

## **Особенности взаимодействия интерметаллидов на основе Ti – Al, Ni – Al с металлическими подложками Ti и Ni в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза**

**А. Е. Сычев, С. Г. Вадченко, О. Д. Боярченко, D. Vrel, Н. В. Сачкова**

---

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) применяется для получения алюминидов титана и никеля с различными эксплуатационными свойствами, что актуально для формирования соединений в режиме СВС и нанесения покрытий на интерметаллидные и металлические подложки (например, Ti, Ni, Al и др.). Исследованы возможности нанесения интерметаллидных покрытий и соединения (сварки) подобных материалов в режиме СВС.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сварка, интерметаллиды.

---

The joining of intermetallic parts to the metals (Ti, Ni) or different intermetallics (e.g. NiAl, TiAl) is important for high-temperature applications. Traditional fusion welding is difficult to apply due to the large thermal expansion mismatch between the intermetallics to be joined and the filler material. Brazing and diffusion bonding are also inefficient, energy-consuming, and must be carried out in vacuum or protective atmosphere. Meanwhile, Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) that is widely used for production of powders, compact materials and parts holds considerable promise as a method of joining various component parts. SHS-produced Ti–Al and Ni–Al intermetallics have been successfully joined to mechanically activated Ti and Ni substrates by SHS reactions under moderate pressure.

**Keywords:** SHS, joining, intermetallics.

---

### **Введение**

Многочисленные работы по изучению процессов диффузии в металлах направлены на определение скорости и механизма перемещения атомов вещества в кристаллической решетке [1, 2].

Среди интерметаллидов наибольший интерес вызывают алюминиды титана и никеля. Высокая температура плавления, низкая плотность, высокие модули упругости, возрастание предела текучести TiAl с повышением температуры, стойкость к окислению и возгоранию, высокое отношение прочность/плотность, жаропрочность — все это создает благоприятные условия для применения данного материала в качестве конструкционного для авиакосмических двигателей нового поколения [3].

Одним из наиболее прогрессивных методов синтеза интерметаллидов на данный момент является

СВС, что обусловлено простотой технологического оборудования, экономичностью процесса, приемлемым временем получения продукции [4, 5]. Кроме того, в процессе СВС выделяется значительное тепло, которое может быть использовано не только для дальнейшей переработки или формирования структуры синтезируемого материала (например, литых или заданной пористости), но и в качестве источника дополнительного тепла для процессов спекания, пайки или сварки разнородных материалов. При этом синтезируемое вещество служит припоем или сварочным материалом, формирующим соединительный шов. Для соединения однородных материалов без припоев или с применением традиционных припоев СВС может быть использован как источник тепла с регулируемой в широких пределах температурой и временем нагрева. Например, в работе [6] был разработан метод соединения графитовых

материалов как между собой, так и с тугоплавкими металлами.

Особый интерес представляет сварка металлов и сплавов в условиях дефицита энергии, например, в космосе [7]. Достаточно широкий спектр интерметаллидов и твердых растворов, образующихся между различными металлами, позволяет через ряд промежуточных слоев получить непрерывный переход между несовместимыми металлами. В настоящее время в мире ведутся разработки методов сварки с использованием СВС [8 – 16].

Цель работы — изучение особенностей соединения (наплавки) интерметаллидов на основе Ti – Al и Ni – Al с металлическими подложками (титан, никель), с модифицированной поверхностью в режиме СВС.

### Методика эксперимента

В экспериментах использовали порошки металлов Ni (чешуйки, 0,37 – 11 мкм, Aldrich), Al (сферический, 40 – 100 мкм, 99,5%, Prolabo), Ti (менее 45 мкм, 99,5%, Alfa Aesar) и металлические подложки Ni (99,98%, Alfa Aesar), Ti (99,991%, Alfa Aesar). Предварительно порошковые смеси Ni : Al = 1 : 1, Ti : Al = 1 : 1 перемешивали в течение 6 ч в смесителе Turbula. Из приготовленных смесей прессовали образцы в цилиндрической пресс-форме диаметром 10 мм под давлением 300 бар до относительной плотности 0,65. Металлические подложки диаметром 6,35 мм и высотой 2,5 мм также предварительно обрабатывали с реакционными смесями в механоактивной мельнице Fritsch (Pulversette 7) в течение 30 мин при соотношении массы шаров и порошковой смеси равном 10. В результате обработки в механоактиваторе на поверхности металлических подложек Ni и Ti образовывался слой из наклепанных частиц порошков Ni, Al и Ti толщиной от 50 до 100 мкм, в зависимости от используемой порошковой смеси. Ранее подобный способ подготовки поверхности использовали в [7]. Взаимодействия частиц с подложками с образованием новых фаз после механической обработки не обнаружено.

Эксперименты по соединению интерметаллидов с металлическими подложками проводили по схеме, представленной на рис. 1.

Прессованные образцы на основе Ti – Al и Ni – Al устанавливали на модифицированных металлических подложках Ni или Ti (в различной конфигурации) и поджимали верхним пуансоном с постоянной нагрузкой 5 кг для создания более плотного контакта между таблеткой и металлической подложкой с целью формирования прочного соеди-

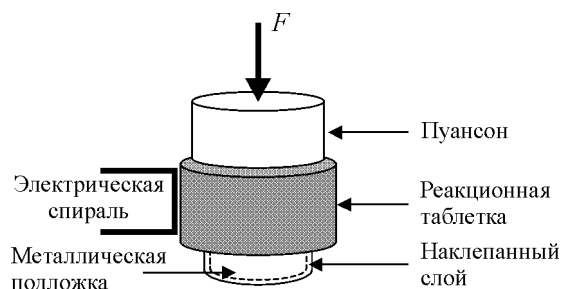


Рис. 1. Схема организации эксперимента.

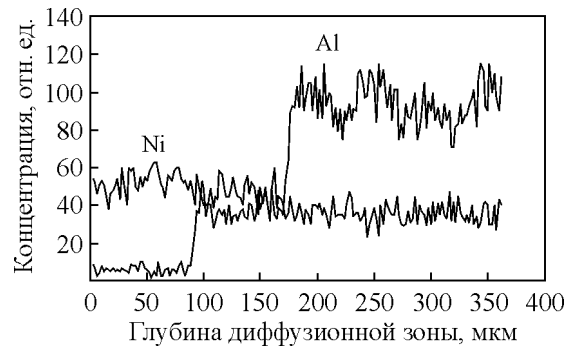
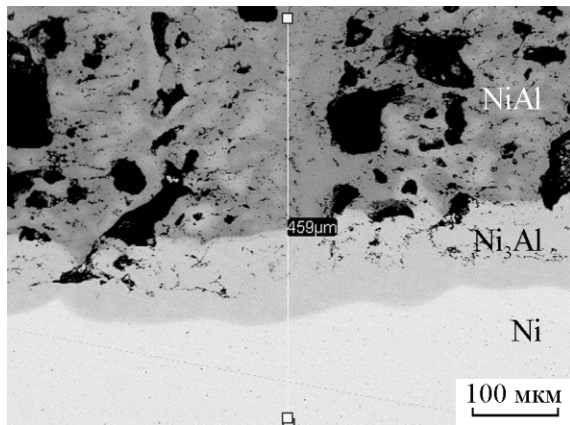
нения подложки с интерметаллидным покрытием. Реакцию в прессованных образцах инициировали пропусканием электрического тока через углеродную фольгу. Эксперименты проводили на воздухе. При такой организации процесса возможно решение двух задач: получение на подложке интерметаллидных покрытий из наклепанных порошков и материала реакционного образца или соединение подложки из различных материалов через переходный интерметаллидный слой. После проведенных экспериментов образцы интерметаллидов, соединенные с металлическими подложками, исследовали методами оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

### Результаты экспериментов

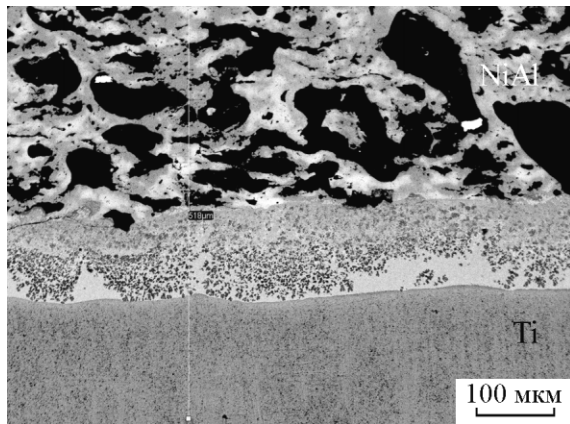
#### Соединение Ni – Al с Ni подложкой

Исследования в бинарной системе Ni – Al проводили также применительно к соединению интерметаллидов на основе NiAl с металлическими подложками [17 – 21].

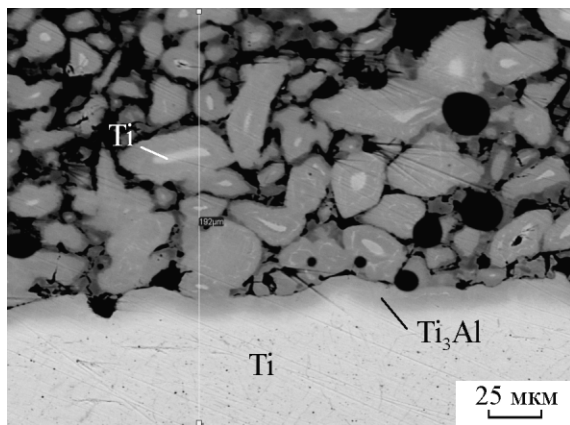
При СВС-реакции в реакционной таблетке из смеси Ni + Al в первую очередь происходит плавление Al. С ростом температуры реакции увеличивается текучесть Al, приводящая к смачиванию частиц Ni и растеканию по нему жидкого Al с дальнейшим формированием и ростом слоев продуктов реакции. При этом происходит растворение Ni в Al и насыщение раствора Ni вплоть до достижения концентрации, соответствующей на диаграмме состояния предельной растворимости Ni в Al. Улучшение смачивания жидким Al частиц Ni и Ni-подложки с ростом температуры приводит к более полному контакту между реагентами и металлической подложкой. Это в свою очередь приводит к ускорению процесса растворения Ni в расплаве Al, образованию продуктов реакции и формированию интерметаллидного покрытия. В системе Ni – Al, согласно диаграмме состояния, существуют интерметаллиды NiAl<sub>3</sub> (42 масс. % Ni), Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (59,2 масс. % Ni), NiAl (68,5 масс. % Ni) и Ni<sub>3</sub>Al



a



б



в

Рис. 2. Переходные зоны между: а – Ni-подложкой и таблеткой Ni + Al, б – Ti-подложкой и таблеткой Ni + Al, в – Ti-подложкой и таблеткой Ti+Al и концентрационные профили распределения элементов в них.

(86,7 масс. % Ni). При повышении концентрации никеля до 78,8 масс.% образуется эвтектика с температурой плавления 1385°C. На первой стадии реакции образуется слой интерметаллида NiAl<sub>3</sub>, после чего через слой образовавшегося продукта происходит диффузия элементов с образованием фаз Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и NiAl. Рентгенофазовый анализ продуктов

горения таблетки из смеси Ni + Al показал наличие фазы NiAl и незначительного количества непрореагировавшего Ni.

Анализ микроструктуры в области соединения подложки с реакционной таблеткой показывает (рис. 2а), что переходная зона состоит из нескольких слоев, образовавшихся в результате взаимодействия

металлической подложки, наклепанного слоя из частиц Ni и Al и реакционной таблетки, спрессованной из порошков Ni и Al. Тепло, выделившееся в реакционной таблетке в результате СВС-реакции, способствует протеканию процессов реакционной диффузии в металлической подложке и наклепанном слое и их взаимодействию с реакционной таблеткой. Толщина переходного слоя составляет примерно 100 – 120 мкм, при этом по результатам энерго-дисперсионного анализа концентрационные профили распределения Ni и Al в области переходной зоны имеют плавное изменение концентрации для Ni и резкое для Al. Концентрационный профиль несимметричен, так как атомы Al перемещаются только в сторону Ni-подложки, а атомы Ni диффундируют в переходной слой, как со стороны подложки, так и со стороны реакционной смеси Ni + Al. Этим, в частности, объясняется образование в переходной зоне интерметаллида с наибольшим содержанием никеля — Ni<sub>3</sub>Al. Кроме того, существенную роль играют различие коэффициентов диффузии Ni в Al и Al в Ni, эффект Киркендалла и тепловые параметры процесса (градиент температуры, высокие скорости нагрева и остывания).

Наблюдается проникновение атомов Al в Ni-подложку. Слои продуктов хорошо сформированы, их состав изменяется при переходе от металлической подложки к продукту реакции и зависит от глубины взаимной диффузии реагентов. Исходя из результатов энерго-дисперсионного анализа, можно сделать предположение об образовании со стороны никелевой подложки слоя твердого раствора (87,1 масс. % Ni). Со стороны таблетки из смеси Al + Ni формируется эвтектический слой. Между ними образуется слой практически стехиометрического Ni<sub>3</sub>Al. Последовательность слоев в переходной зоне находится в соответствии с диаграммой состояния системы Ni – Al.

### *Соединение Ni – Al с Ti подложкой*

При соединении титана и его сплавов с другими металлами необходимо учитывать, что титан обладает высокой удельной прочностью вплоть до 450 – 500°C и хорошей коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. В системе Ni + Al – (Ti + Al)Ti протекают параллельные реакции между Ni и Al в реакционной таблетке, между Ti и Al в наклепанном на титан слое и между промежуточными и конечными продуктами реакции с металлической Ti-подложкой. Процессы взаимодействия в системе Ni – Al описаны выше и в этом случае по данным рентгенофазового анализа прореагировавшая таб-

летка также состоит в основном из NiAl. Что касается взаимодействия титановой подложки с Al, Ni и продуктами реакции Ni + Al, то известно, что растворимость титана в алюминии мала даже при максимальных температурах горения (адиабатическая температура горения системы Ni + Al составляет 1638°C). В результате диффузии Al из расплава в частицы Ti и Ti-подложку происходит образование интерметаллидов различного состава. На первой стадии процесса образуется фаза TiAl<sub>3</sub> (37,2 масс.% Ti), которая находится в равновесии с расплавом Al. При дальнейшем протекании реакции возможно образование фаз с большим содержанием титана: TiAl<sub>2</sub> (47 вес. % Ti), TiAl (64 вес.% Ti), Ti<sub>3</sub>Al (82,8 масс.% Ti). На рис. 2б представлены микроструктура переходной зоны и концентрационные профили Ti, Ni и Al. Атомы Ti из титановой подложки диффундируют в направлении реакционной таблетки на основе Ni и Al. При этом наибольшие диффузионные затруднения возникают на границе подложка – наклепанный слой и переходный слой – реакционная таблетка Ni – Al. Толщина переходного слоя составляет около 120 мкм.

Можно выделить ряд областей и слоев, отличающихся концентрацией образующих их элементов. Атомы Ni и Al проникают в материал подложки на незначительную глубину, по-видимому, в основном по межзеренным границам рекристаллизованного титана. В приповерхностном слое подложки толщиной около 10 мкм можно выделить три слоя с постепенно увеличивающейся концентрацией Al и Ti по мере приближения к границе раздела титан – наклепанный слой. В наклепанном слое матрица имеет состав, близкий к TiNi<sub>0,5</sub>Al<sub>0,4</sub>, в которой из расплава кристаллизуются зерна близкие по составу к Ti<sub>2</sub>Ni с небольшим содержанием алюминия и Ti<sub>3</sub>Al с небольшим содержанием никеля.

### *Соединение Ti – Al с Ti подложкой*

Система Ti – Al характеризуется наличием основных соединений: TiAl<sub>3</sub>, TiAl и Ti<sub>3</sub>Al [4]. Соединения TiAl и TiAl<sub>3</sub> образуются по перитектическим реакциям при температурах 1460 и 1340°C, соответственно, а Ti<sub>3</sub>Al — по перитектоидной — при 1255°C. Механизм структурообразования зависит от состава исходной реакционной смеси. Первая стадия структурообразования алюминидов титана — плавление Al и его растекание в пористой среде исходного образца. Диффузия атомов Al в решетку Ti приводит к зарождению в диффузионной зоне интерметаллидного соединения TiAl<sub>3</sub>. В литературе отмечается, что при образовании интерметаллида

TiAl<sub>3</sub> возникают внутренние сжимающие и внешние растягивающие напряжения. В дальнейшем происходит образование TiAl. При распространении процесса вглубь Ti-подложки или частицы Ti концентрация Al уменьшается, что приводит к образованию Ti<sub>3</sub>Al. Более крупные зерна Ti не успевают полностью прореагировать с Al и после окончания реакции образуют кольцевые структуры на основе Ti – Al, в центре которых остается исходный Ti (рис. 2в). Рентгенофазовый анализ показал, что прореагировавшая таблетка имеет следующий фазовый состав: Ti<sub>3</sub>Al, TiAl и Ti. Переходная зона имеет достаточно гладкий концентрационный профиль Ti и Al, который свидетельствует об отсутствии диффузионных барьеров на границах раздела подложка Ti – наклепанный слой Ti + Al – реакционная таблетка Ti – Al. Толщина диффузионной зоны составляет около 20 – 30 мкм.

Как и в предыдущем случае, глубина диффузии Al в Ti-подложку невелика. На глубине около 3 мкм концентрация Al достигает 18 масс. %, а приповерхностный слой представляет собой фазу Ti<sub>3</sub>Al. Концентрация Ti в мелких частицах, прилегающих к поверхности Ti, также находится в пределах области гомогенности алюминида Ti<sub>3</sub>Al. Концентрация Ti в центре крупных частиц соответствует исходному титану.

### Заключение

Можно выделить общее для трех различных рассмотренных систем:

1. Глубина диффузии в компактный металл подложки элементов из наклепанного слоя и реакционной таблетки невелика, что обусловлено прежде всего большим градиентом температуры на границе “горячая” таблетка – “холодная” подложка.

2. Несмотря на диффузионные ограничения, на границе подложка – реакционная таблетка образуется непрерывная градиентная зона, состоящая из переходных слоев интерметаллидов, твердых растворов и эвтектик, благодаря которым образуется прочное соединение подложки с прореагировавшей таблеткой.

3. Весьма существенным фактором, влияющим на образование соединения между металлической подложкой и интерметаллидом, является предварительная механическая обработка подложек в активаторе. Вследствие этой обработки на поверхности металла формируется плотный реакционно-способный слой активированной смеси порошков.

Полученные результаты показывают перспективность предложенного метода для получения покрытий и соединения металлов и сплавов (интерметаллидов) с использованием СВЧ.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов”.*

### Литература

1. Герцирик С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1960, 564 с.
2. Kazakov N.F. Diffusion Bonding of Materials, Pergamon Press, 1985, (English version). Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка в вакууме. М.: Машиностроение, 1968, 331 с.
3. Nazmy M., Lupinc V. Materials for advanced power engineering. Editors: Lecomte-Beckers J., Carton J.M., Schubert F., Ennis P.J. Forschungszentrum Julich GmbH, 2002, v. 21, Part I, p. 43 – 56.
4. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Из-во Томского университета, 1989, 214 с.
5. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Штейнберг АС и др. Способ соединения материалов. Авт. свид. № 747661, бюллетень изобретений, 1980, № 26, с 55.
6. Shcherbakov V.A., Shteinberg A.S. SHS Welding of Refractory Materials, Int. J. of SHS, 1993, v. 2, no. 4, p. 357 – 369.
7. Shcherbakov V. A., Sytshev A. E., Sachkova N. V. Interaction of SHS-produced melt with a Ti surface in microgravity conditions. Int. J. of SHS, 2010, v. 19, no. 2, p. 141 – 149.
8. Cho G.S., Yang J.H., Choe K.H., Lee K.W., Ikenaga A. Effect of applied pressure on the joining of combustion synthesized Ni<sub>3</sub>Al Intermetallics with Al alloy. J. Mater. Sci. Technol., 2008, v. 24, no. 1, p. 123 – 126.
9. Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Sachkova N.V., Sytshev A.E. deposition of composite metallic coating onto Al through Mechanical impregnation followed by thermal treatment. Int. J. of SHS, 2010, v. 19, no. 3, p. 178 – 185.
10. Pascal C., Marin-Ayral R.M., Terdenac J.C., Merlet C. Combustion synthesis: a new route for repair of gas turbine components – principles and metallurgical structure in the NiAl/RBD61/superalloy junction. Materials Science and Engineering A, 2003, v. 341, p. 144 – 151.
11. Cao J., Feng J.C., Li Z.R. Joining of TiAl intermetallic by self-propagating high-temperature synthesis. J. Mater. Sci., 2006, v. 41, p. 4720 – 4724.
12. Messler R.W., Zurbuchen M.A., Orling T.T. Welding with self-propagating high-temperature synthesis. Weld. J., 1995, v. 74, no. 10, p. 37 – 41.
13. Mukasyan A.S., White J. D. E. Combustion joining of refractory materials. Int. J. of SHS, 2007, v. 16, no. 3, p. 154 – 168.
14. Messler R.W., Orling T.T. Joining by SHS. Adv. Powder Metall. Part. Mater., 1994, v. 6, p. 273 – 285.

15. Uenishi K., Sumi H., Kobayashi K.F. Joining of the intermetallic compound TiAl using self-propagating high-temperature synthesis reaction. *Z. Metallkd.*, 1995, v. 86, no. 1, p. 64 – 68.
16. Pascal C., Marin-Ayral R.M., Tedenac J.C. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.*, 2002, v. 337, no. 1, 2, p. 221–225.
17. Thompson R.J., Zhao J.-C., Hemker K.J. Effect of ternary elements on a martensitic transformation in b-NiAl. *Intermetallics*, 2010, v. 18, p. 796 – 802.
18. Филимонов В.Ю. Особенности процессов структурообразования в бинарных системах, взаимодействующих по механизму реакционной диффузии. *Ползуновский вестник*, 2005, №4-16, p. 36 – 42.
19. Lo'pez G.A., Sommadossi S., Gust W., Mittemeijer E.J., Zieba P. Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections. *Interface science*, 2002, v. 10, p. 13 – 19.
20. Khanna P.K., Sommadossi S., Lo'pez G., Bhatnagar S.K., Zieba P., Vivas Hohl J.A., Gust W., Mittemeijer E.J. Novel Ni/Al/Ni diffusion soldered joints for high temperature applications. *Jornadas SAM 2000, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, Agosto de 2000, p. 179 – 184.
21. Sytschev A.E., Vadchenko S. G., Kamynina O. K., Sachkova N. V. Simultaneous Synthesis and Joining of a Ni–Al-Based Layer to a Mo Foil by SHS. *Int. J. of SHS*, 2009, v. 18, no. 3, p. 213 – 216.

***Сычев Александр Евгеньевич** — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка), кандидат технических наук, заместитель директора Института по науке. Специалист в области структуро- и фазообразования процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.*

***Вадченко Сергей Георгиевич** — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области процессов горения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*

***Боярченко Ольга Дмитриевна** — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка), младший научный сотрудник. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*

***Vrel Dominique** — Universite Paris, CNRS, Institut Galilee (France), Ph.D., research associate. Специалист в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, экструзии, механоактивации.*

***Сачкова Нина Викторовна** — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка), научный сотрудник. Специалист в области электронной микроскопии неорганических материалов.*