч. при 550°C	частично частично	ТЕМ
1996	Cheng	65,4	спиннингование	2 ч. при 1250°C	От 25°C до 650°C	частично	XRD + SAED
1997	Rotapov <i>et al.</i>	63,8	восстановление	5 ч. при 1200°C	5,5 ч. при 230°C	да	XRD
1997	Lasek <i>et al.</i>	62,0 62,7 63,4 64,1	индукционное плавление	3 ч. при 1250°C	–180°C до 900°C	нет нет да да	Резистометрия
1998	Ootoshi <i>et al.</i>	63,0	дуговая плавка	7 сут при при 1200°C	65 сут. при 600°C 79 сут. при 600°C 49 сут. при 650°C	прослойка прослойка прослойка	ТЕМ + SAED

¹ТЕМ—Transmission Electron Microscopy; SAED—Selected Area Electron Diffraction; XRD—X-Ray Diffraction.

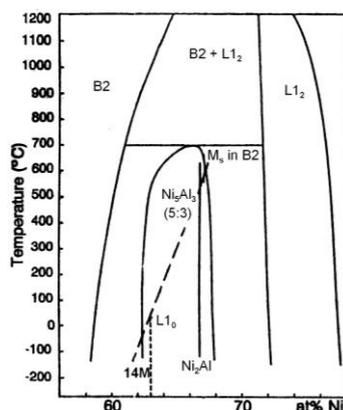


Рис. 14. Современный вид участка диаграммы состояния системы Ni–Al [58].

Кинетика превращения $B2 \rightarrow Ni_5Al_3$ по механизму «дальней» диффузии подробно изучена в работе [52]. Показано, что при 550°C количество Ni_5Al_3 -фазы достигает 20% за 55 часов, 40% — за 220 часов и почти 100% — за 720 часов. Упорядочение $B2 \rightarrow Ni_5Al_3$, как и мартенситное превращение $B2 \rightarrow L1_0$, сопровождается появлением тетрагональности, которая зависит от температуры отжига: $c/a = 0,878$ (550°C), $0,882$ (600°C), $0,889$ (650°C). Видно, что она меньше, чем у обычного $L1_0$ -мартенсита ($c/a \cong 0,854$ [83]). При увеличении содержания никеля степень тетрагональности у Ni_5Al_3 и $L1_0$ -мартенсита уменьшается. Так, в сплаве $Ni_{63,8}Al_{36,2}$ у $L1_0$ $c/a = 0,854$, у Ni_5Al_3 -фазы $c/a = 0,864$ после отжига при 500°C , а в сплаве $Ni_{64,8}Al_{35,2}$ $c/a = 0,864$ и $c/a = 0,902$, соответственно [69].

Упорядочение по типу Ni_5Al_3 сопровождается образованием элементарной ячейки ромбической симметрии (рис. 15). При

ТАБЛИЦА 4. Кристаллографические параметры фаз в сплаве $Ni_{63}-Al_{27}$ [52].

Фаза	Параметр решетки, нм	Структурный тип	Пространственная группа и символ
NiAl	$a = 0,287$	$B2$ (CsCl)	$Pm\bar{3}m$ $cP2$
NiAl-мартенсит	$a = 0,383$ $c = 0,3205$	$L1_0$ (CuAu)	$P4/mmm$ $tP4$
Ni_3Al	$a = 0,3589$	$L1_2$ (Cu_3Au)	$Pm\bar{3}m$ $cP4$
Ni_5Al_3	$a = 0,753$ $b = 0,661$ $c = 0,376$	Pt_5Ag_3 Pt_5Ga_3	$Cmmm$ D_{2h}^{19}
Ni_2Al	$a = 0,407$ $c = 0,499$	CdI_2	$P3m1$ $hP3$

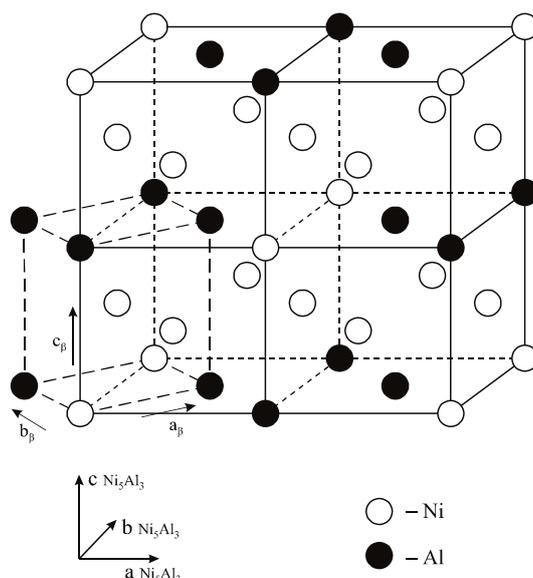


Рис. 15. Схема перехода $B2 \rightarrow Ni_5Al_3$ [58].

этом удлиняется одна сторона $B2$ -куба (c -ось Ni_5Al_3) и равномерно сжимаются оставшиеся две стороны $B2$ -куба (механизм обратной деформации Бейна) [58]. В результате оси a и b новой тетрагональной фазы совпадают с направлениями $[1-10]_{B2}$ и $[110]_{B2}$. Для каждого из трех направлений удлиненной оси « c » существует два способа выбора длинной оси « $a_{5/3}$ ». В итоге, одной ориентировке $B2$ -матрицы может соответствовать 6 вариантов ориентировки выделяющейся сверхструктуры. Это схематично изображено на рис. 16. Для $L1_0$ -мартенсита в $Ni-Al$ двойникование происходит по плоскостям $\{111\}_{L1_0}$ плотнейшей упаковки, берущим начало от плоскостей $\{110\}_{B2}$. Для Ni_5Al_3 ожидаемые плоскости двойникования, таким образом, относятся к семейству $\{212\}_{Ni_5Al_3}$.

Шрайверс с соавторами [58, 59] методом электронной микроскопии высокого разрешения очень подробно изучил начальные стадии зарождения и роста частиц фазы Ni_5Al_3 в β -матрице сплава $Ni_{63}Al_{37}$. Предварительно закаленные от $1200^\circ C$ образцы отжигались при $550^\circ C$ от 10 минут до 1 недели с последующей закалкой в воде. Показано, что фаза Ni_5Al_3 зарождается в β -матрице в виде трехвершинной звезды (в поперечном сечении), достигая размеров 10–30 нм. Каждый «лепесток» состоит из двух двойниково-ориентированных участков — всего 6 ориентировок относительно $B2$ -решетки, причем плоскости сопряжения этих участков очень слабо (не более чем на 3°) отклоняются от плоскостей типа $\{110\}_{B2}$. При увеличении длительности выдержек (от минут к ча-

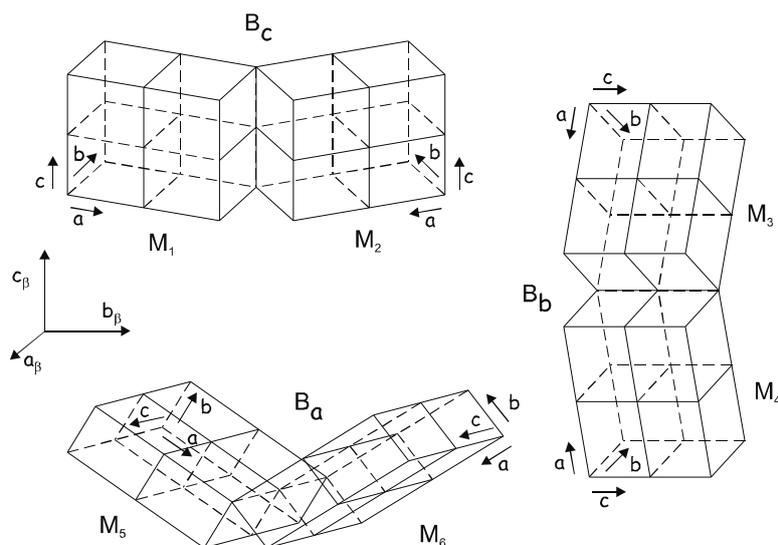


Рис. 16. Шесть возможных ориентировок сверхструктуры Ni_5Al_3 в $B2$ -матрице [58].

сам) нарастание внутренних напряжений приводит к отделению пластинок Ni_5Al_3 от крыльев этой звезды и развитию микродвойникового (или, скорее, к формированию тонкопластинчатой микродоменной структуры в пластине-диске Ni_5Al_3 -частицы), снижающего уровень внутренних напряжений.

На поздней стадии формируются крупные дискообразные Ni_5Al_3 -частицы, внешне очень похожие на мартенситные иглы $L1_0$. Однако, в отличие от $L1_0$ -мартенсита, Ni_5Al_3 -фаза термически стабильна и при термоциклировании в интервале температур от комнатной до 700°C не претерпевает сдвиговых превращений.

Упорядоченная фаза Ni_2Al может образоваться в $B2$ -матрице в той же температурной области, что и Ni_5Al_3 . Упорядочение по типу Ni_2Al было обнаружено независимо друг от друга Ласамонье и Рейноудом в сплавах с 50–63 ат. % Ni при отжиге между 400°C и 500°C [85–88]. Эта сверхструктура метастабильна и при длительном отжиге превращается в сверхструктуру Ni_5Al_3 . Сверхструктура Ni_2Al может быть описана элементарной ячейкой, предложенной Рейноудом (рис. 17). Расположение атомов в такой решетке вызывает появление сверхструктурных рефлексов типа $1/3\{hkl\}_\beta$ и $2/3\{hkl\}_\beta$.

На базе аномалий интенсивностей сверхструктурных пятен Ласамонье предположил также смещение плоскостей (001) ω -типа в этой структуре (не показано на рис. 17) [85, 86]. В то же время предлагается и моноклинная модификация Ni_2Al [66, 92] с более сложной элементарной ячейкой, что не отображено на рис. 17. Фаза

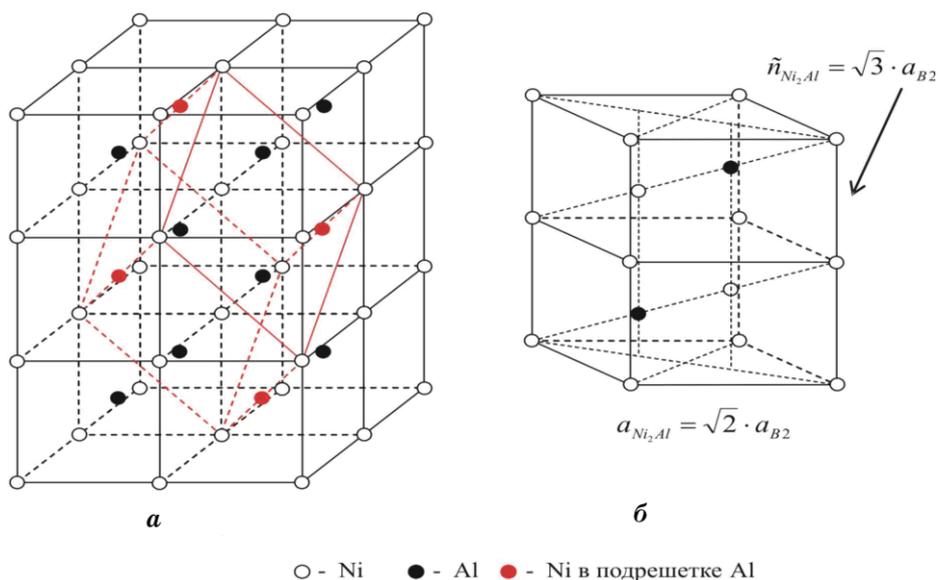


Рис. 17. Элементарная ячейка сверхструктуры Ni_2Al [85], a — в орторомбической решетке, b — в гексагональной решетке.

Ni_2Al обладает узкой гомогенной областью вблизи стехиометрического состава 66,67 ат.% Ni. Темнопольное электронно-микроскопическое исследование показало, что Ni_2Al в сплавах $\text{Ni}_{62-65}\text{Al}_{38-35}$ всегда зарождается гетерогенно в виде небольших глобулярных частиц, когерентных с окружающей $B2$ - или $L1_0$ -матрицей. Образование частиц Ni_2Al обычно сопровождается изменением структуры, включающем усиление твидового контраста, появление смешанной ($L1_0 + 14M$)-мартенситной морфологии, либо стабилизацию β -фазы [52].

Механизм превращения $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$ (точнее, $L1_0 \rightarrow B2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$) предложили авторы [69]. В инкубационном периоде (отжиг при температуре чуть выше M_s — при 200–300°C) после обратного $L1_0 \rightarrow B2$ -мартенситного превращения появляется и развивается концентрационная модуляция $B2$ -твердого раствора по никелю, и в обедненных никелем зонах при последующем охлаждении вместо $L1_0$ -мартенсита образуется длиннопериодный $14M$ -мартенсит. Эта инкубационная стадия может продолжаться неделю, напоминая кинетику спинодального распада. Для дальнейшего распада требуются большая выдержка и более высокая температура (400–500°C), необходимые для диффузии на большие расстояния. В обедненных по никелю областях стабилизируется $B2$ -фаза, в то время как в обогащенных появляется Ni_2Al . Дальнейший отжиг приводит к превращению двухфазного ($B2 + A_2B$)-состояния в более стабильную

($B2 + A_5B_3$)-структуру. Концентрационное микрорасслоение (предвестник фазы Ni_2Al) затрудняет образование Ni_5Al_3 , поэтому, как считают авторы [69], большое влияние на появление при низкотемпературном отжиге той или иной сверхструктуры (Ni_2Al или Ni_5Al_3) оказывает скорость охлаждения при закалке. Пренебрежение этим фактом является, по мнению авторов [69], причиной многочисленных противоречий, существующих в литературе по вопросу «сверхупорядочения» в $B2$ -твердом растворе $Ni-Al$.

Несмотря на существование подробных исследований формирования в β -сплавах $Ni-Al$ сверхструктур высокого ранга Ni_2Al и, особенно, Ni_5Al_3 , интерес к явлению «сверхупорядочения» не ослабевает. Как с научной, так и с практической точек зрения, на наш взгляд, полезней рассматривать процессы образования таких сверхструктур в более сложных металлических системах (используемых, в частности, в газовых турбинах), в том числе в многокомпонентных однофазных β -сплавах на основе систем $Ni-Al-X$ (X — легирующий элемент: Co , Cr , Y , Zr , Fe , Si и др.) или в двухфазных сплавах ($\beta+\gamma'$) и ($\beta+\gamma$) этих систем.

Сверхструктуры Ni_5Al_3 и Ni_2Al образуются при определенных условиях в той концентрационной области, где двойные сплавы $Ni-Al$ проявляют свою нестабильность: при резкой закалке они претерпевают мартенситное $B2 \rightarrow L1_0$ превращение (или, в крайнем случае, находятся в предпереходном состоянии), при медленном охлаждении происходит распад пересыщенного β -твердого раствора с выделением частиц фазы $\gamma'-Ni_3Al$. Таким образом, образование сверхструктур Ni_5Al_3 и Ni_2Al можно считать еще одним видом проявления нестабильности β -фазы. Учитывая это, указанные сверхструктуры могут существовать в тех сложных (многокомпонентных) сплавах, в которых β -составляющая проявляет структурно-фазовую нестабильность. Обычно это двухфазные ($\beta+\gamma$) и ($\beta+\gamma'$)-сплавы, в том числе и β/γ -эвтектические композиции $Ni-Co-Cr-Al$, которые рассматриваются нами как новый вид перспективных жаростойких материалов [76, 77].

Любые превращения, в том числе и рассматриваемое атомное упорядочение, снижают термическую стабильность этих сплавов, поэтому для разработки путей и принципов стабилизации β -фазы в широком температурно-временном интервале необходимо выяснить, можно ли за счет легирования или термообработки подавить процессы сверхупорядочения в β -фазе, изменить тетрагональность решетки, механические свойства, форму и размеры частиц упорядоченных фаз.

4.2. Сверхструктура Ni_5Al_3

Сверхструктура Ni_5Al_3 кристаллографически и морфологически

очень похожа на обычный $L1_0$ -мартенсит Ni–Al. Поэтому, при анализе структурной кристаллографии Ni_5Al_3 -фазы, полезно вначале проанализировать возможные варианты расположения атомов никеля и алюминия в решетке $L1_0$ -мартенсита.

Для анализа возьмем сплав стехиометрического для Ni_5Al_3 -фазы состава: $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ (ат.%), для которого температура $B2 \rightarrow L1_0$ -мартенситного превращения находится немного ниже комнатной. В сплаве такого состава «лишние» (по отношению к стехиометрии $Ni_{50}Al_{50}$) атомы никеля, так называемые антиструктурные или сверхстехиометрические, занимают, в общем случае неупорядоченно, часть узлов подрешетки алюминия. Исследователи (в частности, [83]) рассматривают $L1_0$ -мартенсит как промежуточную структуру между β -твердым раствором с ОЦК-решеткой, которую можно представить в виде ГЦТ, и γ' -фазой Ni_3Al с упорядоченной ГЦК-решеткой $L1_2$.

На рисунке 18 показаны наиболее плотноупакованные плоскости в этих фазах. В решетке моноалюминида никеля (рис. 18, а) во всех направлениях типа $\langle 111 \rangle_{B2}$ с плотнейшей упаковкой атомы никеля чередуются с атомами алюминия, т.е. существуют только «смешанные» атомные ряды. В решетке $L1_0$ (рис. 18, б) есть и смешанные, и чисто никелевые цепочки атомов, но в смешанных антиструктурные атомы никеля располагаются неупорядоченно. Но можно ожидать, как ранее предполагали и авторы [14], что при определенных условиях эти атомы будут стремиться располагаться так, чтобы атомная структура была близка к расположению атомов в γ' - Ni_3Al .

Базис элементарной ячейки решетки $L1_0$: 0 0 0 (позиция 1); $1/2 \ 1/2 \ 0$ (позиция 2); $1/2 \ 0 \ 1/2$ (позиция 3); $0 \ 1/2 \ 1/2$ (позиция 4).

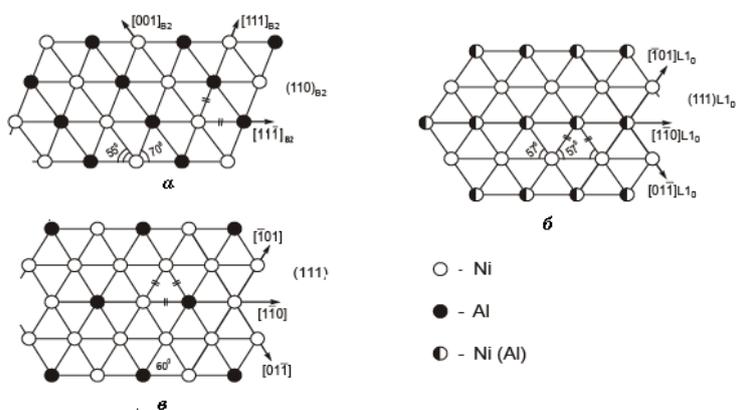


Рис. 18. Наиболее плотноупакованные плоскости в β -фазе стехиометрического состава (а), в мартенсите $L1_0$ (б) и в γ' -фазе Ni_3Al $L1_2$ стехиометрического состава (в).

Рассмотрим два варианта расположения антиструктурных атомов никеля в подрешетке алюминия.

Вариант 1: в позициях 3 и 4 находятся только атомы никеля; в позициях 1 и 2 — атомы алюминия и антиструктурные атомы никеля.

Для состава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ в позициях 1 и 2 атомы алюминия занимают 75% узлов, а атомы никеля — 25%, т.е. вероятность заполнения узлов позиций 1 и 2: $p_{\text{Ni}} = 0,25$, $p_{\text{Al}} = 0,75$. Амплитуда атомного рассеяния для этих узлов:

$$f_1 = f_2 = f_{\text{Al}}p_{\text{Al}} + f_{\text{Ni}}p_{\text{Ni}} = 0,75f_{\text{Al}} + 0,25f_{\text{Ni}}. \quad (1)$$

Структурный множитель интенсивности для такого (неупорядоченного) варианта расположения антиструктурных атомов можно рассчитать по формуле:

$$|F|_1^2 = \{f_{\text{Ni}}\langle \cos[\pi(H+L)] + \cos[\pi(K+L)] \rangle + (0,75f_{\text{Al}} + 0,25f_{\text{Ni}})\langle 1 + \cos[\pi(H+K)] \rangle\}^2. \quad (2)$$

Рассчитанные значения $|F|_1^2$ для структурных рефлексов (типа 111, 200, 220, 311 и др. с HKL одинаковой четности) равны $2,25(f_{\text{Al}} + f_{\text{Ni}})^2$; для сверхструктурных (типа 001, 110, 201, 021, 112 и др.) — $2,25(f_{\text{Al}} - f_{\text{Ni}})^2$. Ряд сверхструктурных отражений в этом варианте запрещен ($|F|_1^2 = 0$). Это — 100, 010, 101, 011, 102, 012.

Вариант 2: в позициях 3 и 4, как и в варианте 1, находятся только атомы никеля; в позициях 1 — только атомы алюминия; в позициях 2 — атомы алюминия и антиструктурные атомы никеля. Такой вариант упорядочения был предложен авторами [56].

В этом варианте для сплава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ вероятность заполнения узлов позиции 2: $p_{\text{Ni}} = 0,5$, $p_{\text{Al}} = 0,5$. Амплитуда атомного рассеяния у атомов в этой позиции будет равна:

$$f_2 = f_{\text{Al}}p_{\text{Al}} + f_{\text{Ni}}p_{\text{Ni}} = 0,5f_{\text{Al}} + 0,5f_{\text{Ni}} = 0,5(f_{\text{Al}} + f_{\text{Ni}}). \quad (3)$$

Структурный множитель интенсивности для этого варианта будет вычисляться по формуле:

$$|F|_2^2 = \{f_{\text{Al}}\langle 1 + 0,5\cos[\pi(H+K)] \rangle + f_{\text{Ni}}\langle \cos[\pi(H+L)] + \cos[\pi(K+L)] + 0,5\cos[\pi(H+K)] \rangle\}^2. \quad (4)$$

Рассчитанные по формуле (4) значения $|F|_2^2$ для структурных рефлексов будут равны $(1,5f_{\text{Al}} + 2,5f_{\text{Ni}})^2 = 2,25(f_{\text{Al}} + 1,67f_{\text{Ni}})^2$, для сверхструктурных (типа 001, 110, 201, 021 и др.) — $2,25(f_{\text{Al}} - f_{\text{Ni}})^2$. В отличие от варианта 1, в этом варианте появляются, хотя и очень слабые ($|F|_2^2 = 0,25(f_{\text{Al}} - f_{\text{Ni}})^2$), сверхструктурные рефлексы типа 100, 101, 011, 210. Плотнупакованная плоскость $(111)_{L1_0}$ для этого ва-

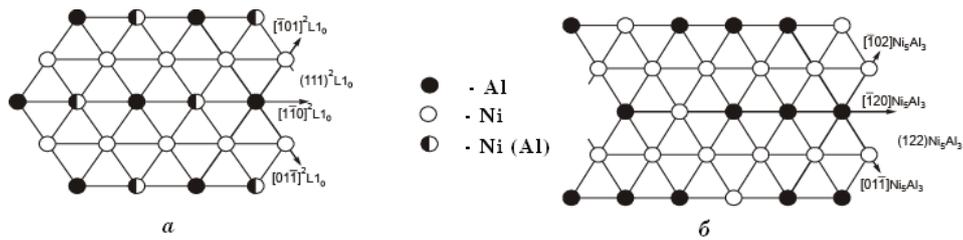


Рис. 19. Плотнупакованные плоскости $(111)_{L10}$ в упорядоченном по варианту 2 $L1_0$ -мартенсите (а) и $(122)_{Ni_5Al_3}$ в сверхструктуре Ni_5Al_3 (б).

рианта показана на рис. 19, а.

Таким образом, из рассмотренных примеров видно, что стремление «антиструктурных» атомов никеля в $L1_0$ -мартенсите к упорядоченному расположению в подрешетке алюминия должно отражаться на микродифракционной картине. Но если разницу в интенсивностях структурных рефлексов для вариантов 1 и 2 по электронограмме вряд ли можно установить, то появление запрещенных сверхструктурных рефлексов типа 100, 101, 011 и т.д. уже однозначно может указывать на преимущественно упорядоченное расположение «лишних» (по отношению к эквивалентному составу) атомов никеля.

Вариант 2 нельзя еще называть новой сверхструктурой, т.к. при нем сохраняется решетка обычного $L1_0$ -мартенсита. Но в тоже время это уже переходное состояние к полностью упорядоченной новой фазе — сверхструктуре Ni_5Al_3 .

В таблице 5 представлены межплоскостные расстояния и значения структурного множителя соответствующих отражений для $L1_0$ -мартенсита двух рассмотренных вариантов. Для расчета значений d_{HKL} взяты средние значения $a = 0,377$ нм и $c = 0,322$ нм ($c/a = 0,854$) из работы [37].

Как уже отмечалось, сверхструктуру Ni_5Al_3 можно представить, по крайней мере, в двух вариантах (см. рис. 13). Для расчетов [76] мы выбрали вариант, предложенный Энами [84] (рис. 13, б), а периоды решетки 5/3-фазы — из работы Кадкикар [52] (сплав Ni–36,93 ат. % Al, отжиг 550°C, 720 ч.): $a = 0,3764$ нм, $b = 2a = 0,7526$ нм, $c = 0,6609$ нм, $c/a = 0,878$. Плотнупакованная плоскость $(122)_{5/3} = (111)_{L1_0}$ показана на рис. 19, б.

Базис решетки Ni_5Al_3 (рис. 13, б):

- Ni: 0 0 0 (1); 0 1/4 1/4 (2); 1/2 0 1/4 (3); 1/2 1/2 1/4 (4);
 1/2 1/2 3/4 (5); 0 3/4 1/4 (6); 1/2 0 3/4 (7); 0 1/2 1/2 (8);
 0 1/4 3/4 (9); 0 3/4 3/4 (10).
 Al: 1/2 1/4 0 (1'); 1/2 3/4 0 (2'); 0 1/2 0 (3'); 0 0 1/2 (4');
 1/2 1/4 1/2 (5'); 1/2 3/4 1/2 (6').

Структурный множитель интенсивности для этого варианта решетки Ni_5Al_3 рассчитывается по формуле:

ТАБЛИЦА 5. Межплоскостное расстояние и структурный множитель для отражений мартенсита $L1_0$.

HKL	d, нм	F^2	
		вариант 1	вариант 2
100, 010	0,3770	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
001	0,3220	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
110	0,2666	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
101, 011	0,2449	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
111	0,2053	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
200, 020	0,1885	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
210, 120	0,1686	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
201,021	0,1627	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
002	0,1610	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
211, 121	0,1494	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
102, 012	0,1481	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
112	0,1378	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
220	0,1333	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
300, 030	0,1257	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
221	0,1231	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
202, 022	0,1224	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
310, 130	0,1192	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
301, 031	0,1171	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
212, 122	0,1164	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
311, 131	0,1118	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
003	0,1073	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
320, 230	0,1046	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
222	0,1027	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
113	0,0996	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
321, 231	0,0994	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
302, 032	0,0991	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
312, 132	0,0958	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
400, 040	0,0942	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
203, 023	0,0933	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
410, 140,	0,0914	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
213, 123	0,0905	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
401, 041	0,0904	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
330	0,0889	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
411, 141	0,0880	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
322, 232	0,0877	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
331	0,0857	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
420, 240	0,0843	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
223	0,0836	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
303, 033	0,0816	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
421, 241	0,0815	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	$2,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
042, 402	0,0813	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
004	0,0805	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
133, 313	0,0798	$2,25(f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$	$2,25(1,67f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}})^2$
412, 142	0,0795	0	$0,25(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$

$$\begin{aligned}
 |F|_{5/3}^2 = & \{f_{\text{Ni}} \langle 1 + \cos[\pi(K+L)/2] + \cos[\pi(H+L)/2] + \cos[\pi(H+K+L)/2] + \\
 & + \cos[\pi(H+K+3L)/2] + \cos[\pi(3K/2+L)/2] + \cos[\pi(H+3L)/2] + \cos[\pi(K+L)] + \\
 & + \cos[\pi(K+3L)/2] + \cos[\pi(3K/2+3L/2)] \rangle + f_{\text{Al}} \langle \cos[\pi(H+K/2)] + \\
 & + \cos[\pi(H+3K/2)] + \cos(\pi K) + \cos(\pi L) + \cos[\pi(H+3K/2+L)] + \\
 & + \cos[\pi(H+K/2+L)] \rangle\}^2 + \{f_{\text{Ni}} \langle \sin[\pi(K+L)/2] + \sin[\pi(H+L)/2] + \\
 & + \sin[\pi(H+K+L)/2] + \sin[\pi(H+K+3L/2)] + \sin[\pi(3K/2+L/2)] + \\
 & + \sin[\pi(H+3L/2)] + \sin[\pi(K+L)] + \sin[\pi(K+3L)/2] + \\
 & + \sin[\pi(H+3K/2+L)] + \sin[\pi(H+K/2+L)] \rangle\}^2. \quad (5)
 \end{aligned}$$

При расчете получается три варианта значений $|F|_{5/3}^2$:

$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$ — для структурных рефлексов;

$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$ — для сверхструктурных рефлексов решетки $L1_0$;

$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$ — для сверхструктурных рефлексов решетки Ni_5Al_3 .

В таблице 6 приведен набор разрешенных отражений и соответствующих значений структурного множителя интенсивности и

ТАБЛИЦА 6. Межплоскостное расстояние и структурный множитель для разрешенных отражений Ni_5Al_3 .

<i>HKL</i>	<i>d</i> , нм	$ F ^2$	<i>HKL</i>	<i>d</i> , нм	$ F ^2$
011	0,4965	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	133	0,1515	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
100	0,3764	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	HKL	<i>d</i> , нм	$ F ^2$
020	0,3762	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	104	0,1513	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
002	0,3305	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	024	0,1513	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
111	0,3000	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	222	0,1500	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
120	0,2661	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	142	0,1500	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
102	0,2484	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	231	0,1468	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
022	0,2483	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	213	0,1406	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
031	0,2345	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	124	0,1404	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
013	0,2114	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	240	0,1331	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$
122	0,2073	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$	300	0,1255	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
131	0,1990	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	233	0,1243	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
200	0,1882	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$	204	0,1242	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$
040	0,1881	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$	242	0,1234	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
113	0,1844	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	311	0,1217	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
211	0,1760	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	320	0,1190	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
220	0,1683	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	224	0,1179	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
033	0,1655	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	302	0,1173	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
004	0,1652	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$	322	0,1120	$(10f_{\text{Ni}} + 6f_{\text{Al}})^2$
202	0,1636	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	331	0,1106	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$
042	0,1635	$36(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$	313	0,1079	$4(f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}})^2$

ТАБЛИЦА 7. Параметры расчётных электронограмм Ni_5Al_3 .

№	Ось зоны Ni_5Al_3	1-й рефлекс	2-й рефлекс	Угол	Ось зоны $L1_0$
1	001	0-40	200	90,00	001
2	010	-200	004	90,00	010
3	100	040	004	90,00	100
4	011	12-2	-12-2	66,82	011
5	201	-122	-1-22	66,84	101
6	210	1-22	1-2-2	77,69	110
7	211	-240	-204	62,20	111
8	012	200	08-4	90,00	012
9	110	004	4-40	90,00	120
10	101	040	-404	90,00	102
11	013	200	16-2	75,00	013
12	230	004	3-22	70,19	130
13	212	12-2	-240	90,00	112
14	213	-240	-4-44	73,65	113
15	203	040	-322	72,69	103
16	214	-240	-3-22	65,13	114
17	216	-240	-3-62	90,00	116
18	632	12-6	-240	90,00	332

межплоскостного расстояния для сверхструктуры Ni_5Al_3 , в табл. 7 — параметры расчётных электронограмм $5/3$ -кристалла, в табл. 8 и 9 — соотношения между HKL_{L1_0} и $HKL_{5/3}$.

Результаты расчетов показывают, что для сверхструктуры $5/3$ характерно не только небольшое изменение интенсивности структурных и сверхструктурных отражений, совпадающих с отражениями $L1_0$ -мартенсита (вариант 1), но и, главное, появление дополнительных сверхструктурных рефлексов, имеющих дробные (в системе HKL_{L1_0}), кратные $1/4$ и $1/2$ индексы, например: $(111)_{5/3} = 1/4(422)_{L1_0}$; $(013)_{5/3} = 1/2(013)_{L1_0}$; $(131)_{5/3} = 1/2(231)_{L1_0}$ и т.д. По результатам расчетов построены обратные решетки сверхструктур $L1_0$ (варианты 1 и 2) и Ni_5Al_3 (рис. 20), а также расчётные электронограммы для разных осей зон (примеры показаны на рис. 21).

Чтобы оценить возможность обнаружения сверхструктурных рефлексов на электронограммах от рассматриваемых упорядоченных фаз, определим отношение интенсивностей этих рефлексов к интенсивности структурных рефлексов по формуле: $I_{c/c}/I_c = k|F|_{c/c}^2/|F|_c^2$, где $I_{c/c}$ и I_c — интегральные интенсивности, $|F|_{c/c}^2$ и $|F|_c^2$ структурные множители интенсивности, соответственно, сверхструктурных и структурных рефлексов; k — коэффициент, учи-

ТАБЛИЦА 8. Перевод значений $HKL_{5/3}$ в индексы $L1_0$ -мартенсита (вариант 1).

$HKL_{5/3}$	HKL_{L1_0}	$HKL_{5/3}$	HKL_{L1_0}	$HKL_{5/3}$	HKL_{L1_0}
011	1/4(022)	211	1/2(211)	300	1/2(600)
100	1/2(200)	220	210	233	1/4(466)
020	1/2(020)	033	1/2(033)	204	202
002	001	004	002	242	221
111	1/4(422)	202	201	311	1/2(311)
120	110	042	021	320	1/2(620)
102	1/2(202)	133	1/2(133)	224	1/2(424)
022	1/2(022)	104	1/2(204)	302	1/2(302)
031	1/4(062)	024	1/2(024)	322	1/2(622)
013	1/4(026)	222	1/2(422)	331	1/4(12 6 2)
122	111	142	1/2(242)	313	1/2(313)
131	1/4(462)	231	1/4(462)	400	400
200	200	213	1/4(426)	411	1/4(822)
040	020	124	112	420	1/2(820)
113	1/4(426)	240	220	402	401

тывающий вклад остальных (кроме структурного) факторов интенсивности. Для качественной оценки примем $k = 1$; $f_{Ni} = Z_{Ni} = 28$; $f_{Al} = Z_{Al} = 13$.

Расчет показывает, что для $L1_0$ -мартенсита сверхструктурный рефлекс будет слабее структурного в 7,5 раза. Для сверхструктуры Ni_5Al_3 аналогичный расчет привел к следующим результатам. Сверхструктурные рефлексы, наследуемые от $L1_0$ -мартенсита, должны быть в 16 раз слабее структурных, а сверхструктурные,

ТАБЛИЦА 9. Перевод значений HKL_{L1_0} (вариант 1) в индексы Ni_5Al_3 .

HKL_{L1_0}	$HKL_{5/3}$	HKL_{L1_0}	$HKL_{5/3}$	HKL_{L1_0}	$HKL_{5/3}$	HKL_{L1_0}	$HKL_{5/3}$
001	002	022	044	312	324	133	166
110	120	003	006	132	164	313	326
111	122	221	242	400	400	420	440
200	200	310	320	140	180	240	280
020	040	130	160	004	008	042	084
002	004	311	322	223	246	402	404
201	202	131	162	401	402	204	208
021	042	113	126	041	082	024	048
112	124	222	244	114	128	421	442
220	240	203	206	330	360	241	282
202	204	023	046	331	362	332	364

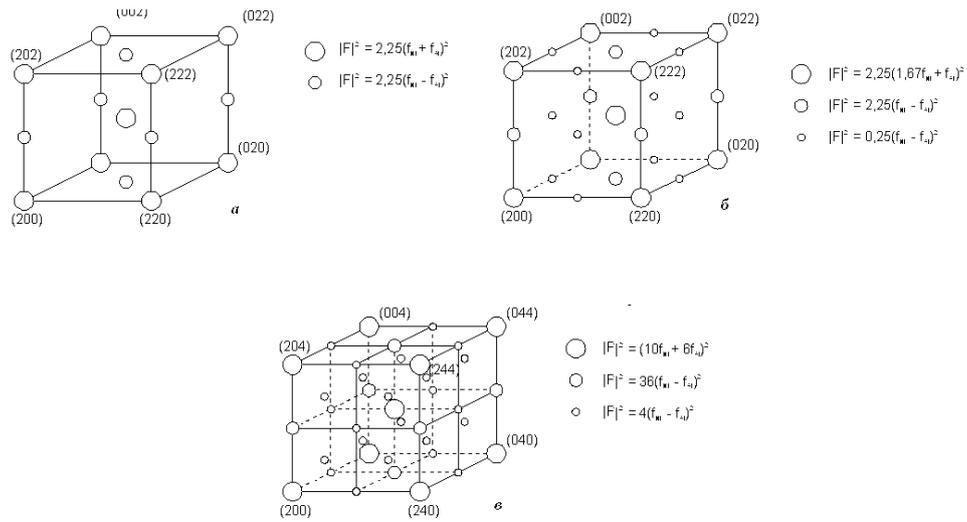


Рис. 20. Обратные решетки упорядоченных фаз: *a* — $L1_0$ (вариант 1), *б* — $L1_0$ (вариант 2), *в* — Ni_5Al_3 .

характерные только для $5/3$ -фазы (с дробными значениями HKL в индексах $L1_0$ -мартенсита) — в 142 раза слабее структурных и в 9 раз слабее сверхструктурных с целыми значениями HKL в индексах $L1_0$ -мартенсита.

Таким образом, рефлексы, характеризующие упорядоченное расположение сверхстехиометрических атомов никеля в решетке $L1_0$ и $5/3$ -фаз, намного слабее основных структурных и сверхструктур-

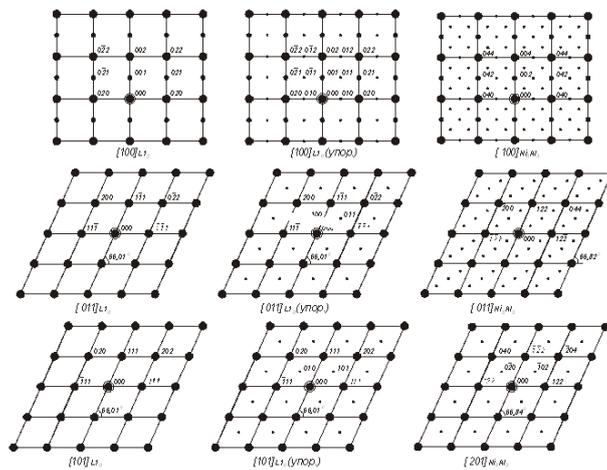


Рис. 21. Примеры расчетных электронограмм для $L1_0$ (варианты 1 и 2) и Ni_5Al_3 .

ных, и, по всей видимости, могут быть зарегистрированы на экспериментальных электронограммах далеко не всегда, а только при особенно благоприятном расположении отражающих плоскостей кристалла по отношению к падающему пучку электронов.

4.3. Сверхструктура Ni_2Al

Согласно диаграмме состояния $\text{Ni}-\text{Al}$, а точнее ее участка в области двухфазного $(\beta+\gamma')$ -состояния в ее современной интерпретации [58] (рис. 14), концентрационная область существования метастабильной сверхструктуры Ni_2Al находится в очень узкой концентрационной области в районе стехиометрии этой фазы (66,7 ат.% $\text{Ni} = 81,40$ масс.% Ni).

К настоящему времени на однофазных β -сплавах $\text{Ni}-\text{Al}$ подробно исследованы как тип структуры частиц Ni_2Al , так и процесс упорядочения $B2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$. Однако данных о влиянии легирования третьим элементом на этот процесс в литературе нами не найдено. Сверхструктура Ni_2Al , как и Ni_5Al_3 , образуется при определенных условиях в той концентрационной области, где двойные β -сплавы $\text{Ni}-\text{Al}$ проявляют свою нестабильность: при резкой закалке они претерпевают мартенситное $B2 \rightarrow L1_0$ превращение (или, в крайнем случае, находятся в предпереходном состоянии), при медленном охлаждении происходит распад пересыщенного β -твердого раствора с выделением частиц фазы $\gamma'-\text{Ni}_3\text{Al}$.

Учитывая это, сверхструктуру Ni_2Al следует искать в тех сложных (многокомпонентных) сплавах, в которых β -составляющая проявляет структурно-фазовую нестабильность. Обычно это двухфазные $(\beta + \gamma)$ и $(\beta + \gamma')$ -сплавы, закаленные от высокой ($> 1100^\circ\text{C}$) температуры.

Сверхструктура Ni_2Al экспериментально впервые обнаружена А. Ласамонье [85] и Ф. Рейнодом [87] в 1976 году. Частицы фазы Ni_2Al выделяются в β -сплавах замещения системы $\text{Ni}-\text{Al}$ после отжига при $(300-500)^\circ\text{C}$. Образование этих частиц сопровождается появлением на микроэлектронограммах экстра-рефлексов $\pm n/3\{111\}_{B2}$ и $\pm n/3\{211\}_{B2}$. Структуре фазы Ni_2Al была приписана гексагональная решетка с пространственной группой $P\bar{3}m1$ (см. табл. 4).

В $L1_0$ -мартенсите сверхструктура Ni_2Al обнаружена А. А. Архангельской и В. С. Литвиновым в 1979 г. [55]. В 1982 г. К. Энами подтверждает возможность появления сверхструктуры Ni_2Al в $L1_0$ -матрице [93]. В этом случае происходит образование частиц фазы Ni_2Al с моноклинной структурой (пространственная группа $C2/m$). Присутствие в структуре $L1_0$ -сплава частиц Ni_2Al характеризуется появлением экстра-рефлексов $\pm n/3\{022\}_{L1_0}$ и $\pm n/3\{021\}_{L1_0}$ на микроэлектронограммах.

В основе построения моделей элементарных ячеек фазы Ni_2Al ,

представленных в работах [55, 87, 93], лежит анализ данных электронной микроскопии. При моноклинной решетке Ni_2Al на микроэлектроннограммах появляются экстрара-рефлексы типа $1/3\{110\}_\beta$, $2/3\{110\}_\beta$, $1/3\{111\}_\beta$, $2/3\{111\}_\beta$, $1/3\{112\}_\beta$, $2/3\{112\}_\beta$, $1/3\{210\}_\beta$, $2/3\{210\}_\beta$, $1/3\{221\}_\beta$, $2/3\{221\}_\beta$ и т.д. Элементарная ячейка сверхструктуры Ni_2Al представлена на рис. 17 [85].

Существовало мнение, что сверхструктура Ni_2Al может возникать как в $B2$, так и в $L1_0$ -матрице [69, 92, 66, 63], то есть возможны процессы упорядочения $B2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$ и $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$. По Ласамонье [85], исследовавшего образование Ni_2Al в β -фазе, процесс упорядочения протекает в результате расслоения β -твердого раствора по спинодальному механизму. Литвиновым и Архангельской предложена следующая схема упорядочения [94]. При образовании твердой β -фазы образуются кластеры (предвыделения), упорядоченные по типам Ni_5Al_3 и Ni_2Al . Увеличение времени выдержки и температуры приводит к объединению кластеров, образуя модулированную структуру. При дальнейшем обогащении никелем эти предвыделения по составу приближаются к Ni_3Al . К. Энами [93], сравнивая свои результаты с данными, полученными Рейнодом [87], делает предположение, что процесс упорядочения избыточных атомов никеля происходит во время отжига, независимо от исходного состояния (т.е. материнская фаза может быть $B2$ -аустенитом или $L1_0$ -мартенситом). Позже было замечено [63], что частицы фазы Ni_2Al легче образуются в сплавах, замедленно охлажденных с высоких температур, когда в $\beta(B2)$ -фазе успевают произойти модуляция состава перед образованием мартенсита. Основываясь на рентгеноструктурных исследованиях, П. Л. Потапов с соавторами предложили схему упорядочения $B2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$ [69]. По их мнению, образование частиц Ni_2Al требует определенного расслоения сплава. В инкубационный период, который может быть непродолжительным, возникает модуляция по составу, и в областях, обедненных по никелю, появляется длиннопериодный мартенсит $14M$. Области, обогащенные по никелю, являются центрами зарождения сверхструктуры Ni_2Al .

Использование электронной микроскопии высокого разрешения позволило установить, что как гексагональные, так и моноклинные частицы Ni_2Al когерентно сосуществуют с $B2$ - и $L1_0$ -матрицей, соответственно. Размер частиц Ni_2Al в $B2$ -матрице составляет 1–5 нм, а в $L1_0$ -матрице — до 50 нм [92]. Авторы [92] в своем исследовании пришли к выводу, что тип структуры частиц Ni_2Al зависит от матрицы сплава. Упорядочение атомов никеля с образованием частиц Ni_2Al с гексагональной структурой происходит в процессе отжига в $B2$ -матрице. Моноклинная структура возникает при охлаждении в результате бейновских искажений, возникающих при мартенситном $B2 \rightarrow L1_0$ -превращении, когда одновременно происходят фазо-

вые превращения: $B2 \rightarrow L1_0$ и $Ni_2Al_{\text{гексагон.}} \rightarrow Ni_2Al_{\text{моноклин.}}$.

Сверхструктура Ni_2Al в сплавах $Ni-Al$ является метастабильной, поэтому двухфазная структура $\beta(B2) + Ni_2Al$ при увеличении длительности выдержки или температуры отжига превращается в более стабильную двухфазную структуру $\beta(B2) + Ni_5Al_3$ или $\beta(B2) + \gamma'(L1_2)$ (при температуре отжига выше 700°C). В то же время концентрационное расслоение β -твердого раствора, сопутствующее образованию сверхструктуры Ni_2Al , затрудняет образование стабильной сверхструктуры Ni_5Al_3 . Поэтому, как считают авторы работы [69], на появление при низкотемпературном отжиге той или иной сверхструктуры (Ni_2Al или Ni_5Al_3) большое влияние оказывает скорость охлаждения при закалке, и пренебрежение этим фактом является причиной многочисленных противоречий, существующих в литературе по вопросу «сверхупорядочения» в $B2$ -твердом растворе $Ni-Al$.

4.4. Условия образования сверхструктур высокого ранга в β -сплавах $Ni-Al$

Процессы атомного упорядочения $B2 \rightarrow Ni_5Al_3$, $L1_0 \rightarrow Ni_5Al_3$ или $B2 \rightarrow Ni_2Al$ легче исследовать на однофазных β -сплавах, поэтому естественным развитием исследований в этом направлении, начатых нами на сложных двухфазных β/γ -эвтектических сплавах $Ni-Co-Cr-Al$ [76], явилось стремление к переходу к многокомпонентным однофазным β -сплавам, соответствующим по составу β -компоненте двухфазных сплавов.

С этой целью были выплавлены сплавы (ат.%) $Ni_{63}Cr_{10}Al_{27}$, $Ni_{58,5}Co_5Cr_{10,5}Al_{26}$ и $Ni_{53,5}Co_{10}Cr_{12,5}Al_{24}$, по составу соответствующие результатам микроанализа β -компоненты ряда эвтектических β/γ -сплавов [77]. Кроме этих сплавов, для исследования был выплавлен еще ряд модельных β -сплавов (ат.%) : $Ni_{62,5}Al_{37,5}$; $Ni_{64}Al_{36}$; $Ni_{52}Co_{10}Al_{38}$; $Ni_{56}Co_{10}Al_{34}$, $Ni_{64}Al_{35}Si_1$ и $Ni_{64}Al_{34}Si_2$. У сплавов $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ и $Ni_{56}Co_{10}Al_{34}$ точка начала мартенситного превращения находится ниже комнатной температуры, а у остальных модельных сплавов — выше [54, 37, 38].

На начальной стадии исследования были проведены металлографические исследования вновь выплавленных модельных β -сплавов как после закалки (1200°C , 1 ч., охлаждение в воде), так и после медленного охлаждения (1200°C , 6 ч., охлаждение с печью). Результаты металлографических исследований сведены в табл. 10. При составлении этой таблицы сделано два допущения: в рассматриваемых двухфазных сплавах состав β -фазы примерно соответствует составу сплава (ошибка невелика, т.к. объемная доля второй фазы существенно меньше доли β -матрицы); атомы кобальта считаем аналогом никеля (т.е. кобальт в $B2$ -решетке занимает позиции никеля), а атомы хрома и кремния — аналогами алюминия.

ТАБЛИЦА 10. Взаимосвязь состава и структуры исследованных модельных β -сплавов.

Номер сплава	Сплав	% Ni+% Co, ат. %	% Al+% Cr+% Si, ат. %	Фазовый состав	
				после закалки	после отжига
1	Ni _{62,5} Al _{37,5}	62,5	37,5	β	β
2	Ni ₆₄ Al ₃₆	64,0	36,0	$L1_0$	$\beta+\gamma'$ (следы)
6	Ni ₅₄ Al ₃₄ Si ₂	64,0	36,0	$L1_0$	$\beta+\gamma'$ (следы)
3	Ni ₅₂ Co ₁₀ Al ₃₈	62,0	38,0	β	β
4	Ni ₅₆ Co ₁₀ Al ₃₄	64,0	36,0	$L1_0$	$L1_0+\gamma'$ (следы)
7	Ni ₆₃ Cr ₁₀ Al ₂₇	63,0	37,0	$L1_0^*+\gamma$	$\beta+\gamma$
8	Ni _{58,5} Co ₅ Cr _{10,5} Al ₂₆	63,5	36,5	$L1_0^*+\gamma$	$\beta+\gamma$
9	Ni _{53,5} Co ₁₀ Cr _{12,5} Al ₂₄	63,5	36,5	$14M^*+\gamma$	$\beta+\gamma$
10	Ni _{41,2} Co ₁₇ Cr _{6,5} Al _{35,2}	58,2	41,7	β	β

* Обнаружено электронно-микроскопическим методом

Как следует из табл. 10, при (% Ni + % Co) $\geq 62,5$ ат. % в сплавах стабильна $B2$ -решетка, при (% Ni + % Co) $\leq 63,0$ β -фаза при закалке претерпевает $B2 \rightarrow L1_0$ или $B2 \rightarrow 14M$ мартенситное превращение, а при отжиге происходит распад с выделением избыточных атомов переходных элементов в виде γ - или γ' -фазы. Несмотря на очень грубые допущения, результаты вполне хорошо согласуются с известными данными для двухкомпонентных сплавов [37, 52].

Электронно-микроскопическое исследование модельных сплавов в закаленном состоянии подтвердило результаты металлографических исследований. Для однофазных условно стабильных β -сплавов Ni_{62,5}Al_{37,5} и Ni_{41,2}Co₁₇Cr_{6,5}Al_{35,2} (M_n ниже комнатной температуры) характерен твидовый контраст (рис. 22а). У остальных исследованных сплавов β -фаза при закалке практически полностью претерпела мартенситное превращение. У чисто однофазных нестабильных сплавов Ni₆₄Al₃₆ и Ni₆₄Al₃₄Si₂ (рис. 22, б), характеризующихся большим размером β -зерна (0,5–2 мм), в микроструктуре наблюдаются большие пластины $L1_0$ -мартенсита, состоящие из пакетов достаточно крупных пластинок-микродвойников. У двухфазных модельных ($\beta + \gamma$)-сплавов наличие межфазных границ ограничивает рост мартенситных игл, поэтому пакеты микродвойников в этих сплавах формируются более дисперсными, с разнообразным (полосчатым, точечным или «мохнатым») контрастом (см. рис. 22, в, з).

Вариации в составе сплавов отражаются и в различиях структуры мартенсита: в сплаве Ni_{58,5}Co₅Cr_{10,5}Al₂₆, в основном, фиксируется обычный тетрагональный $L1_0$ -мартенсит, в сплаве Ni₆₃Cr₁₀Al₂₇ наряду с $L1_0$ -мартенситом встречаются участки длиннопериодного $14M$ -мартенсита; в сплаве Ni_{53,5}Co₁₀Cr_{12,5}Al₂₄ вся β -фаза при закалке пре-

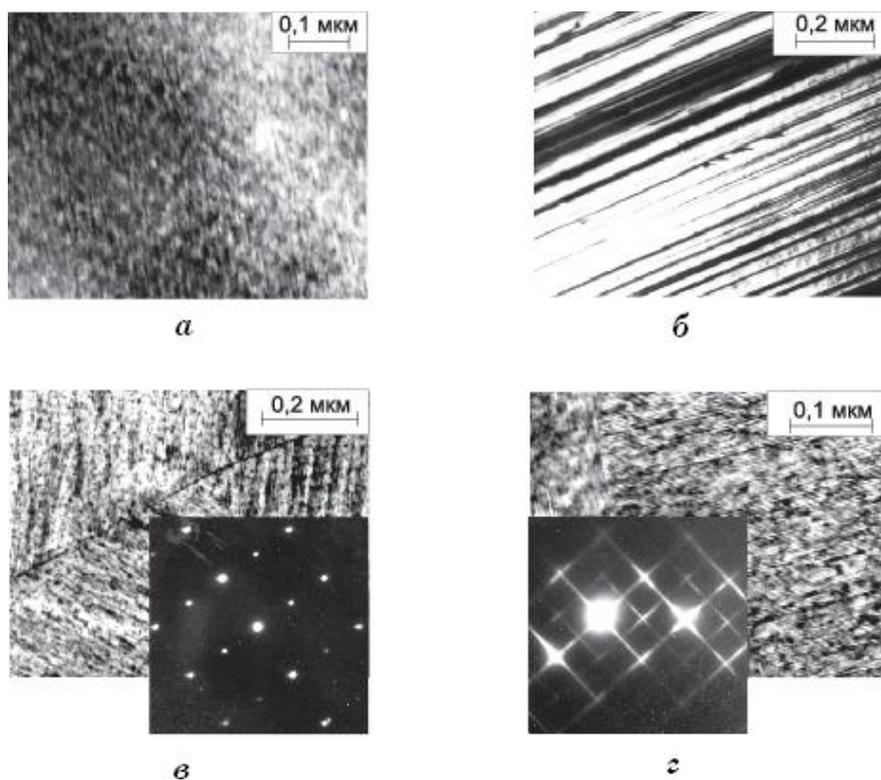


Рис. 22. Структура модельных β -сплавов после закалки в воде от 1200°C , 1 ч. *a* — $\text{Ni}_{41,2}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{6,5}\text{Al}_{35,2}$, *б* — $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ (ТП в рефлексе $(001)_{L1_0}$, ось зоны $[130]_{L1_0}$), *в* — $\text{Ni}_{58,5}\text{Co}_5\text{Cr}_{10,5}\text{Al}_{26}$ (ось зоны $[112]_{L1_0}$), *г* — $\text{Ni}_{53,5}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{12,5}\text{Al}_{24}$ (ось зоны $[010]_{14M}$).

терпевает только $B2 \rightarrow 14M$ превращение (см. рис. 22, *г*). В последнем случае образуются характерные для $14M$ -мартенсита пакеты ультратонких микродвойников, а на микроэлектроннограммах брэгговские рефлексы расщепляются на цепочки из семи рефлексов, вытянутых вдоль направления типа $\langle 111 \rangle_{L1_0}$ [67]. Расшифровка электроннограмм указывает на то, что двойникование в исследованных сплавах происходит по плоскостям типа $\{111\}_{L1_0}$.

Признаков атомного сверхупорядочения (т.е. присутствия сверхструктур типа Ni_2Al и Ni_5Al_3) на микроэлектроннограммах закаленных сплавов не обнаружено, как не обнаружено и явных признаков начала распада пересыщенного β -твердого раствора.

Нестабильность $B2$ -решетки и отсутствие распада пересыщенного β -твердого раствора являются хорошей предпосылкой для выполнения исследований процессов атомного упорядочения $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$, $B2 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ или $B2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}$ при низкотемпературных

отжигах во всех сплавах (кроме сплавов $\text{Ni}_{52}\text{Co}_{10}\text{Al}_{38}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Co}_{10}\text{Al}_{34}$ из-за их чрезвычайной хрупкости и сплава $\text{Ni}_{41,2}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{6,5}\text{Al}_{35,2}$ из-за стабильного состояния β -фазы).

После отжига «на переупорядочение» $B2 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ при 550°C , 90 ч, наиболее богатые по разнообразию микроэлектроннограммы были получены с частиц Ni_5Al_3 , появившихся в метастабильном β -сплаве $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ (рис.23) и классическом мартенситном сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$. Частицы упорядоченной фазы Ni_5Al_3 выделяются и растут в $B2$ -матрице в виде плоско-выпуклых дисков (в сечении они выглядят как длинные тонкие пластины, заостренные с двух сторон), состоящих из пакета тонких микродвойников-доменов.

В отличие от расчетных электроннограмм (рис. 21), эксперимен-

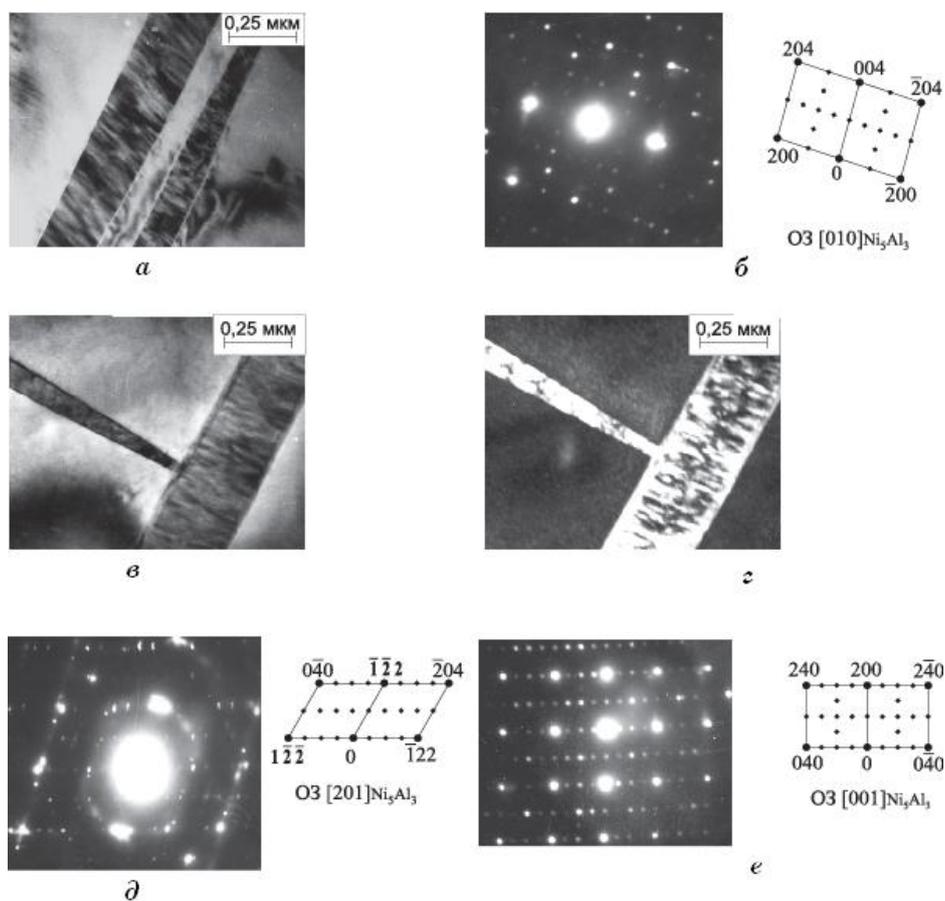


Рис. 23. Упорядочение $B2 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ в β -сплаве $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ (отжиг 550°C , 90 часов, охлаждение в воде), z — ТП в рефлексе $(122)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$, ∂ , e — характерные электроннограммы $B2$ и Ni_5Al_3 структур.

тальные часто содержат большее количество экстра-рефлексов, в том числе не только с целочисленными значениями $hkl_{Ni_5Al_3}$, но и с дробными индексами, например, кратными $1/4\{122\}_{Ni_5Al_3}$ или кратными $1/8\{162\}_{Ni_5Al_3}$ (см. рис. 23). Присутствующие на электронограммах отражения от плоскостей 010, 030, $1/2(120)$ и др. (рис.23, *e*) также не разрешены ни в модели решетки Ni_5Al_3 по Энами [84], ни в модели Архангельской–Литвинова [83]. Появление дополнительных сверхструктурных рефлексов свидетельствует об изменении трансляционной симметрии решетки, т.е. о кратном увеличении вектора трансляции по определенным кристаллографическим направлениям, в частности, в 4 раза по направлению $[122]^*$, в 8 раз — по направлению $[162]^*$, в 2 раза — по направлению $[120]^*_{Ni_5Al_3}$ и т.д. — по отношению к элементарной ячейке Ni_5Al_3 , принятой в нашей работе [76].

Другой особенностью экспериментальных электронограмм является весьма сильное отклонение значений межплоскостных углов от расчетных (отклонения достигают 5–8 градусов), что трудно объяснить только смещением рефлексов из-за эффекта их формы. По-видимому, реальная решетка упорядоченной фазы в таком «переходном» состоянии не совсем ортогональна.

Усложнение состава β -сплава неоднозначно повлияло на процесс упорядочения $B2 \rightarrow Ni_5Al_3$. Так, в тройном β -сплаве $Ni_{52}Co_{10}Al_{38}$ никаких выделений новых фаз после отжига $550^\circ C$, 90 ч. не обнаружено: высвечивается характерный твидовый контраст, а вид электронограмм обычен для $\beta(B2)$ -решетки в предпереходном состоянии.

В модельных ($\beta + \gamma$)-сплавах с хромом $Ni_{63}Cr_{10}Al_{27}$ (рис. 24*a, б*) и $Ni_{58,5}Co_5Cr_{10,5}Al_{26}$ (рис. 24, *в, г*) β -фаза при отжиге теряет устойчивость, и в структуре появляются довольно крупные пластины частиц Ni_5Al_3 со сложной внутренней структурой, в которой наряду с упорядоченными микродоменами видны сферические ультрадисперсные частицы α -Cr. Микроэлектронограммы этих сплавов также иногда содержат экстра-рефлексы с дробными (в индексах Ni_5Al_3) значениями hkl (рис.24, *д, е*).

Увеличение концентрации кобальта в 2 раза в хромсодержащем сплаве не проявило тормозящего влияния на процессы образования фазы Ni_5Al_3 . В сплаве $Ni_{53,5}Co_{10}Cr_{12,5}Al_{24}$ в β -фазе выделяются параллельно и достаточно интенсивно как пластины Ni_5Al_3 , так и хром в виде глобулярных частиц твердого раствора α -Cr. Как на светлопольных изображениях, так и при съемке в рефлексах-дугах, принадлежащих α -Cr, хорошо видно, что в пластинах упорядоченной фазы хром в виде собственной фазы не выделяется, но его частицы концентрируются в районе межфазной β/Ni_5Al_3 -границы. Увеличение продолжительности отжига с 90 до 260 часов не принесло каких-либо заметных изменений в структу-

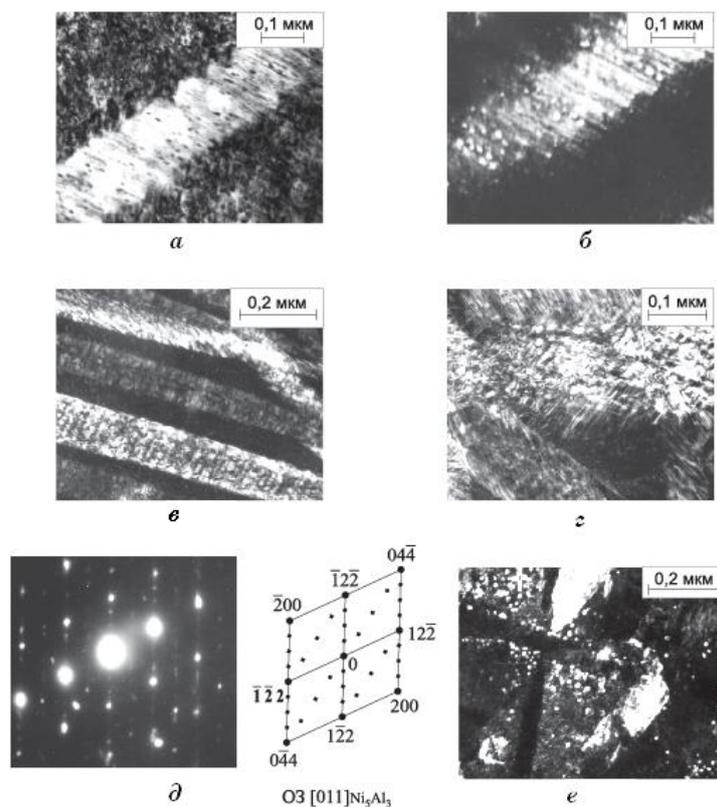


Рис. 24. Образование сверхструктуры Ni_5Al_3 в β -составляющей сплавов $\text{Ni}_{63}\text{Co}_{10}\text{Al}_{27}$ (*а, б*) и $\text{Ni}_{58,5}\text{Co}_5\text{Cr}_{10,5}\text{Al}_{26}$ (*в, з, д, е*) после отжига 550°C , 90 часов (*а-з*) и 260 часов (*д, е*), охлаждение в воде: *б* — ТП в рефлексе $(12\bar{2})_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$, *в* — ТП в рефлексе $(200)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$, *з* — ТП в рефлексе $(122)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$, *е* — ТП в сложном рефлексе $(122)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3} + (100)_{\text{Cr}}$.

ре этого сплава.

При нагреве до температур отжига ($350\text{--}450^\circ\text{C}$), мартенсит (как $L1_0$, так и $14M$) сдвиговым путем превращается в пересыщенный $\beta(B2)$ -твердый раствор, поэтому все ожидаемые процессы упорядочения антиструктурных атомов никеля должны происходить уже в $B2$ -решетке. Так как температура мартенситного перехода M_n обратно пропорциональна и сильно зависит от пересыщенности $B2$ -решетки переходным элементом, любые, даже небольшие изменения в составе β -твердого раствора при отжиге отражаются на его структуре после охлаждения. Так, при небольшом снижении исходного пересыщения (например, при выделении никеля в виде богатых никелем фаз — Ni_2Al , Ni_3Al) обычный $L1_0$ -мартенсит постепенно должен замещаться длинно-

периодным $14M$ -мартенситом. Более существенное обеднение может привести к снижению M_n β -матрицы ниже комнатной, и мартенсит в структуре уже образовываться не будет. Такой подход особенно удобен при анализе структурно-фазовых процессов в многокомпонентных β -сплавах со сложным характером влияния легирующих элементов на мартенситную точку. Кроме того, в таких сплавах наряду с процессами атомного упорядочения при рассматриваемых температурах отжига могут развиваться процессы микрорасслоения β -фазы как, с одной стороны, по хрому, так и, с другой стороны, по никелю (и кобальту), а также обычный распад пересыщенного твердого раствора. Все это сильно усложняет анализ процессов атомного упорядочения.

Как показали выполненные нами электронно-микроскопические исследования, отжиг при 350°C предварительно закаленных образцов из β/γ -эвтектических сплавов позволил разделить процессы атомного упорядочения и диффузионного распада β -фазы. Такой отжиг еще не инициирует выделение хрома из β -твердого раствора, однако в $B2$ -решетке происходит перераспределение атомов замещения, которое сопровождается микромодуляцией состава по никелю по механизму, предложенному в [69]. После двухчасового отжига амплитуда концентрационной модуляции небольшая и недостаточна для появления сверхструктуры Ni_2Al . И все же уже успевают происходить заметные изменения, как в микроструктуре, так и на микроэлектронограммах (рис. 25, *a–e*). Обедненные по никелю микроучастки в β -фазе при последующей закалке (охлаждении в воде) превращаются уже не в $L1_0$ -мартенсит, а в менее обогащенный никелем длиннопериодный $14M$ -мартенсит.

Более глубокая концентрационная модуляция при 48-часовом отжиге привела к образованию в обогащенных никелем участках частиц сверхструктуры Ni_2Al (на микроэлектронограммах фиксируются четкие экстра-рефлексы с дробными, кратными $1/3$, индексами hkl_{B2} (рис. 25, *d, e*). При этом в структуре сплава уже не виден ни $L1_0$ -, ни $14M$ -мартенсит (рис. 25, *z*), т.к. из-за выделения частиц Ni_2Al состав β -матрицы обедняется по никелю настолько, что M_n для нее становится ниже $T_{\text{комн}}$.

Особенно ярко такой характер изменения структуры, связанный с появлением сверхструктуры Ni_2Al , проявляется в эвтектическом сплаве, содержащем 15 масс.% Co (рис. 26). Видно, что в темнопольном изображении в $B2$ -рефлексах у β -фазы ярко высвечивается характерный твидовый контраст (рис. 26, *a*), а в слабых экстра-рефлексах типа $1/3(hkl)_{B2}$ — ультрадисперсные частицы фазы Ni_2Al (рис. 26, *z*).

Как показывает анализ микроэлектронограмм с различными осями зон (рис. 25, *b, в, 26, б, в*), экстра-рефлексы с дробными ин-

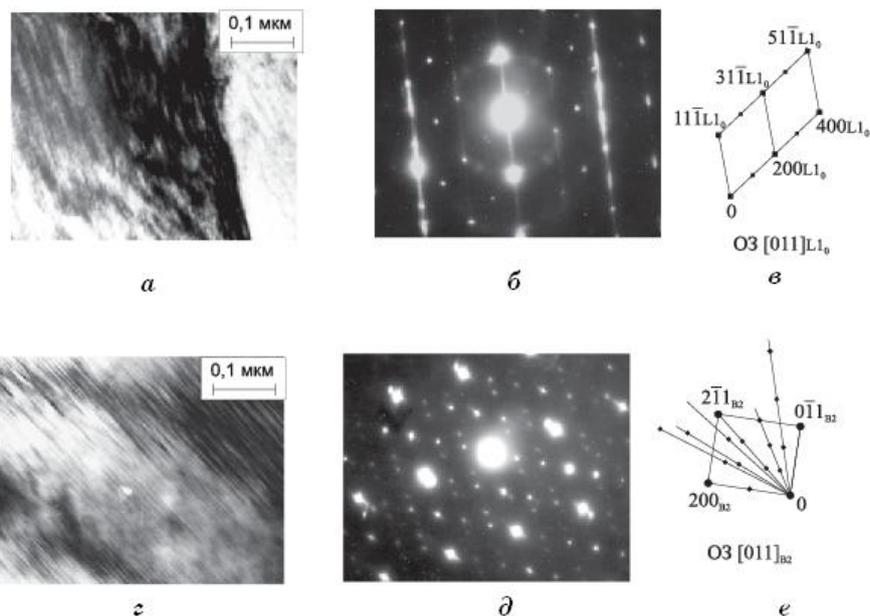


Рис. 25. Появление $14M$ -мартенсита и сверхструктуры Ni_2Al в β/γ -эвтектическом сплаве $Ni-17Cr-10,23Al$ после отжига $350^\circ C$, 2 ч. ($a-e$) и 48 ч. ($\partial-e$), охлаждение в воде.

дексами hkl всегда находятся на лучах, соединяющих нулевой и структурный (или сверхструктурный) $B2$ -рефлекс. Это свидетельствует о том, что новая фаза — сверхструктура Ni_2Al — кристаллографически строго связана с исходной $B2$ -матрицей: упорядочение $B2 \rightarrow Ni_2Al$ не сопровождается каким либо заметным разворотом атомных плоскостей, лишь изменяется (увеличивается в 3 раза) размер трансляционных векторов во многих (но не во всех) кристаллографических направлениях обратной решетки. В частности, нами наблюдались рефлексы $1/3(hkl)_{B2}$ и $2/3(hkl)_{B2}$ с индексами hkl : 112, 122, 320, 111, 124, 145, 148, 640, 722 и т.д., но никогда не наблюдались на направлениях типа $\langle 110 \rangle_{B2}$, $\langle 200 \rangle_{B2}$, $\langle 123 \rangle_{B2}$. Наряду с экстрарефлексами иногда на электронограммах видны диффузные тяжи вдоль именно тех направлений, на которых не бывает экстрарефлексов, указывающие на предпереходное состояние $B2$ -решетки матричной фазы.

В модельных $(\beta + \gamma)$ -сплавах $Ni_{63}Cr_{10}Al_{27}$ и $Ni_{53,5}Co_{10}Cr_{12,5}Al_{24}$, по-видимому, микромодуляция состава β -твердого раствора при отжиге $350^\circ C$, 48 ч. оказалась менее глубокой, чем у эвтектики $Ni-15Co-17Cr-10Al$ с 15 масс.% Co : в структуре наряду с β -фазой наблюдается остаточный $L1_0$ -мартенсит, а на электронограммах не всегда обнаруживаются экстрарефлексы сверхструктуры Ni_2Al . Напротив,

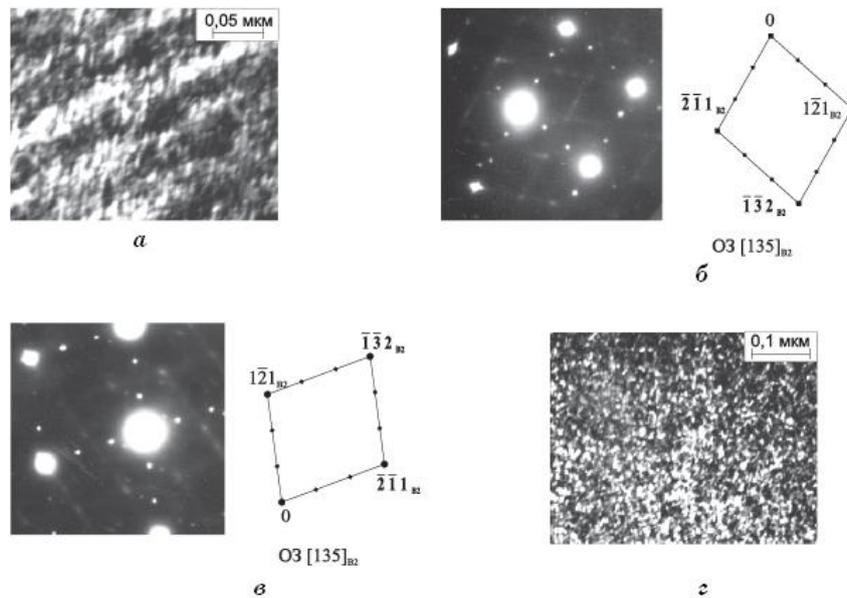


Рис. 26. Стабилизация $B2$ -фазы при выделении сверхструктуры Ni_2Al в β/γ -эвтектическом сплаве $Ni-15Co-17Cr-10Al$ после отжига $350^\circ C$, 48 ч., охлаждение в воде. a — ТП в рефлексе $(121)_{B2}$, $б$ — ТП в рефлексе $1/3(121)_{B2}$.

в однофазном метастабильном β -сплаве $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ Ni_2Al -сверхструктура легко фиксируется по характерным экстрарефлексам на электронограммах.

Температура отжига $450^\circ C$ уже становится достаточной для протекания диффузионных процессов в $B2$ -решетке с участием атомов хрома. В процессе даже двухчасового отжига в β -фазе β/γ -эвтектик, содержащих до 6 масс.% Co , происходит образование не только ультрамелких сферических β -областей, обогащенных хромом [77], но и собственно частиц $\alpha-Cr$ (рис. 27, a).

На электронограммах появляются размытые отрезки кольцевых дуг, соответствующие выделению в упорядоченной $\beta(B2)$ -матрице ультрамелких частиц с неупорядоченной $A2$ -решеткой ($a = 0,287$ нм), слабо разориентированных по отношению к матричной фазе. Одновременно появляются экстрарефлексы, указывающие на формирование метастабильной сверхструктуры Ni_2Al (рис. 27, $б$). В обедненной $B2$ -матрице при охлаждении от температуры отжига образуется мартенсит $14M$ (рис. 27, $в$). Характерные для этого длиннопериодного мартенсита цепочки из семи экстрарефлексов хорошо видны на соответствующей микроэлектронограмме (рис. 27, $г$). Следует обратить внимание на то, что такие же цепочки из семи рефлексов видны, хотя и гораздо сла-

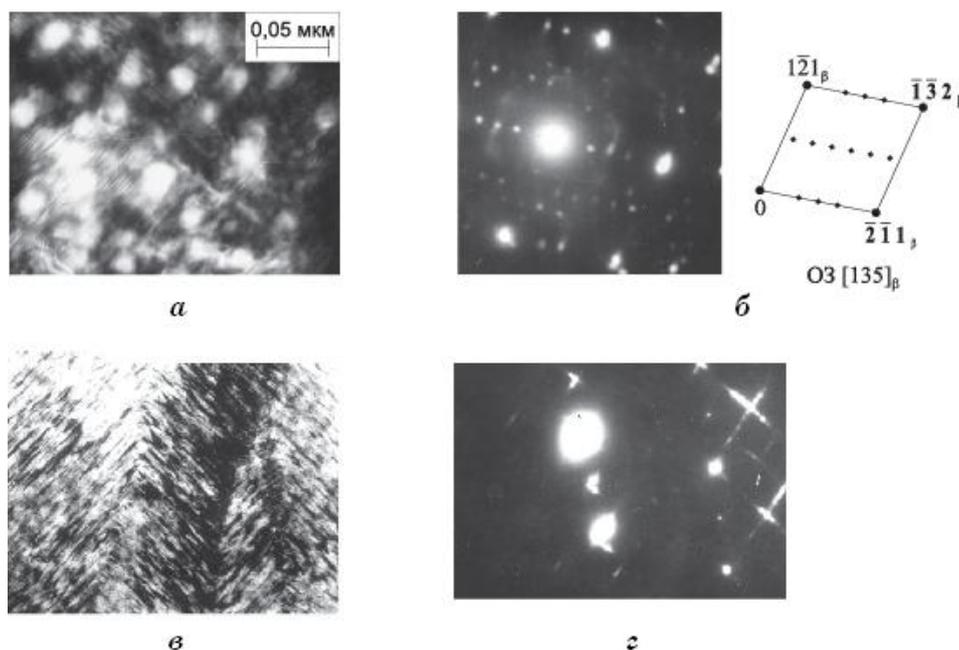


Рис. 27. Распад и упорядочение β -твердого раствора эвтектического сплава Ni-17Cr-10 (*a, б*) и образование обедненного длиннопериодного 14M-мартенсита в результате упорядочения $B2 \rightarrow Ni_2Al$ в эвтектическом сплаве Ni-9Co-17Cr-10,05Al (*в, г*) при отжиге (450°C , 2 ч., охлаждение в воде).

бее, и в положениях $1/3$ и $2/3(hkl)_{L1_0}$, т.е. атомное упорядочение по типу Ni_2Al наследуется 14M-мартенситом при $B2 \rightarrow 14M$ -превращении. В результате параллельно протекающих процессов в эвтектической β -фазе формируется структура сложного фазового состава: $B2 + L1_0 + 14M + \alpha\text{-Cr} + Ni_2Al$. Наличие ультрамелких частиц $\alpha\text{-Cr}$ приводит к диспергированию, как пакетов мартенситных пластин, так и его отдельных микрокристаллов-двойников: толщина микродвойника уменьшается до 1,2–1,4 нм, а протяженность — до 20–40 нм. При этом часто наблюдается извилистость (некристаллографичность) этих микрокристаллов.

Еще один вид отжига был опробован на эвтектических сплавах без кобальта и с 15 масс.% Co: предварительно закаленные образцы медленно нагревали до 450°C (ступенчатый нагрев в течение 3 часов) и охлаждали в воде. У сплава без кобальта образование сверхструктуры Ni_2Al , по-видимому, начинается раньше, чем распад по хрому, поэтому, хотя в структуре в итоге и появляется мартенсит (с преобладанием длиннопериодного), фазовый состав явно не такой сложный, какой образуется после обычного отжига при 450°C . В сплаве с 15 масс.% Co медленный нагрев до 450°C

полностью стабилизирует β -фазу.

В работе [69] было отмечено, что микрорасслоение β -фазы по никелю и появление метастабильной фазы Ni_2Al тормозит процесс образования стабильной упорядоченной фазы Ni_5Al_3 . Для проверки этого предположения мы подвергли образцы β -сплавов $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ двухступенчатому отжигу: 350°C , 96 ч., охлаждение в воде + 550°C , 24 ч, охлаждение в воде. Полученные структуры и электронограммы представлены на рис. 28. Видно, что, несмотря на сложную «стабилизирующую» термообработку, в обоих сплавах сформировались крупные пластины Ni_5Al_3 , а микродифракционная картина такая же многорефлексная, как и после одноступенчатого отжига при 550°C .

Как уже отмечалось, сверхструктура Ni_5Al_3 в β -сплавах может формироваться двумя механизмами: упорядочение $B2 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ диффузионным путем («дальняя» диффузия) — гетерогенное зарождение и рост фазы Ni_5Al_3 в β -матрице, упорядочение $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ сдвигово-диффузионным путем («ближняя» диффузия) — гомогенное доупорядочение «избыточных» атомов никеля в подрешетке алюминия $L1_0$ -мартенсита. В первом случае происходит существенная перестройка решетки с образованием межфазных границ, сопровождающаяся появлением и нарастанием остаточных напряжений из-за анизотропии и меньшей плотности новой фазы. Для такой пе-

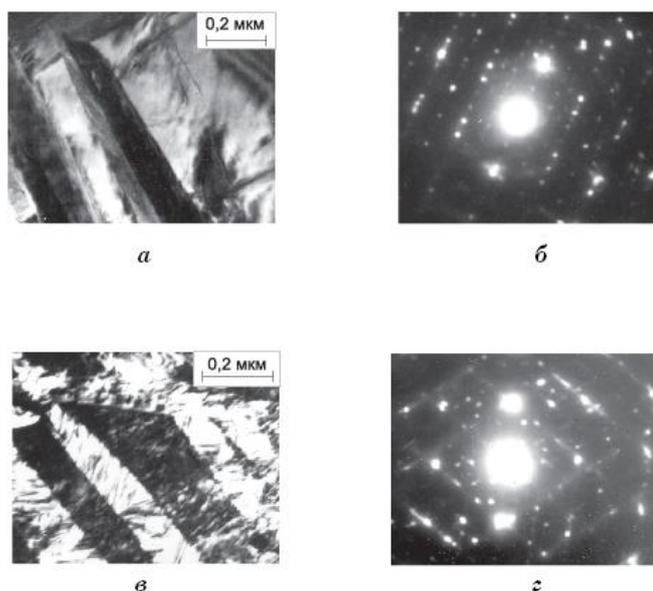


Рис. 28. Образование сверхструктуры Ni_5Al_3 в β -сплаве $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ при двухступенчатом отжиге (350°C , 96 ч., охлаждение в воде + 550°C , 24 ч., охлаждение в воде).

рестройки решетки требуются более дальние перемещения атомов в районе межфазной $\text{Ni}_5\text{Al}_3/\beta$ -границы, чем в случае $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ -упорядочения, а возникновение остаточных напряжений вынуждает новую фазу расти в условиях их постоянной аккомодации за счет выбора предпочтительных кристаллических направлений роста (отсюда — образование микродоменов в структуре частиц фазы Ni_5Al_3).

Во втором случае не требуется перестройки исходной решетки (лишь немного уменьшается ее тетрагональность), необходимое диффузионное перемещение атомов не превышает 1–2 межатомных расстояния, поэтому при благоприятных условиях такой вид доупорядочения $L1_0$ -мартенсита может происходить достаточно быстро, например, в процессе охлаждения образцов на воздухе в короткий промежуток времени снижения температуры от M_n до комнатной температуры. По-видимому, именно такое упорядочение наблюдали В. С. Литвинов и А. А. Архангельская [83], впервые обнаружившие Ni_5Al_3 в закаленном на воздухе сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$.

Судя по литературным данным (например, [83, 84, 69]), упорядочение $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ может происходить как во время закалки на воздухе, так и при нагреве мартенсита в область температур, не превышающих M_n , или во время кратковременного отжига при температуре чуть ниже M_n . В наших исследованиях как β/γ -эвтектик, так и модельных β -сплавов, у образцов, закаленных в воде от температур 1100–1200°C, на микроэлектронограммах ни разу не было обнаружено экстра-рефлексов с дробными (в индексах $L1_0$ -мартенсита) значениями hkl . Другими словами, в «мартенсите закалки» сколько-нибудь заметного упорядочения с образованием сверхструктур более высокого ранга, чем $B2$ (или $L1_0$) в данном случае не происходит [80].

В «мартенсите охлаждения», который образуется в эвтектических сплавах $\text{Ni}-(0-15)\text{Co}-17\text{Cr}-\text{Al}$ (масс.%) при их охлаждении с высокой температуры на воздухе признаки сверхструктуры нами встречались очень редко (два–три раза за весь период исследований).

В частности, признаки упорядочения $L1_0$ -мартенсита по механизму «ближней» диффузии можно ожидать при изучении структуры «вторичного мартенсита», т.е. мартенсита, полученного после повторного нагрева и выдержки «мартенсита закалки» при температуре, не превышающей M_n . С целью проверки такой возможности мы исследовали серию опытных сплавов после подобной провоцирующей на упорядочение термообработки: предварительно закаленные (1200°C, 1 ч., вода) образцы отжигали при 190°C в течение 2 ч. и охлаждали в воде.

Примеры характерных микроструктур, получаемых при такой обработке, представлены на рис. 29 и 30.

Красивая структура вторичного $L1_0$ -мартенсита сформировалась в

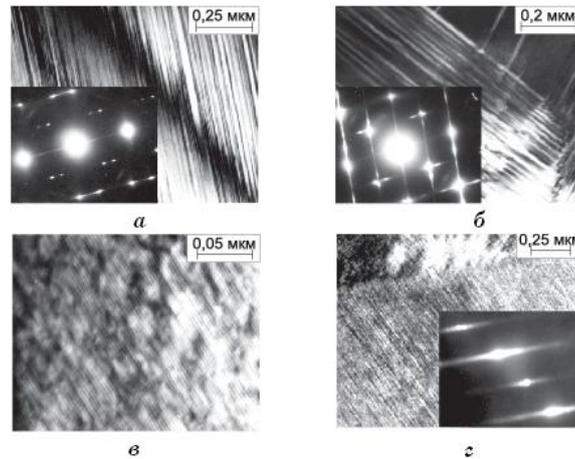


Рис. 29. Структура вторичного мартенсита в сплавах $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (*a*, *б*), $\text{Ni}_{58.5}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{24}$ (*в*) и $\text{Ni}_{64}\text{Cr}_{10}\text{Al}_{27}$ (*г*) после термообработки 1200°C , 1 ч., закалка в воде $+190^\circ\text{C}$, 2 ч, охлаждение в воде, *в* — ТП в рефлексе $[111]_{L1_0}$.

классическом $L1_0$ -сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (рис. 29, *a*, *б*). Она существенно не отличается от исходной закаленной, но микродифракционная картина получилась иной: появление ярких рефлексов-тяжей вдоль направлений $\langle 111 \rangle_{L1_0}$ вместо точечных говорит об утонении пластинок микродвойников в пакете до размеров, соизмеримых с межплоскостным расстоянием. Расшифровка дает классический пример двойникования по системе $\{111\}\langle 112 \rangle_{L1_0}$. Утонение микродвойников, по-видимому, произошло из-за частичного восстановления β -матрицы при отжиге и появления прослоек β -фазы между утонившимися $L1_0$ -микрочастицами. О появлении сверхструктуры Ni_5Al_3 при такой ориентации зоны, какая показана на рис. 29, *a*, *б*, однозначно судить нельзя, но и при других ориентировках дополнительных (по отношению к $L1_0$) экстрарефлексов обнаружено не было. В двухфазных модельных ($\beta+\gamma$)-сплавах структура исходного мартенсита после отжига при 190°C практически не изменилась, а признаков появления сверхструктуры Ni_5Al_3 не обнаружено. В сплаве $\text{Ni}_{63}\text{Cr}_{10}\text{Al}_{27}$ наблюдались пакеты микродвойникового $L1_0$ -мартенсита с редко встречающимися участками $14M$ -мартенсита (рис. 29, *г*), а в мартенсите сплава $\text{Ni}_{58.5}\text{Co}_5\text{Cr}_{10.5}\text{Al}_{26}$ стала заметна его микронеоднородность (рис. 29, *в*). Только в одном сплаве — в β/γ -эвтектике сплава $\text{Ni}-15\text{Co}-17\text{Cr}-10\text{Al}$ с 15 масс.% Co отжиг при 190°C спровоцировал начало $L1_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ -упорядочения: на микроэлектроннограммах появились очень слабые экстрарефлексы с дробными (кратными $1/4$) индексами hkl_{L1_0} (рис. 30).

Таким образом, при определенных температурно-временных условиях в жаростойких β/γ -эвтектиках системы Ni-Co-Cr-Al в

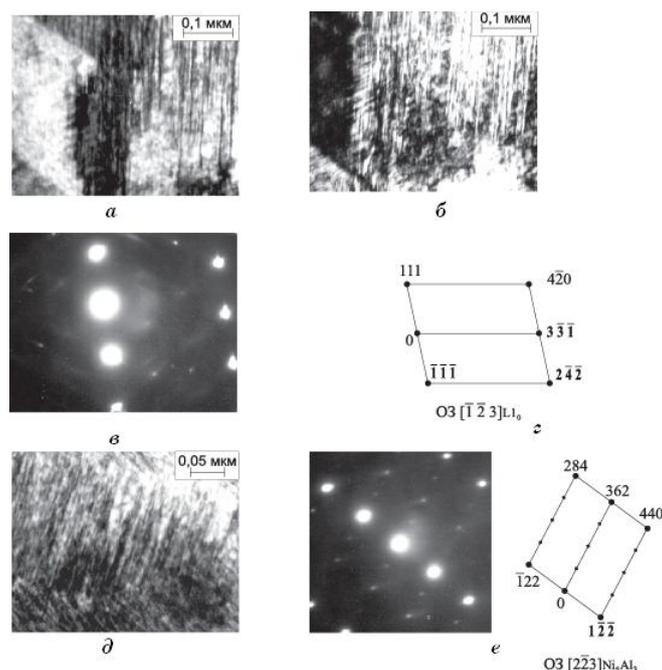


Рис. 30. Превращение $L1_0 \rightarrow Ni_5Al_3$ в результате низкотемпературного отжига закаленного эвтектического сплава Ni–15Co–17Cr–10Al (190°C , 2 ч., охлаждение в воде), a – z — ось зоны $[1\bar{2}3]_{L1_0}$, b — ТП в рефлексе $(111)_{L1_0}$.

сложнолегированном $\beta(B2)$ -твердом растворе возникают сверхструктуры более высокого ранга, чем исходная $B2$ -матрица, а именно сверхструктуры A_2B (Ni_2Al) или A_5B_3 (Ni_5Al_3), обнаруженные в 70-х гг. в сплавах Ni–Al. Эти сверхструктуры образуются в β -сплавах в концентрационной области проявления их неустойчивости, когда при резкой закалке решетка β -фазы претерпевает мартенситное $B2 \rightarrow L1_0$ или $B2 \rightarrow 14M$ -превращение (или, по крайней мере, находится в предпереходном метастабильном состоянии), а при медленном охлаждении — диффузионный распад с выделением частиц γ' - Ni_3Al .

Образование сверхструктур Ni_2Al и, особенно, стабильной сверхструктуры Ni_5Al_3 , на наш взгляд, можно считать еще одним (третьим) видом проявления неустойчивости β -фазы. Появление этих сверхструктур возможно не только в эвтектических β/γ -сплавах Ni–Co–Cr–Al, но и в более широком круге двухфазных ($\beta+\gamma$)- или ($\beta+\gamma'$)-сплавах, содержащих не менее 50 масс.% Ni и 7 масс.% Al. Необходимым условием развития такого упорядочения β -твердого раствора в процессе низкотемпературного отжига является пересыщение его переходным элементом по отношению к предельной равновес-

ной растворимости при температуре этого отжига.

Упорядочение $B2 \rightarrow A_2V$ (Ni_2Al) в β/γ -эвтектических сплавах обнаружено после отжигов при температурах 350–450°C и происходит в результате микрорасслоения β -твердого раствора по никелю по механизму спинодального распада. Сверхструктура A_2V формируется в микроучастках, обогащенных никелем, в виде ультрадисперсных частиц, когерентно связанных с матричной фазой. Образование этих частиц приводит к обеднению β -матрицы по никелю и ее стабилизации по отношению к мартенситному превращению. Если при 350°C сверхструктура A_2V фиксируется после 48-ми часовой выдержки, то при 450°C — уже после двухчасовой. Однако, в последнем случае в хромсодержащих сплавах параллельно с микрорасслоением по никелю и упорядочением $B2 \rightarrow A_2V$ (Ni_2Al) происходит микрорасслоение β -твердого раствора по хрому и выделение ультрадисперсных частиц α -Cr.

При температуре 550°C во всех исследованных метастабильных и нестабильных β -, ($\beta+\gamma$)- и ($\beta+\gamma'$)-сплавах вместо микрорасслоения и упорядочения $B2 \rightarrow A_2V$ развивается гетерогенное атомное упорядочение $B2 \rightarrow A_5V_3$. Новая сверхструктура в сложнолегированных β -твердых растворах, также как и сверхструктура Ni_5Al_3 в двойных β -сплавах Ni–Al, образуется по механизму гетерогенного зарождения и роста в $B2$ -матрице отдельных крупных частиц дискообразной формы с внутренней тонкопластинчатой микродоменной структурой. В многокомпонентных сплавах упорядочение $B2 \rightarrow A_5V_3$ имеет характерную для диффузионных процессов кинетику, но более вялую, чем в β -сплавах Ni–Al. Этот факт можно объяснить тем, что хром, содержащийся в исследованных сплавах в количестве 10–20 масс.%, из-за малой растворимости в сверхструктуре A_5V_3 препятствует ее росту и оказывает сильное тормозящее воздействие на упорядочение $B2 \rightarrow A_5V_3$.

Во время отжигов при температурах 450–600°C параллельно с процессами упорядочения $B2 \rightarrow A_2V$ (при 450°C) или $B2 \rightarrow A_5V_3$ (при 550–600°C) в хромсодержащих сплавах происходит распад β -твердого раствора с выделением частиц α -Cr. Кобальт в количестве до 15 масс.%, повышая растворимость хрома в $B2$ -решетке, практически не влияет на процессы упорядочения β -твердого раствора, но снижает интенсивность его распада.

Появление сверхструктур типа A_2V или A_5V_3 сопровождается стабилизацией $B2$ -матрицы по отношению к мартенситному превращению, что для жаростойких композиций, на первый взгляд, можно считать полезным. Но, к сожалению, сверхструктура A_2V нестабильна, а стабильная фаза со сверхструктурой A_5V_3 еще более хрупкая, чем исходная $\beta(B2)$ -фаза. Поэтому, на наш взгляд, нужно искать возможности подавления процессов упорядочения в разрабатываемых жаростойких β/γ -композитах. В качестве достаточно

эффективного способа может быть предложено увеличение в этих эвтектиках концентрации хрома до 20–22 масс. %.

Авторы выражают благодарность д.т.н., проф. В. С. Литвинову и к.т.н. Н. В. Катаевой, принимавшим участие в совместных исследованиях.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Гринберг, М. А. Иванов, *Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение* (Екатеринбург: УрО РАН: 2002).
2. П. Т. Коломыщев, *Жаростойкие диффузионные покрытия* (Москва: Металлургия: 1979).
3. Ю. А. Тамарин, *Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД* (Москва: Машиностроение: 1978).
4. О. А. Банных, Н. П. Лякишев, К. Б. Поварова, *Перспективные материалы*, №32: 69 (1995).
5. К. Б. Поварова, О. А. Банных, *Материаловедение*, №2: 27 (1999) и №3: 29 (1999).
6. *Материалы с эффектом памяти формы: Справочник* (Ред. В. А. Лихачев) (С.-Петербург: НИИХ СПбГУ: 1997), т. 1; idem, (1998), тт. 2–4.
7. С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, *ФММ*, **102**, №4: 418 (2006).
8. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлургиздат: 1962).
9. Г. В. Самсонов, Н. М. Винницкий, *Тугоплавкие соединения* (Москва: Металлургия: 1976).
10. В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин, *Алюминиды* (Киев: Наукова думка: 1965).
11. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, И. М. Заливин, *Проблемы прочности*, №11: 111 (1976).
12. Ф. Лавес, *Теория фаз в сплавах* (Москва: Металлургиздат: 1961).
13. T. Hughes, E. P. Lautenschlager, J. V. Cohen, and J. O. Brittain, *J. Appl. Phys.*, **42**: 3705 (1971).
14. S. Rosen and J. A. Goebel, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, No. 4: 722 (1968).
15. В. Ф. Башев, И. С. Мирошниченко, Ф. Ф. Доценко, *Металлы*, №6: 55 (1989).
16. Л. Н. Гусева, Е. С. Макаров, *Докл. АН СССР*, **77**, №4: 615 (1951).
17. A. Ball, *Met. Scien. Journ*, **1**, No. 3: 47 (1967).
18. В. С. Литвинов, Л. П. Зеленин, Р. Ш. Шкляр, *ФММ*, **31**, №1: 138 (1971).
19. S. Chakravorty and C. Wayman, *Metal. Trans. A*, **7A**: 555 (1976).
20. I. M. Robertson and C. M. Wayman, *Metallography*, **17**: 43 (1984).
21. R. J. Wasilewski, S. R. Butler, and J. E. Hanlon, *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, No. 9: 1357 (1967).
22. J. Bevk, R. A. Dodd, and P. R. Strutt, *Met. Trans.*, **4**, No. 1: 159 (1973).
23. M. J. Marcinkowski and R. M. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **34**, No. 8: 2135 (1963).
24. Д. Х. Вестбрук, *Механические свойства металлических соединений* (Москва: Металлургиздат: 1962).
25. J. H. Westbrook, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, No. 1: 54 (1956).
26. Д. Четтерей, Р. С. Де-Врис, Ж. Ромео, *Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее* (Ред. М. Фонтана, Р. Стейл) (Москва: Металлургия: 1980), т. 6.

27. В. В. Мартынов, К. Энами, Л. Г. Хандрос, С. Ненно, А. В. Ткаченко, *ФММ*, **55**, №5: 982 (1983).
28. В. И. Левит, М. Й. Кауфман, *Тез. докл. XIX Уральской школы металлургов* (Екатеринбург: 2008), с. 51.
29. Р. В. Гард, В. М. Туркало, *Механические свойства металлических изделий* (Москва: Металлургиздат: 1962).
30. В. С. Литвинов, Е. Г. Панцырева, *Изв. АН СССР, Металлы*, №4:199 (1972).
31. Н. С. Столофер, Р. Г. Дэвис, *Механические свойства упорядочивающихся сплавов* (Москва: Металлургия: 1969).
32. Ч. Симс, В. Хагель, *Жаропрочные сплавы* (Москва: Металлургия: 1976).
33. Б. Е. Патон, Г. Б. Строганов, С. Т. Кишкин и др. *Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления* (Киев: Наукова думка: 1987).
34. Г. В. Купченко, Л. Н. Нестерович, *Структура и свойства эвтектических композиционных материалов* (Минск: Наука и техника: 1986).
35. В. Г. Бунтушкин, Д. А. Базылева, *Авиационная промышленность*, №2: 47 (1999).
36. К. Б. Поварова, А. В. Антонова, В. И. Бурмистров, О. А. Скачков, *Металлы*, №3: 75 (2005).
37. В. С. Литвинов, А. А. Архангельская, *ФММ*, **44**, №4: 826 (1977).
38. В. С. Литвинов, Е. Г. Лесникова, *ФММ*, **44**, №6: 1297 (1977).
39. С. В. Косицын, В. С. Литвинов, В. Г. Сорокин, М. А. Гервасьев, *ФММ*, **49**, №5: 1063 (1980).
40. Е. Г. Лесникова, В. С. Литвинов, *Термическая обработка и физика металлов* (Свердловск: Изд. УПИ: 1978), т. 4.
41. К. Б. Поварова, Н. К. Казанская, А. А. Дроздов, А. Е. Морозов, *Металлы*, №5: 58 (2006).
42. Н. М. Аристова, Л. А. Кучеренко, В. И. Фадеева и др, *Вестник МГУ. Химия*, №3: 307 (1978).
43. C. C. Jia, K. Ishida, and T. Nishizawa, *Met. and Mater. Trans. A*, **25A**: 473 (1994).
44. M. M. P. Janssen, *Met. Trans*, **4**, No. 6: 1623 (1973).
45. S. Shankar and L. L. Seigle, *Met. Trans.*, **A9**, No. 10: 1467 (1978).
46. В. Хагель, *Интерметаллические соединения* (Москва: Металлургия: 1970).
47. T. Helander and J. A. Agren, *Acta Mater.*, **47**, No. 4: 1141 (1999).
48. А. Я. Шиняев, О. Г. Пивкина, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: 1979).
49. R. W. Guard and E. A. Smith, *J. Inst. Metals*, **44**: 369 (1960).
50. С. Д. Герприкен, И. Я. Дехтяр, *Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе* (Москва: ГИФМЛ: 1960).
51. Y. K. Au and C. M. Wayman, *Scripta Metall.*, **6**, No. 12: 1209 (1972).
52. P. S. Khadkikar, J. E. Locci, K. Vedula, and G. M. Michal, *Met. Trans. A*, **24A**: 83 (1993).
53. Р. Ш. Шкляр, В. С. Литвинов, Е. Г. Панцырева, *ФММ*, **32**, №1: 181 (1971).
54. А. А. Архангельская, И. Н. Богачев, В. С. Литвинов, Е. Г. Панцырева, *ФММ*, **34**, №3: 541 (1972).
55. А. А. Архангельская, В. С. Литвинов, В. В. Полева, *ФММ*, **48**, №6: 1256 (1979).
56. K. Enami, S. Nenno, and K. Shimizu, *Trans JIM*, **14**: 161 (1973).
57. K. Enami, A. Nagasawa, and S. Nenno, *Scripta Metallurgica*, **12**: 223 (1978).
58. D. Schryvers, Y. Ma, L. Toth, and L. Tanner, *Acta Metall. Mater.*, **43**, No. 11: 4045 (1995).
59. D. Schryvers, Y. Ma, L. Toth, and L. Tanner, *Acta Metall. Mater.*, **43**, No. 11: 4057 (1995).

60. С. В. Косицын, Н. В. Катаева, А. И. Валиуллин, *ФММ*, **100**, №4: 57 (2005).
61. J. H. Zhu, D. P. Dunne, G. W. Delamore, and N. F. Kennon, *Monterey Institute for Advanced Studies*: 911 (1993).
62. N. F. Kennon, D. P. Dunne, and J. H. Zhu, *J. de Physique IV*, **5**, C8: 1041 (1995).
63. D. Schryvers, L. Njth, J. Van Humbeeck, and J. Beyer, *J. de Physique IV*, **5**, C8: 1029 (1995).
64. D. P. Dunne and J. H. Zhu, *Mat. Sci. Engin.*, **A273–275**: 690 (1999).
65. В. Г. Пушин, С. П. Павлова, Л. И. Юрченко. *ФММ*, **67**, №1: 164 (1989).
66. S. Muto, D. Schryvers, N. Merk, and L. E. Tanner, *Acta Metall. Mater.*, **41**: 2377 (1993).
67. L. E. Tanner, D. Schryvers, and S. M. Shapiro, *Mater. Sci. Eng.*, **A127**: 205 (1990).
68. Б. И. Николин, *Фазовые превращения мартенситного типа* (Киев: Наукова думка: 1993).
69. P. L. Potapov, S. Y. Song, V. A. Udovenko, and S. D. Prokoshkin, *Met. Mater. Trans. A*, **28A**: 1133 (1997).
70. V. V. Martynov, K. Enami, L. G. Khandros, A. V. Tkachenko, and S. Nenno, *J. de Physique*, **43**, C4: 659 (1982).
71. Е. Г. Лесникова, В. С. Литвинов, А. А. Архангельская, *ФММ*, **38**, №3: 580 (1974).
72. R. Kainuma, H. Ohtani, and K. Ishida, *Met. and Mater. Trans. A*, **27A**: 2445 (1996).
73. С. В. Косицын, И. И. Косицына, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, *Перспективные материалы*, №3: 59 (2005).
74. В. С. Литвинов, А. А. Архангельская, В. В. Полева, *ФММ*, **38**, №2: 383 (1974).
75. А. А. Архангельская, В. С. Литвинов, В. В. Полева, *ФММ*, **47**, №2: 388 (1979).
76. С. В. Косицын, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, В. С. Литвинов, *ФММ*, **91**, №4: 69 (2001).
77. С. В. Косицын, Н. В. Катаева, *ФММ*, **88**, №3: 85 (1999).
78. В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, В. Н. Хачин, *Предпереходные явления и мартенситные превращения* (Екатеринбург: УрО РАН: 1998).
79. Б. Н. Гузанов, С. В. Косицын, Н. Б. Пугачева, *Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении* (Екатеринбург: УрО РАН: 2004).
80. В. С. Литвинов, С. В. Косицын, Н. В. Катаева, *ФММ*, **84**, №3: 109 (1997).
81. S. H. Kim, M. N. Oh, and D. M. Wee, *Met. and Mater. Trans. A*, **34A**: 2089 (2003).
82. A. Lasamonie, *Extrait des Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, **280**: 1501 (1975).
83. В. С. Литвинов, А. А. Архангельская, *ФММ*, **43**, №5: 1044 (1977).
84. К. Enami and S. A. Nenno, *Trans. Japan Inst. Met.*, **19**: 571 (1978).
85. A. Lasamonie, *Proc. 6th Eur. Congr. on Electron Microscopy* (Ed. D. G. Brandon) (Jerusalem: Tal International: 1976), vol. **1**, p. 573.
86. A. Lasamonie, *Scripta Metallurgica*, **11**: 527 (1977).
87. F. Reunaund, *J. Appl. Cryst.*, **9**: 263 (1976).
88. F. Reunaund, *Scripta Metallurgica*, **11**: 765 (1977).
90. J. H. Yang and C. M. Wayman, *Mat. Sci. Eng.*, **A160**: 241 (1993).
91. T. A. Venkatesh and D. C. Dunand, *Metall. and Mater. Trans. A*, **31A**: 781 (2000).
92. A. S. Murthy and E. Goo, *Acta Metall. Mater.*, **41**: 2135 (1993).
93. К. Enami, *J. de Physique*, **43**, C4: 727 (1982).
94. В. С. Литвинов, А. А. Архангельская, *Термическая обработка и физика металлов* (Свердловск: УПИ: 1982).
95. С. В. Косицын, *Сплавы и покрытия на основе моноалюминиды никеля* (Екатеринбург: УрО РАН: 2008).