

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Щукин Александр Сергеевич

Исследование взаимодействия продуктов горения
системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W, Mo и Ta

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н. Сычёв А.Е.

Черноголовка – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	13
1.1. История разработки сплавов на основе NiAl, их свойства и применения	13
1.1.1. Интерметаллиды системы Ni-Al	13
1.1.2. История создания сплавов на основе NiAl	16
1.1.3. Свойства материалов на основе NiAl	17
1.1.4. Легирование сплавов на основе NiAl	18
1.1.5. Применение псевдобинарных эвтектических сплавов на основе NiAl для получения наноразмерных структурных составляющих	22
1.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	23
1.2.1. Общие сведения о СВС	23
1.2.2. Разновидности СВС	27
1.3. Способы получения интерметаллидов	28
1.3.1. Общие сведения о способах получения интерметаллидов	28
1.3.2. Получение интерметаллидов методом СВС	28
1.3.3. Получение интерметаллидов на основе NiAl	29
1.3.4. Получение NiAl методом СВС	30
1.4. Тройные системы на основе подсистемы Ni-Al	32
1.4.1. Тройная система Ni-Al-W	33
1.4.2. Тройная система Ni-Al-Mo	35
1.4.3. Тройная система Ni-Al-Ta	38
Выводы по Главе 1	40
ГЛАВА 2. Методы проведения экспериментов и анализа СВС-продуктов	42
2.1. Термодинамический анализ по программе «Thermo»	42
2.2. Подготовка образцов для проведения экспериментов	42
2.3. Методы проведения экспериментов	44
2.3.1. Нанесение покрытий и подготовка реакционных смесей с помощью механической активации (МА)	44
2.3.2. Проведение термообработки (ТО)	45

2.3.3. Температурные измерения образцов в СВС-процессах	46
2.3.4. Скоростная видеосъёмка СВС-процесса	46
2.3.5. Проведение СВС-экспериментов	46
2.3.6. Проведение СВС на образцах малого размера	50
2.3.7. Проведение электротеплового взрыва в образцах под нагрузкой	51
2.4. Методы анализа синтезированных материалов	52
2.4.1. Электронная микроскопия (СЭМ)	52
2.4.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)	53
2.4.3. Время-пролётная масс-спектрометрия (TOF-SIMS)	53
2.4.4. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЭМ)	54
2.4.5. Измерение микротвердости	54
ГЛАВА 3. Взаимодействие интерметаллидов на основе Ni-Al с W в процессе СВС	55
3.1. Структурообразование в порошковой смеси Ni-Al-W	55
3.2. Горение и структурообразование в порошковой смеси Ni-Al-W-NiO	61
3.2.1. Предварительный термодинамический анализ	61
3.2.2. СВС в системе Ni-Al-W-NiO	63
3.2.3. Инициирование СВС-реакции в системе Ni-Al-W-NiO	65
3.2.4. Исследования микроструктуры синтезированных образцов системы Ni-Al-W-NiO	68
3.3. Взаимодействие NiAl с W подложкой в виде фольги	77
3.3.1. Формирование переходного слоя между W фольгой и интерметаллидом NiAl	77
3.3.2. Микротвёрдость переходной зоны NiAl/W	83
3.3.3. Исследование тонкой структуры переходной зоны, образующейся между расплавом NiAl и подложкой из W в процессе СВС	85
3.4. Получение сплава высокой плотности на основе системы W-Ni-Al методом электротеплового взрыва под нагрузкой	88
Выводы по Главе 3	94
ГЛАВА 4. Взаимодействие интерметаллидов на основе Ni-Al с Mo в процессе СВС	96
4.1. Нанесение покрытия из Ni-Al на Mo подложку методом механической активации	96
4.2. Термообработка Mo цилиндрических подложек с нанесённым МА-	100

покрытием	
4.3. Нанесение покрытия из NiAl на Mo подложку, подвергнутой МА-обработке	101
4.4. Взаимодействие NiAl с Mo подложкой в виде фольги	105
4.5. Двустороннее взаимодействие NiAl с Mo подложкой в виде фольги	110
4.5.1. Измерение микротвёрдости переходной зоны NiAl/Mo	112
4.5.2. Исследование структурных элементов переходной зоны NiAl/Mo	113
4.5.3. Исследование поверхности излома переходной зоны NiAl/Mo	118
4.5.4. Химическое травление переходной зоны Mo/NiAl	118
Выводы по Главе 4	120
ГЛАВА 5. Взаимодействие интерметаллидов на основе Ni-Al с Ta в процессе СВС	121
5.1. Нанесение покрытия из Ni-Al на Ta подложку методом механической активации	121
5.2. Нанесение покрытия из NiAl на Ta подложку, подвергнутой МА-обработке	124
5.3. Взаимодействие NiAl с Ta подложкой в виде фольги	127
5.4. Двустороннее взаимодействие NiAl с Ta подложкой в виде фольги	131
5.5. Исследование переходной зоны Ta/NiAl	134
5.6. Химическое травление переходной зоны Ta/NiAl	143
Выводы по Главе 5	145
Общие выводы по работе	146
ЛИТЕРАТУРА	149
ПРИЛОЖЕНИЕ	168

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования

Создание материалов нового поколения вызвано необходимостью увеличения времени эксплуатации деталей и конструктивных элементов при максимально высоких температурах, а также в снижении удельного веса материалов. Интерметаллидные соединения на основе NiAl благодаря комбинации физико-механических свойств являются перспективными для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах. NiAl обладает превосходной стойкостью к воздействию окружающей среды при всех температурах и является соединением с чрезвычайно высоким сопротивлением окислению по сравнению с другими высокотемпературными сплавами и материалами, используемыми для нанесения защитных покрытий.

Легирование сплавов на основе интерметаллидов системы Ni-Al позволяет изменять физико-механические свойства материалов, снижать низкотемпературную хрупкость, увеличивать прочностные характеристики за счёт образования твёрдых растворов, эвтектических композитов, дисперсных включений (преципитатов) твёрдых фаз. Одним из перспективных способов повышения прочностных характеристик интерметаллидных сплавов на основе NiAl является метод выделения преципитатов на основе фаз Геслера и Лавеса. Фазы Лавеса и интерметаллид NiAl могут образовывать псевдобинарные эвтектические структуры NiAl-TaNiAl, которые сильно влияют на прочностные параметры сплавов. Использование нитей и волокон из W и Mo в NiAl-матрице при получении интерметаллидных композитных материалов и эвтектических сплавов снижает пластичность NiAl за счёт переноса эффективной нагрузки с матрицы на волокна. Прочные межфазные контакты «матрица-волокно» приводят к увеличению высокотемпературной прочности и уменьшению низкотемпературной вязкости.

Свойство интерметаллида NiAl образовывать псевдобинарные эвтектические структуры с тугоплавкими металлами (W, Mo и др.) применяется в

настоящее время для изготовления наноразмерных волокон из этих металлов, а так же нанопористых мембран на основе NiAl. Для целого ряда практических применений используют наноразмерные нити и волокна на основе тугоплавких металлов W и Mo: для изготовления компонентов нанoeлектромеханических систем, в качестве компонентов композиционных материалов, в качестве катодов полевой эмиссии, в качестве кантилеверов для сканирующей туннельной микроскопии, в качестве газовых сенсоров, в качестве электродов, чувствительных к pH, а так же применяются в высокотемпературных приборах, в электронных устройствах и датчиках, в магнитных записывающих устройствах, в солнечных батареях, в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике и материаловедении, в высокотемпературной нанотехнологии в качестве источников поляризованного инфракрасного света.

Тугоплавкие металлы, такие как W, Mo и Ta обладают низкой устойчивостью к окислению, поэтому для работы в таких условиях требуют нанесения защитных покрытий. Материалом покрытия могут служить устойчивые к окислению интерметаллиды на основе NiAl. Интерес представляет также создание покрытий из NiAl на тугоплавких металлах W, Mo и Ta. Исследование тройной системы Ni-Al-Ta представляет интерес для фундаментальных исследований вследствие малой изученности области фазовой диаграммы с высоким содержанием Ta (более 50 ат. %), а так же благодаря теоретической возможности существования не полученных экспериментально тройных соединений. Практический интерес к исследованию тройной системы Ni-Al-Ta связан, прежде всего, с получением наплавов и защитных покрытий из интерметаллида NiAl на поверхности Ta.

Для создания сплавов на основе NiAl, эвтектических сплавов, содержащих наноразмерные нити и волокна из W и Mo, а так же для нанесения покрытий из интерметаллидов NiAl на поверхность тугоплавких металлов W, Mo и Ta может быть использован энергоэффективный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС позволяет получать высокотемпературные сплавы без использования специализированных печей,

уменьшает общее энергопотребление процесса за счёт использования энергии химической реакции. Легирование сплавов, создание эвтектических структур и сплавов, нанесение покрытий методом СВС можно объединить как процесс взаимодействия расплава Ni-Al и тугоплавкого металла W, Mo или Ta в виде порошка или детали (основы, подложки). Процессы, происходящие на границе раздела фаз между расплавом Ni-Al и тугоплавкими металлами в процессе СВС изучены недостаточно подробно.

Актуальность исследований подтверждается её выполнением по проектам:

1. Проект РФФИ № 13-08-00171 «Синтез дисперсно-упрочненных интерметаллидных материалов и покрытий»;

2. Проект РФФИ № 16-38-00246 «Исследование процессов структуро- и фазообразования при взаимодействии системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W и Mo в процессе СВС»;

3. Программа научных исследований Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв» (координаторы академик РАН А.Г. Мержанов, академик РАН В.А. Левин) в рамках проекта «Исследование физико-химических превращений и закономерностей развития диффузионных процессов при получении интерметаллидов в процессе СВС»;

4. План НИР ИСМАН по теме № 01201351577 «Закономерности протекания физико-химических процессов в экстремальных условиях горения и взрыва»;

5. Госзадание ИСМАН № 007-01828-17-00 на выполнение проекта по теме № 0091-2016-0002 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами»;

6. Госзадание ИСМАН № 007-00339-18-00 на выполнение проекта по теме № 0091-2018-0002 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами».

Цель диссертационной работы

Получение методом СВС композитных (гетерогенных) и слоевых материалов на основе систем Ni-Al-Me (Me = W, Mo, Ta) и исследование особенностей их фазо- и структурообразования, а также их свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное исследование процесса горения (СВС) в системах Ni-Al-Me (Me = W, Mo, Ta), включая порошковые смеси Ni-Al-Me и слоевые системы (Ni-Al)/Me (где Me - подложки из тугоплавких металлов). Проведение термодинамического анализа исследуемых многокомпонентных гетерофазных систем.

2. Исследование особенностей фазового состава и микроструктуры переходной зоны интерметаллид NiAl–тугоплавкий металл (W, Mo, Ta), сформированной в процессе СВС.

3. Изучение структуры сформированного покрытия Ni-Al на поверхности тугоплавких металлов (W, Mo, Ta), нанесённого методами механической активации (МА), комбинацией МА и термообработки (ТО), комбинацией МА и СВС.

Научная новизна

1. Обнаружена двухстадийная структура волны горения составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO) с использованием термопарных измерений и высокоскоростной видеосъёмки.

2. Обнаружено глобулярное декорирование поверхности вольфрамовых частиц и W-подложки в результате их взаимодействия с продуктами горения системы Ni-Al.

3. Изучены особенности структуры переходных зон, формирующихся при взаимодействии тугоплавких металлов (W и Mo) с продуктами безгазового горения в системе Ni-Al. В структурах переходных зон обнаружены сходные структурные компоненты – зёрна и дендриты W и Mo, псевдобинарные эвтектики NiAl-W и NiAl-Mo, наноразмерные преципитаты W и Mo в зёрнах и дендритах

NiAl. Глобулярное декорирование обнаружено на поверхности W подложки; на поверхности Mo подложки декорирование отсутствует.

4. Из продуктов взаимодействия систем Ni-Al-W и Ni-Al-Mo с использованием метода селективного химического травления в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ выделены тонкие нити и волокна тугоплавких металлов W и Mo толщиной $25 \div 100$ нм и длиной до 300 мкм.

5. Обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo волокна и NiAl матрицы в стержневидной псевдобинарной эвтектике, формирующейся при взаимодействии Mo и продуктов горения системы Ni-Al.

6. Синтезирован тяжелый сплав высокой плотности ($15,7 \text{ г/см}^3$) состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Полученный сплав обладает высокими механическими свойствами, такими как прочность на сжатие $2400 \div 2600$ МПа и микротвёрдость 4820 МПа, а так же незначительной остаточной пористостью менее 0,2 %.

7. Показано, что при взаимодействии Ta подложки с продуктами горения системы Ni-Al формируется переходный слой толщиной до 400 мкм, обладающий высокой микротвёрдостью и содержащий тройные интерметаллиды TaNiAl (фаза Лавеса), TaNi_2Al (фаза Геслера), эвтектику NiAl-TaNiAl.

8. Обнаружено формирование интерметаллидной фазы с составом, близким к соединению $\text{Ta}_5\text{Ni}_2\text{Al}_3$, присутствующей в образцах в виде переходного слоя субмикронной толщины между Ta и TaNiAl и отдельных зёрен размером около 1 мкм в переходной зоне, которая образуется при взаимодействии Ta подложки и продуктов горения системы Ni-Al.

Практическая значимость работы

1. Показана возможность создания неразрывного соединения тугоплавких металлов W, Mo и Ta с интерметаллидом NiAl с помощью метода СВС при температуре ниже температуры плавления металлических подложек.

2. Продемонстрирована возможность получения методом СВС наноразмерных нитей и волокон тугоплавких металлов (W, Mo), которые могут

быть использованы при создании компонентов современных высокотехнологичных устройств.

3. Полученные результаты при определённых подходах могут быть использованы для модификации поверхности подложек из W с целью повышения шероховатости и удельной площади поверхности.

4. Представлен способ создания покрытия на основе фазы Лавеса TaNiAl на поверхности Ta подложки, имеющего высокую твёрдость и пористую структуру, методом СВС в сочетании с селективным химическим травлением. Подобные покрытия на поверхности танталовых изделий могут найти применение в химической промышленности и медицине.

5. В АО «НПО Прибор» и ФГБУН ИСМАН проведены совместные испытания образцов тяжёлого сплава на основе системы Ni-Al-W, полученных методом СВС-технологии в одну стадию. Результаты испытаний показали, что синтезированный сплав обладает высокими механическими свойствами и может быть применён для изготовления различных деталей специального назначения: утяжелителей, электрических контактов и комплектующих продукции оборонной промышленности.

На защиту выносятся

1. Результаты исследований и анализ влияния составов реакционных смесей в системах Ni-Al-W и Ni-Al-W-NiO на параметры горения, фазовый состав и микроструктуру продуктов горения.

2. Анализ особенностей структуры и фазового состава переходной зоны, формирующейся между продуктами горения системы Ni-Al и тугоплавкими металлами W, Mo и Ta. Морфологические особенности поверхности подложек из тугоплавких металлов W, Mo и Ta после удаления покрытия (наплавки) на основе продуктов горения системы Ni-Al с помощью селективного химического травления в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$.

3. Результаты исследования структуры покрытия из интерметаллида NiAl, нанесённого с помощью метода механической активации (МА) на подложки из

тугоплавких металлов Мо и Та.

4. Способ получения разветвлённых нитей и волокон толщиной $25 \div 100$ нм и длиной до 300 мкм из тугоплавких металлов W и Mo с помощью сочетания методов СВС и селективного химического травления.

5. Способ получения сплава высокой плотности ($15,7 \text{ г/см}^3$) состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October 2013, South Padre Island, Texas, USA; XIV International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 25-28 September 2017, Tbilisi, Georgia; XII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2014), 25-30 May 2014, Cracow, Poland; XIII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2016), 20-24 June 2016, Coimbra, Portugal; XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2018) 14-18 мая 2018, Санкт-Петербург, Россия; Нанотехнологии функциональных материалов, 21-25 июня 2016, Санкт-Петербург, Россия; Ежегодная научная конференция ИСМАН (Черноголовка, Россия, 2014, 2016, 2017, 2018 г); II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» ИСМАН, 19- 24 мая 2013, Черноголовка; XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 25-27 ноября 2015, Черноголовка, Россия; VI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, 12-15 апреля 2016, Москва; Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», 20-21 ноября 2017, Черноголовка, Россия.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 16 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также подана заявка на патент.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов подтверждается применением современного аналитического оборудования, аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментального материала, не противоречием полученных результатов с существующими литературными данными.

Личный вклад автора

Автором проанализированы литературные данные, поставлены задачи, проведены эксперименты, выполнены микроструктурные исследования, проведена аналитическая обработка полученных результатов, по результатам исследований написаны статьи и сделаны доклады на конференциях.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемых источников (192 наименований). Объем диссертации составляет 170 страниц, содержит 89 рисунков, 5 таблиц и 2 приложения.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. История разработки сплавов на основе NiAl, их свойства и применения

В настоящее время активно проводятся работы по повышению эффективности работы материалов различного назначения [1, 2]. В первую очередь при разработке материалов нового поколения существует необходимость в увеличении времени эксплуатации деталей и конструкционных элементов при максимально высоких температурах, а так же в снижении плотности материалов. Эти требования приводят к необходимости использования новых суперсплавов. К первым разработанным суперсплавами можно отнести различные легированные нержавеющей стали. Позднее, в технике стали использовать сплавы на основе интерметаллидных соединений Fe-Ni, Fe-Cr, Cr-Ni и др., а так же на основе алюминидов хрома, никеля и титана. Для повышения прочностных характеристик и формирования разнообразных свойств суперсплавы обычно легируют различными компонентами, число которых может достигать 20. Получение таких многокомпонентных материалов связано с определёнными технологическими трудностями. Ввиду чрезвычайно малой доли легирующих компонентов (некоторые элементы могут вводить в количестве менее 0,1 масс. %) очень сложно добиться их равномерного распределения по всему объёму выплавляемого сплава, что в свою очередь создаёт проблемы с однородностью и постоянством физико-механических свойств.

Среди большого количества суперсплавов интерметаллидные соединения на основе NiAl считаются наиболее пригодными для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах благодаря комбинации физико-механических свойств.

1.1.1. Интерметаллиды системы Ni-Al

В системе Ni-Al возможно образование пяти стабильных бинарных соединений (см. таблицу 1.1) [3-5]: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃ и Ni₃Al.

Интерметаллид NiAl является однофазным соединением и относится к бертоллидам, поскольку содержание Ni , согласно фазовой диаграмме (рисунки 1.1 и 1.2) в нём варьируется от ~ 42 ат. % до ~ 70 ат. % при высоких температурах [4]. Интерметаллид Ni_3Al имеет намного меньший разброс по составу при высоких температурах и составляет примерно $73\div 77$ ат. % Ni . При температурах близких к комнатным области гомогенности этих интерметаллидов существенно сужаются.

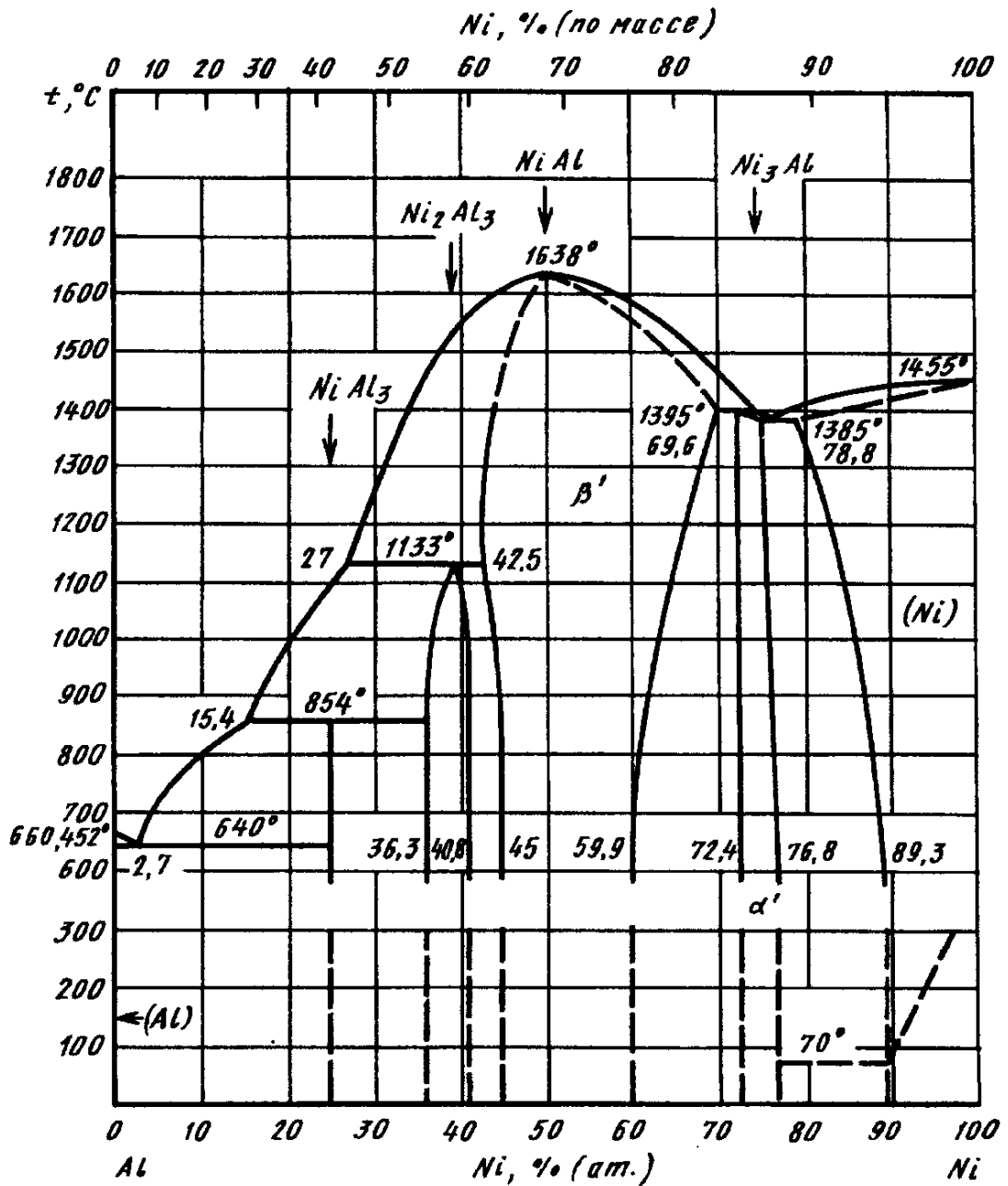


Рисунок 1.1 - Фазовая диаграмма системы Ni-Al [3].

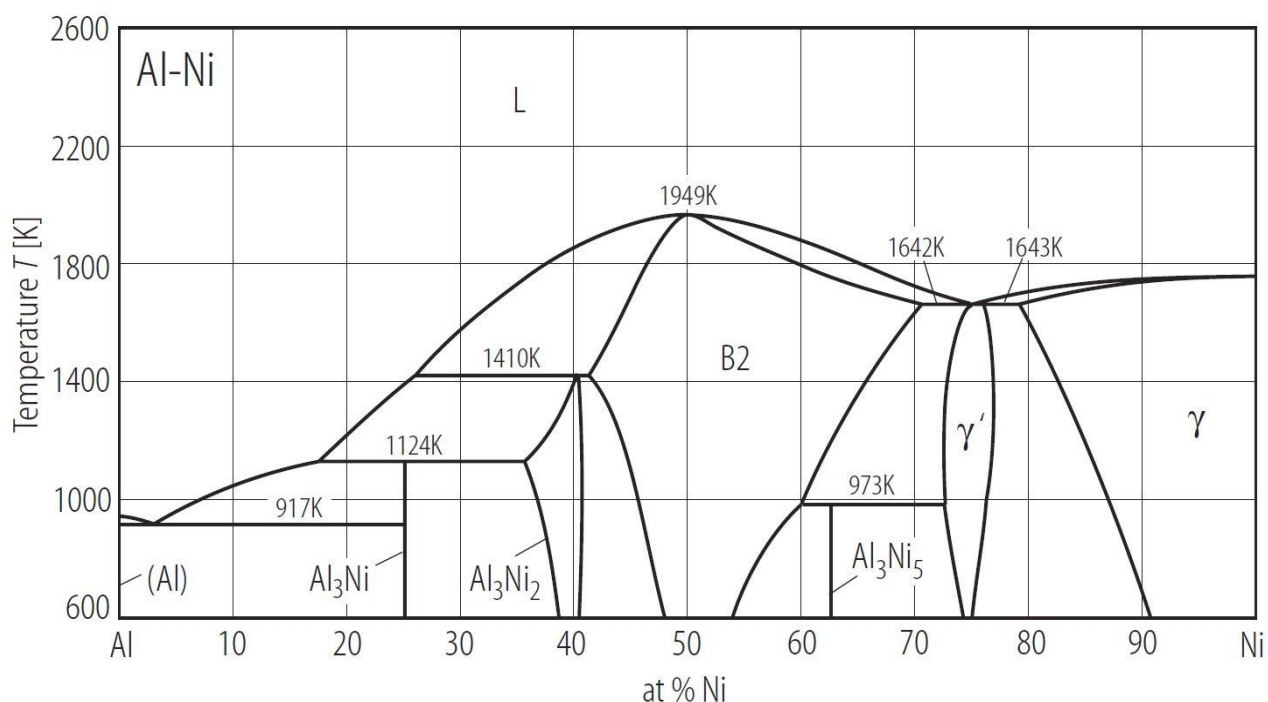


Рисунок 1.2 - Расчётная фазовая диаграмма системы Ni-Al [6].

Известно также о существовании метастабильной фазы Ni_2Al_9 [7], которая образуется при кристаллизации обогащённых алюминием сплавов с дальнейшим образованием фазы NiAl_3 .

Таблица 1.1 - Некоторые свойства интерметаллидов системы Ni-Al.

Интерметаллид	NiAl_3 (ϵ)	Ni_2Al_3 (δ)	NiAl (β)	Ni_5Al_3	Ni_3Al (γ')
Символ Пирсона, прототип кристаллической решётки [8]	<i>oP16</i> , NiAl_3	<i>hP5</i> , Ni_2Al_3	<i>cP2</i> , CsCl	<i>oC16</i> , Pt_5Ga_3	<i>cP4</i> , AuCu_3
Плотность, г/см^3 [9]	3,96	4,77	5,87	-	7,29
Температура плавления, К ($^{\circ}\text{C}$) [9]	1127 (854)	1406 (1133)	1911 (1638)	-	1658 (1385)
Теплота образования (H_0298), Дж/моль [9]	159	285	142	-	157,3
Коэффициент термического расширения, $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ [9]	-	-	15,1	-	8,5
Микротвердость, МПа [9]	6100÷ 7700	8200÷ 11200	5600÷ 6200	-	4600÷ 5600

1.1.2. История создания сплавов на основе NiAl

Сплавы на основе NiAl разрабатывались как высокотемпературный конструкционный материал, начиная с середины XX века. Ранние исследования были преимущественно сосредоточены на определении потенциальных возможностей применения NiAl и сплавов на его основе в качестве высокотемпературных тугоплавких соединений [10]. Позднее, изучение интерметаллидов NiAl было сфокусировано на влиянии способов и условий их получения на физико-механические свойства таких сплавов. В начале 1960-х годов считалось, что NiAl обладает потенциалом для широкого применения в качестве высокотемпературного конструкционного материала, и в середине 1960-х годов NiAl стал использоваться в турбинах на передней кромке лопаток [11]. К концу 1960-х годов так и не было найдено решение проблемы низкотемпературной хрупкости и, как следствие, прикладной интерес к сплавам на основе NiAl сильно снизился. Научные работы примерно с 1968 и до 1980-х годов были сосредоточены на изучении механизмов деформации. В середине 1980-х было установлено, что добавки Ni могут значительно увеличить пластичность сплавов на основе Ni₃Al, а так же были разработаны новые способы получения интерметаллидных материалов [12].

Интерметаллиды на основе NiAl привлекли также внимание как высокотемпературный конструкционный монокристаллический материал и в качестве матрицы для получения композитных материалов. Промышленный интерес к монокристаллическому NiAl проявила компания General Electric (USA), которая занималась разработками материалов для лопаток турбин, работающих при высоких температурах [13]. Проводились также исследования по возможности применения композитов на основе NiAl в выхлопных соплах наряду с керамическими материалами MoSi₂ и композитами на основе других суперсплавов.

1.1.3. Свойства материалов на основе NiAl

Благодаря своей низкой плотности ($5,87 \text{ г/см}^3$), высокой температуре плавления (1638°C), высокой теплопроводности и сопротивлению окислению интерметаллиды NiAl чрезвычайно привлекательны при изготовлении вращающихся деталей. Например, замена суперсплавов на NiAl-сплавы в лопатках турбин высокого давления может привести, как минимум, к 40%-му снижению веса ротора турбины [13]. Другое чрезвычайно важное преимущество NiAl связано с его высокой теплопроводностью [11, 13], которая значительно выше теплопроводности суперсплавов. Применение NiAl-сплавов для изготовления высокотемпературных компонентов двигателей приводит к их равномерному прогреву [13]. NiAl также обладает высоким сопротивлением к окислению по сравнению с другими высокотемпературными сплавами и материалами используемых для защитных покрытий. В течение многих лет NiAl используется, как основной материал для защитных покрытий на деталях турбин из суперсплавов [14].

Благодаря тому, что NiAl обладает упорядоченной объёмно-центрированной кубической кристаллической структурой, сплавы на его основе легче подвергаются низкотемпературной деформации, чем многие другие интерметаллиды и керамические материалы с высокой температурой плавления [15]. NiAl характеризуется средней пластичностью при комнатной температуре, особенно в монокристаллах [13, 16]. Известно также, что NiAl имеет относительно низкую температуру перехода от хрупкого к пластичному состоянию около $200\div 400^\circ\text{C}$ [13, 17]. Однако, некоторые легирующие добавки могут увеличить температуру этого перехода почти до 700°C [18]. При таком переходе значительно увеличивается не только пластичность, но и трещиностойкость материала [19]. Поэтому, NiAl при относительно низких температурах имеет металлические свойства, сравнимые как с керамикой, которая остаётся хрупкой даже при температуре около точки плавления, так и с такими соединениями, как MoSi_2 , которые переходят от хрупкого к пластичному приблизительно при 1300°C [20].

Интерметаллид NiAl в отличие от большинства других интерметаллидов обладает превосходной стойкостью к воздействию окружающей среды при всех температурах и является соединением с чрезвычайно высоким сопротивлением окислению благодаря большому содержанию алюминия [21]. Сплавы на основе NiAl рассматриваются как потенциальные соединения для высокотемпературной защиты от окисления [22, 23]. При окислении этого соединения происходит образование медленно растущей плёнки из Al_2O_3 , после длительного отжига образуются оксид NiO и шпинель NiAl_2O_4 . В работе [24] исследовано тройное равновесие Ni-Al-O при температуре 1000°C и изучено образование различных оксидов, в результате показано, что шпинель NiAl_2O_4 может существовать в термодинамическом равновесии с NiO, Al_2O_3 и Ni, но не с NiAl. Добавки переходных элементов, таких как Y, Hf, Zr и др., и кислород-активных компонентов благотворно влияют на сопротивление окислению сплавов на основе NiAl. Таким образом, NiAl является одним из самых многообещающих интерметаллидов, который может служить основой для современных конструкционных материалов.

1.1.4. Легирование сплавов на основе NiAl

Интерметаллиды системы Ni-Al обладают высокотемпературной прочностью, термостойкостью, теплопроводностью и коррозионной стойкостью, но при этом известны своей низкой пластичностью и склонностью к хрупкому разрушению, поэтому для увеличения прочностных характеристик в их состав вводят легирующие добавки [25-27]. Большинство легирующих элементов можно разделить на три обширные категории:

1. обладающие высокой растворимостью в NiAl;
2. обладающие ограниченной растворимостью в NiAl и образующие вторичные интерметаллидные фазы, которые можно использовать в качестве упрочняющих добавок;
3. образующие псевдобинарную эвтектику с NiAl, которую можно использовать для высокотемпературного упрочнения и для повышения жёсткости.

Для улучшения характеристик ползучести материалов обычно применяют такие приемы, как:

1. внедрение твёрдых растворов;
2. дисперсное упрочнение;
3. упрочнение с помощью монокристаллических эвтектик;
4. композитное упрочнение.

Так, например, для повышения физико-механических характеристик никелевых суперсплавов, применяемых для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, в Ni матрицу вводят различные легирующие элементы [2]. Введение Cr, Fe, Co, W, Mo формирует твёрдый раствор в матрице Ni, а Al и Ti приводит к образованию преципитатов γ' -фаз. Могут использоваться также карбиды и бориды Ti, Ta, Hf. Твёрдорастворное упрочнение связано с увеличением параметров кристаллической решётки, что приводит к снижению энергии дефектов упаковки и, как следствие, повышается сопротивление поперечному скольжению [28].

С помощью легирования можно значительно улучшить пластические свойства, для этого вводят различные добавки с целью получения тройного соединения Ni_2AlX (где $X = Hf, Nb, Ti, Zr, V, Ta$) [10]. Сплавы с такими добавками имеют предельные значения пластического течения близкие к материалам, традиционно используемым в авиационной промышленности (лопатках турбин).

Увеличение низкотемпературной прочности сплавов на основе NiAl является важной технологической задачей и при этом более сложной, чем увеличение высокотемпературной прочности. Тем не менее, лишь немногие работы по упрочнению NiAl достигли существенных результатов [10]. Одним из перспективных способов упрочнения интерметаллидных сплавов на основе NiAl признан метод выделения преципитатов на основе фаз Геслера Ni_2AlTi и Ni_2AlHf [10, 13, 29-31]. В работе [32] продемонстрировано, что сопротивления ползучести двухфазного материала NiAl- Ni_2AlTi выше по сравнению с отдельными фазами и сравнимо с поликристаллическими суперсплавами на основе Ni. Сплавы на основе NiAl, содержащие преципитаты фазы Геслера, продемонстрировали

высокие значения предела текучести [10, 31]. Другой метод упрочнения NiAl сплавов основан на применении композитных материалов, содержащих фазы, более прочные, чем фазы Геслера. В работах [33] предложено использовать фазы Лавеса, такие как NbNiAl и TaNiAl для повышения прочностных характеристик NiAl. Такие фазы очень хрупкие, имеют гексагональную кристаллическую решётку типа $MgZn_2$. Предел прочности на сжатие сплавов на основе фазы Лавеса превосходит передовые суперсплавы на основе Ni [33]. Таким образом, увеличение прочности двухкомпонентных сплавов зависит от объёмного соотношения фаз в сплаве [33, 34]. Фазы Лавеса и интерметаллид NiAl может образовывать псевдобинарные эвтектические структуры NiAl-NbNiAl и NiAl-TaNiAl, которые сильно влияют на прочностные параметры сплавов [34]. Сплавы на основе NiAl, дисперсно-упрочнённые тройными фазами Лавеса и Геслера, в результате испытаний на длительную прочность показали значения, близкие к коммерческим суперсплавам, например Rene'80 [13]. На характеристики материалов так же влияет и способ их получения. Такие эвтектические сплавы, полученные методом направленной кристаллизации, увеличивают сопротивление ползучести на порядок по сравнению со сплавами, полученными методами литья и экструзии. Однако, сопротивление ползучести сплавов NiAl-NbNiAl меньше, чем у большинства суперсплавов на основе Ni [34]. Эвтектические сплавы NiAl-TaNiAl, полученные методом направленной кристаллизации, по показателю сопротивления ползучести близки к монокристаллическим никелевым суперсплавам [35]. В отличие от чрезвычайно хрупкой фазы Лавеса TaNiAl, эвтектические сплавы NiAl-TaNiAl могут быть подвергнуты механической обработке.

Усталостная долговечность NiAl, изготовленного методом горячего изостатического прессования порошков при 700°C примерно на порядок меньше, чем у материалов, изготовленных литьём или экструзией. Обращает на себя внимание тот факт, что усталостные характеристики монокристаллов сплава Ni-49,9Al-0,1Mo при 760°C практически идентична характеристике поликристаллического стехиометрического NiAl [36].

При методе упрочнения, получившим название криоизмельчение, порошки NiAl измельчают металлическими шарами в ванне с жидким азотом, в результате чего образуется композит NiAl, содержащий около 10 об. % частиц AlN [12].

Использование нитей и волокон из W, Mo и Al₂O₃ в NiAl-матрице при получении интерметаллидных композитных материалов и эвтектических сплавов увеличивает напряжение пластического течения NiAl за счёт переноса эффективной нагрузки с матрицы на волокна [37]. Прочные межфазные контакты «матрица-волокно» приводят к увеличению высокотемпературной прочности, но при этом уменьшают низкотемпературную вязкость. И наоборот, слабые межфазные контакты «матрица-волокно» увеличивают вязкость при комнатных температурах, но не увеличивают прочность. Выбор упрочняющих нитей ограничен требованиями по высокотемпературной прочности, а также совместимостью с матрицей NiAl, включая механическую (близкие коэффициенты теплового расширения (КТР)) и химическую совместимость.

В работе [38] показана стабильность эвтектического сплава NiAl-Mo при длительном отжиге. Отжиг в течении 180 часов при температуре 1400°C не привёл к укрупнению или изменению плотности Mo волокон, отжиг в течении 331 часа при температуре 1400°C привёл к незначительным изменениям Mo волокон. Ограниченные Mo волокна в эвтектике NiAl-Mo не претерпевают расщепления и сфероидизации, поскольку интерфейс волокно-матрица лежит в плоскости {110} матрицы или вблизи неё.

Композиты из сплавов на основе Ni₃Al, полученные методом изотермического спекания (при температурах от 1100 до 1200°C), армированные вольфрамовыми волокнами, показывают более высокие значения прочности на разрыв при температуре 1050°C, чем монолитные Ni₃Al-сплавы при этой же температуре [39].

1.1.5. Применение псевдобинарных эвтектических сплавов на основе NiAl для получения наноразмерных структурных составляющих

Наноразмерные нити и волокна на основе тугоплавких металлов W и Mo благодаря своим теплофизическим, механическим и электрическим свойствам широко применяются в качестве материалов для изготовления катодов полевой эмиссии [40]. Существует несколько методов для изготовления нанонитей и волокон из тугоплавких металлов, таких как W и Mo. Методом электроосаждения на графитовых подложках получают нанонити из оксида молибдена, с последующим их восстановлением при помощи водорода [41-43]. В работе [44] описан метод выращивания сонаправленных Mo-нанонитей на нержавеющей стали с помощью химического осаждения из газовой фазы.

В ряде работ [38, 45-55] были получены псевдобинарные эвтектические сплавы на основе NiAl, содержащие металлические нанонити из Au, W, Re, Mo, V, Cr и их сплавов размером менее 100 нм. Для этого была использована технология направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава в печи Бриджмена. Таким способом получают слитки, содержащие матрицу NiAl, в которой равномерно распределены включения тугоплавкого металла (W, Mo и др.), представляющие собой сонаправленные длинномерные нити или стержни, длина которых значительно превосходит диаметр [45]. На рисунке 1.3 представлена схема роста эвтектики в расплаве [45]. Применение избирательного химического травления в смеси ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) приводит к удалению матричной фазы NiAl, при этом нанонити из тугоплавких металлов (W, Mo и др.) остаются неповреждёнными и могут быть выделены из раствора после специальной отмывки. [50]. Полученные таким способом нанонити тугоплавких металлов обладают механическими свойствами, близкими к теоретическому максимуму [56]. При использовании другого метода селективного электрохимического травления происходит пассивация поверхности NiAl матрицы за счёт образования устойчивой оксидной плёнки и удаления эвтектических волокон. При этом остаётся NiAl матрица, содержащая наноразмерные поры, которая используется для производства фильтров [45].

В работе [57] с помощью дифракции микроразмерного рентгеновского пучка определено, что расстояние между Мо-волокнами внутри NiAl-матрицы на 1% меньше, чем между этими же волокнами, частично вытравленными из матрицы, т.е. волокна в матрице находятся в сжатом состоянии.

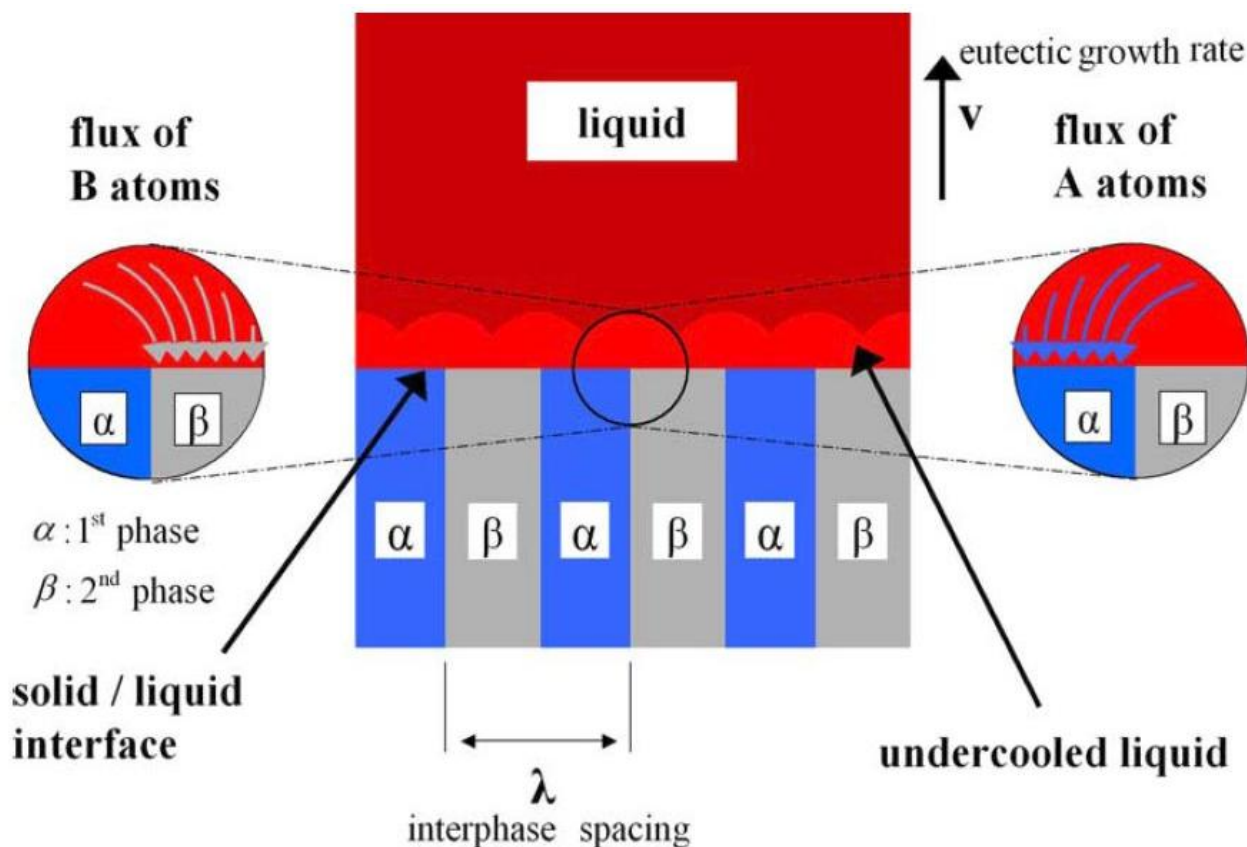


Рисунок 1.3 - Схема механизма роста эвтектик [45].

1.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

1.2.1. Общие сведения о СВС

В 1967 году А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро было сделано открытие «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» и создан на его основе метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [58, 59] (в иностранной литературе применяется термин «combustion synthesis» [60, 61]). Суть обнаруженного явления сформулирована следующим образом [62]: «Экспериментально установлено неизвестное ранее явление волновой локализации авто-тормозящихся

твёрдофазных реакций, заключающееся в том, что химическое взаимодействие между твёрдыми дисперсными компонентами, происходящее без плавления и газификации реагентов и продуктов, после термического инициирования локализуется в зоне, самопроизвольно перемещающейся в пространстве реагента в виде волны горения». Дальнейшие исследования СВС процессов показали, что механизм твёрдофазных реакций намного сложнее и включает много стадий, в том числе и стадию плавления реагентов в зоне прогрева [59].

Для теоретического описания СВС процессов применяется квазигомогенная модель горения [61], основанная на теории горения, разработанной Я.Б. Зельдовичем, Д.А. Франк-Каменецким и их последователями [63]. В её основе лежит принцип тепловой гомогенности, который заключается в предположении, что реакционную смесь независимо от размера частиц реагентов можно представить как однородную среду с усреднёнными теплофизическими характеристиками. При этом предполагается, что реакция происходит в результате твёрдофазной диффузии реагирующих компонентов через слой продукта, что и является лимитирующей стадией процесса горения. Однако подобные допущения не всегда применимы.

СВС-процесс может быть реализован в виде объёмного горения («теплового взрыва») либо в режиме волнового распространения фронта горения [61]. СВС в режиме теплового взрыва заключается в том, что при равномерном прогреве всей реакционной смеси до температуры воспламенения происходит инициирование СВС реакции одновременно во всём объёме реакционной смеси. Такой режим горения является идеальной теоретической моделью, основанной на работах академика Н.Н. Семёнова. На практике СВС в режиме теплового взрыва трудно реализуем, но на смесях ($x\text{Cu}+\text{Al}$) данный режим горения был получен в работе [64].

Классическим способом реализации СВС-процессов является режим стационарного распространения волны горения, при котором все точки фронта движутся с постоянной и одинаковой скоростью. Такую волну горения условно делят на зону прогрева, зону реакции, зону догорания и зону остывания. При этом

фронтом волны горения называют условную границу между зонами прогрева и реакции. При нарушении баланса между выделением тепла от химической реакции и теплоотводом в непрореагировавшую часть образца и в окружающую среду возможно нарушение стационарного режима горения и переход в неустойчивый режим, например, спиновый или пульсирующий.

Одним из важнейших параметров СВС процессов является адиабатическая температура горения $T_{ад}$, т. е. максимальная температура, которую имеют продукты горения в отсутствие тепловых потерь [61]. Для различных составов она может варьироваться в широком диапазоне температур, так для интерметаллидных реакций в системе (Cu+Al) она составляет $T_{ад} = 626^{\circ}\text{C}$, а для системы (Pt+Al) - $T_{ад} = 2306^{\circ}\text{C}$ [65].

Другой важной характеристикой СВС-процессов является скорость горения, т.е. скорость распространения химической реакции в объёме образца, которая варьируется в очень широком диапазоне $0,1 \div 100$ см/с. Скорость горения может сильно различаться даже для одной и той же системы в зависимости от условий проведения процесса, например, значительное влияние оказывают форма, размеры и относительная плотность сжигаемого образца, размеры и морфология частиц компонентов, наличие в них примесей, состав и давление окружающей атмосферы, использование предварительной механической активации или термовакуумной обработки реакционной смеси, начальная температура проведения СВС-процесса [66].

Особенность СВС-процессов заключается в чрезвычайно высоких скоростях нагрева вещества в волне горения ($10^3 \div 10^6$ K/c), которые для массивных объектов практически невозможно реализовать другими способами [66]. Скачкообразное повышение температуры реакционной смеси приводит к такому же скачкообразному увеличению скорости химических реакций, происходящих в волне горения. Высокая скорость нагрева усложняет управление СВС-процессами и создаёт технические сложности в изучении физико-химических процессов, происходящих в волне горения, поскольку даже использование методов высокоскоростной динамической дифрактографии рентгеновского и

синхротронного излучения не всегда позволяет получить полную картину о фазовых превращениях, происходящих в процессе СВС [67, 68].

При горении многих систем, например ($Ti+C$), выделяется большое количество тепла, которое может приводить к испарению части основных реагентов, дегазации примесей и выделению примесных газов, например, связанного водорода. Это в свою очередь может влиять на процесс распространения реакционной волны. Но поскольку основные реагенты и продукты реакции находятся в твёрдом или жидком состоянии, то традиционно принято считать СВС-процессы «безгазовыми». Под «безгазовыми» СВС-процессами понимают реакции между металлами и неметаллами с образованием карбидов, боридов, силицидов и т. д., а также между различными металлами с образованием интерметаллидов. СВС-процессы, в которых одним из реагентов является газ, относят к категории фильтрационного горения, примером такой реакции является взаимодействие титана с азотом с образованием соответствующего нитрида TiN .

В отдельную категорию традиционно выделяют СВС-процессы термитного типа с восстановительной стадией [69], примером таких реакций является восстановление оксидов тугоплавких металлов при помощи алюминия, магния и кальция. Такие процессы получили название СВС-металлургия и СВС-литьё. Особенность этих процессов заключается в значительно более высоких температурах горения, чем при взаимодействии металлов. Это приводит к образованию расплава конечного продукта, к которому могут быть применены классические металлургические технологии, а также специально разработанные методики центробежного литья [70, 71], позволяющие получать стальные трубы с внутренним керамическим покрытием [72, 73].

Для нанесения покрытий и наплавки применяются различные способы реализации СВС-процессов [74, 75].

1.2.2. Разновидности СВС

Активно развивающимся направлением СВС процессов являются реакции в системах золь-гель, которые ещё называют «горением растворов» или в иностранной литературе «solution combustion». В таких процессах происходит взаимодействие нитратов металлов с некоторыми органическими соединениями, например, глицином, что позволяет получать наноразмерные порошки оксидов металлов [76, 77].

Одно из современных направлений развития СВС процессов – это механическое активирование (МА) реакционных смесей порошков. МА представляет собой обработку СВС-составов в планетарных шаровых мельницах и вибромельницах, в которых они подвергаются сильному механическому воздействию [61]. При этом пластичные компоненты смесей прокатываются до наноразмерных слоёв, образуя многослойные композитные частицы, хрупкие компоненты размалываются до более мелких фракций [78]. Механоактивация приводит к увеличению площади контакта реагентов, очистке поверхности контакта реагентов от оксидных плёнок, приводит к накоплению дефектов кристаллических решёток, что в итоге обычно приводит к увеличению химической активности реакционной смеси [79]. Время механической обработки варьируется в широких пределах от нескольких минут до нескольких суток. Важными параметрами МА являются так же скорость, ускорение, масса, размеры и форма мелющих тел (обычно применяют шары или цилиндры), соотношение массы мелющих тел к массе активируемой смеси [80], среда (воздух, инертный газ, жидкость) [61]. При проведении МА обычно пользуются стандартными активаторами, и меняют только время механической обработки, что позволяет сравнивать результаты разных экспериментов между собой. МА может приводить не только к смешению компонентов смеси, но и к частичному или полному растворению компонентов друг в друге, и может даже привести к образованию продукта механохимической реакции непосредственно в процессе механической обработки. В большинстве случаев, МА приводит к снижению температуры воспламенения СВС-составов.

В настоящее время проводятся исследования по получению псевдосплавов [81], аморфных сплавов [82] и высокоэнтروпийных сплавов с помощью МА. К недостаткам МА стоит отнести загрязнение активируемой смеси материалом мелющих тел, которое может достигать 10 масс. % при длительной обработке, а так же малый выход продукта.

1.3. Способы получения интерметаллидов

1.3.1. Общие сведения о методах получения интерметаллидов

Интерметаллиды получают различными способами – выплавка в дуговых и индукционных печах, алюминотермическое восстановление оксидов и галогенидов, электролиз кристаллов из расплавов, гидридно-кальциевое восстановление и другие способы [65]. Наиболее простым и широко используемым методом является синтез из чистых исходных металлов сплавлением или спеканием. Для спекания исходные компоненты берут в виде смеси порошков, которые подвергают нагреванию. При этом происходит химическая реакция синтеза соединения, которая может приводить как к уплотнению материала, так и к увеличению объёма реакционной смеси. Поскольку образование интерметаллидов является экзотермическим процессом, то в ходе спекания происходит сильный разогрев реагирующей шихты. Поэтому процесс обычно проводят при низких температурах в твёрдой фазе в режиме реакционного спекания. Сплавление металлов проводят в индукционных и дуговых печах с быстрым водяным охлаждением и в инертной среде, благодаря чему сильно уменьшается возможность загрязнения конечных продуктов. Но большой перепад температур так же приводит к неравновесным условиям и появлению высоких тепломеханических напряжений, что влечёт за собой необходимость многократной переплавки для гомогенизации слитка [83].

1.3.2. Получение интерметаллидов методом СВС

Вышеупомянутые способы являются печными, так как требуют разогрева реакционной шихты до высоких температур в течение длительного времени. При

этом используются нагреватели, которые требуют существенных энергозатрат. Намного более экономичным является использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме горения или теплового взрыва [65]. СВС осуществляют на смесях порошков в виде прессованной заготовки, либо в насыпном виде. Подготовленную таким образом шихту обычно поджигают вольфрамовой спиралью, нагретой электрическим током. После такого локального инициирования, реакция самопроизвольно перемещается по шихте, что приводит к полному сгоранию образца с образованием продукта реакции. При этом предварительный нагрев исходной шихты либо не требуется вовсе, либо шихту подогревают до сравнительно небольших температур, примерно в диапазоне $100\div 600^{\circ}\text{C}$, что позволяет увеличить время существования жидкой фазы, которая образуется за счёт плавления легкоплавкого компонента или при образовании эвтектики. Наличие расплава сильно ускоряет процесс взаимной диффузии компонентов реакции и увеличивает площадь контакта из-за капиллярного растекания жидкости по твёрдым частицам шихты.

1.3.3. Получение интерметаллидов на основе NiAl

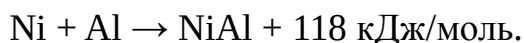
Сплавы на основе NiAl обычно получают в виде монокристаллов, поликристаллов или в виде композитов. Несмотря на то, что получить NiAl сравнительно просто, гораздо сложнее добиться воспроизведения свойств. Механические свойства NiAl-сплавов чрезвычайно чувствительны к стехиометрии, наличию примесей, дефектам кристаллической решётки и концентрации растворённых веществ [10]. Наличие примесей и небольшие отклонения в стехиометрии иногда могут повлиять на механические свойства сплавов сильнее, чем целенаправленное изменение параметров металлургических процессов. Из-за этого могут быть сделаны ошибочные выводы о влиянии условий получения сплавов на их механические свойства.

Поликристаллический NiAl можно получать экструзией порошка или литых прекурсоров. Использование методов порошковой металлургии обычно приводит к тому, что в материалах присутствует больше примесей и механических

напряжений, чем в материалах, изготовленных литьём и экструзией. При контроле размеров частиц, экструзия порошка позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты [84]. Использование небольших переплавленных слитков для экструзии значительно уменьшает количество примесей по сравнению с экструзией порошка, что повышает воспроизводимость механических характеристик.

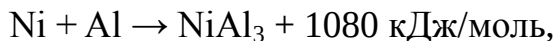
1.3.4. Получение NiAl методом СВС

Первые работы по получению интерметаллида NiAl методом СВС осуществлены в 1970-х годах [61, 85, 86]. В общем виде схема реакции образования NiAl из элементов имеет вид [61]:



Адиабатическая температура горения эквимольной системы Ni-Al соответствует температуре плавления интерметаллида NiAl $T_{\text{ад}}=T_{\text{пл}}=1638^{\circ}\text{C}$ [65]. Эта температура выше температуры плавления Al $T_{\text{пл}}=660^{\circ}\text{C}$ и Ni $T_{\text{пл}}=1455^{\circ}\text{C}$. Температура инициирования СВС-реакции около 500°C , при этой температуре в реакционной смеси начинаются экзотермические реакции образования интерметаллидов [65]. Согласно [60, 66, 87] на начальном этапе в местах контакта частиц Ni и Al происходит эвтектическая реакция с образованием интерметаллида NiAl_3 . При дальнейшем повышении температуры происходит плавление частиц Al и капиллярное растекание жидкой фазы по частицам Ni с образованием на их поверхности плёнки из интерметаллида Ni_2Al_3 [60, 66]. Дальнейший саморазогрев до температуры плавления фазы NiAl_3 $T_{\text{пл}}=854^{\circ}\text{C}$ приводит к её плавлению и, следовательно, к уменьшению диффузионного барьера между расплавом Al и твёрдыми частицами Ni. Аналогично, при достижении температуры плавления фазы Ni_2Al_3 $T_{\text{пл}}=1133^{\circ}\text{C}$ устраняется твердофазный диффузионный барьер между первичными компонентами Al и Ni. Частицы Ni постепенно растворяются в жидкой фазе. Выше температуры 1133°C происходит образование фазы NiAl и

дальнейшее повышение температуры до 1455°C приводит к плавлению частиц Ni и слияние капель в крупные глобулы [60, 61, 66]. В [87] предложена следующая последовательность реакций стадийного процесса реагирования в системе Ni-Al:



В [10] со ссылкой на [88] указан тепловой эффект реакции образования интерметаллида NiAl_3 $\Delta H_{298}^0 = 114,39 \text{ кДж/моль}$, что на порядок меньше значения, указанного в [87]. Выводы относительно стадийности процесса СВС в системе Ni-Al в [60] сделаны на основе исследований микроструктур конечных продуктов реакций, что не в полной мере отражает процесс реагирования исходных компонентов.

Однако, исследования процесса горения в системе Ni-Al с использованием динамического времяразрешающего рентгенофазового анализа и синхротронного излучения с временным разрешением до 1 мс показали, что образование фазы NiAl происходит за фронтом горения, при этом образования фаз Ni_2Al_3 и NiAl_3 не наблюдалось [61, 67, 89-91]. Было показано, что после прохождения волны происходит формирование неоднородных областей с зародышами фазы NiAl с различными параметрами кристаллической решётки, и затем происходит её упорядочение. В работе [68] при исследовании горения многослойных Ni-Al фольг с помощью синхротронного излучения с временным разрешением до 55 мкс было обнаружено образование пиков фазы NiAl с одновременным снижением интенсивности пиков Ni и Al и появлением гало аморфной фазы, после прохождения волны горения авторы наблюдали образование фазы Ni_2Al_3 .

Из порошков Ni и Al, используемых для проведения СВС-процесса, при нагревании выделяются примесные и адсорбированные газы: CO, CO₂ и H₂O [65]. Газовыделение в процессе получения интерметаллидных материалов на основе интерметаллида NiAl приводит к самоочистке продукта от газообразных примесей

и образованию пор в конечном продукте. Пористость при необходимости может быть устранена приложением внешней нагрузки на сжигаемый образец.

Скорость горения системы Ni-Al сильно зависит от марки используемых порошков, в частности, от размера частиц [65]. В общем случае, чем меньше размер частиц, тем выше скорость горения. При горении смесей, состав которых находится в пределах области гомогенности NiAl, образуются однофазные продукты соответствующего состава. При разбавлении системы Ni-Al конечным продуктом максимальная температура горения $T_{ад}$ и скорость горения снижаются, стационарный режим горения сменяется на автоколебательный. При этом вплоть до разбавления конечным продуктом до 30 масс. % система остаётся реакционноспособной. При большей степени разбавления после протекания СВС-реакции остаётся недореагировавший Ni [65].

1.4. Тройные системы на основе подсистемы Ni-Al

Тугоплавкие металлы, такие как W, Mo и Ta, и сплавы на их основе широко применяются в металлургической и химической промышленности, ядерной энергетике и медицине.

Особенностью W, Mo и Ta является их низкая стойкость к окислению на воздухе с образованием летучих оксидов. Поэтому при использовании в воздушной среде при высоких температурах на изделия из этих металлов наносят защитные покрытия. Интерметаллиды на основе Ni-Al обладают высокой сопротивляемостью к окислению, а также высокими прочностными характеристиками. Поэтому актуальной задачей является получения жаропрочных покрытий из интерметаллидов системы Ni-Al на поверхности тугоплавких металлов.

Металлы W, Mo и Ta применяют для легирования сплавов на основе интерметаллидов системы Ni-Al как с целью создания твёрдых растворов, так и образования вторичных фаз. Такие сплавы имеют предельные значения пластического течения близкие к материалам, традиционно используемым в лопатках турбин.

Сплавы NiAl-Mo и NiAl-MoB, синтезированные методом СВС металлургии, используются для создания композиционных покрытий, микротвёрдость которых в среднем на 2 ГПа выше, чем покрытий на основе NiAl без легирующих фаз [92].

Порошки на основе Ni-Al-Mo применяют для нанесения покрытий методом термического распыления на детали двигателей и насосов, что улучшает показатели ударной вязкости, эрозии и истерания [93].

1.4.1. Тройная система Ni-Al-W

Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе Ni-Al-W проводили начиная с 1950-х годов [94], и этому посвящено большое количество работ [95-101]. При этом наиболее изученной является область высокого содержания Ni. На рисунке 1.4 представлен изотермический срез частичной фазовой диаграммы тройной системы Ni-Al-W при температуре 1250°C [8].

В двойных подсистемах Al-W и Ni-W возможно образование нескольких интерметаллидов: WNi_4 , WNi , W_2Ni , WAl_4 , WAl_5 , WAl_{12} [8].

В системе Ni-Al-W не обнаружено тройных фаз. Существует псевдобинарная эвтектика NiAl-W, состав эвтектической точки равен ~1,4 ат. % W при 1600°C [8]. В кристаллической решётке интерметаллида Ni_3Al вольфрам способен замещать как Ni, так и Al, образуя твёрдый раствор замещения состава $W_x(W_yNi_{1-y})_3Al_{1-x}$ [102]. Максимальная растворимость W в Ni_3Al при 1000°C достигает 5 ат % W [8, 103, 104].

В системе Ni-Al-W существует два инвариантных равновесия: $L+NiAl \leftrightarrow W+Ni_3Al$ при $1380 \pm 10^\circ C$ и $L \leftrightarrow W+Ni_3Al+Ni$ при $1340 \pm 10^\circ C$ [8, 98]. Согласно [105] $L+W+Ni \leftrightarrow Ni_3Al$ является перитектической реакцией, а $L+W \leftrightarrow NiAl+Ni_3Al$ является реакцией превращения.

МА обработку смеси порошков W, Ni и Al исследовали ранее в [106], при этом было показано, что все компоненты смеси подвергаются пластической деформации и равномерно распределяются в объёме. Как показано в [107, 108] в процессе СВС при температурах 1500÷1700°C протекают диффузионные процессы на границе раздела фаз синтезированного интерметаллида NiAl и

частиц W с предположительным образованием интерметаллидов W_2Ni и WNi .

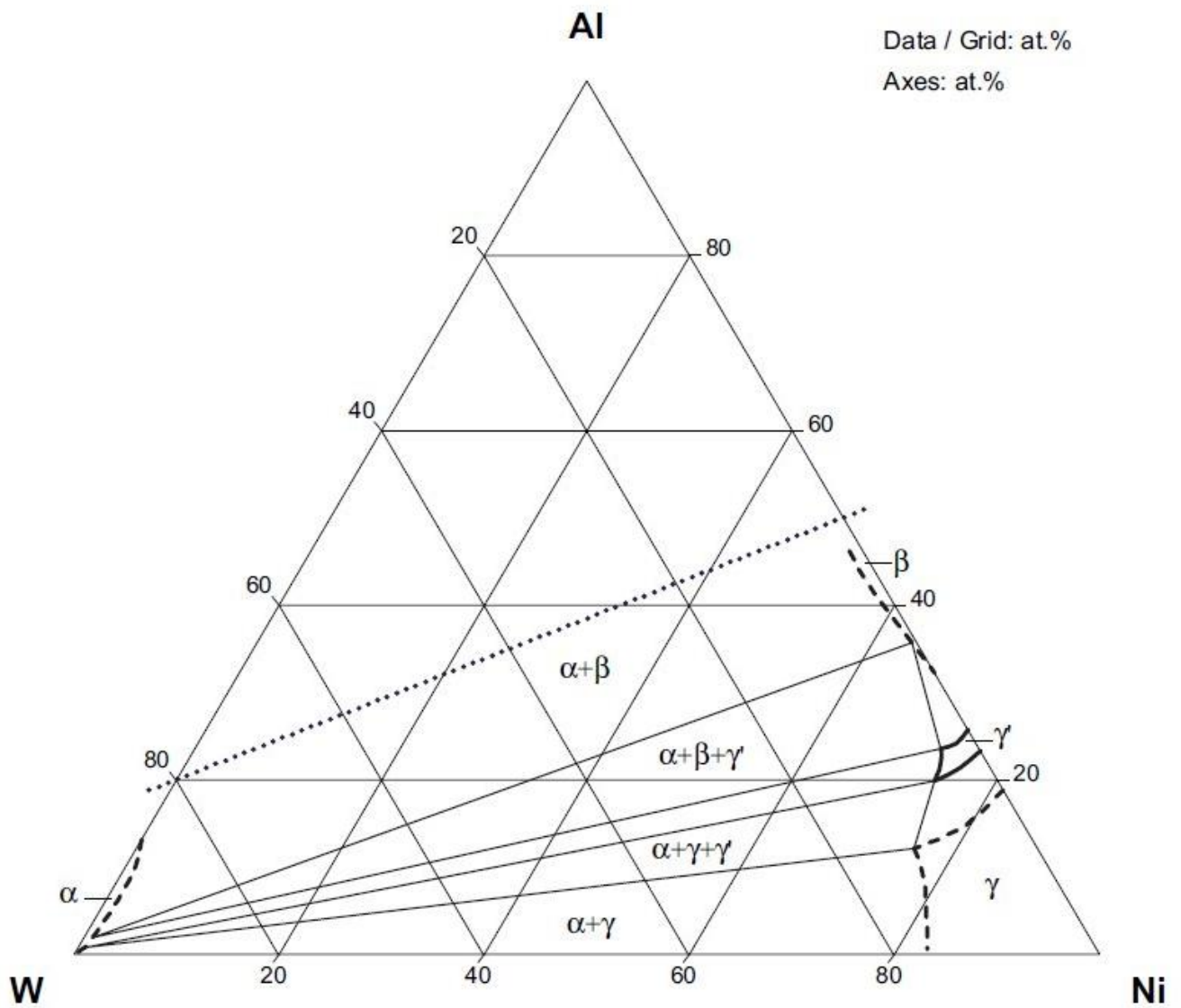


Рисунок 1.4 - Изотермический срез частичной фазовой диаграммы системы Ni-Al-W при температуре 1250°C [8].

1.4.2. Тройная система Ni-Al-Mo

Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе Ni-Al-Mo были начаты в работах [109] и [110] и были посвящены изучению Ni сплавов и влиянию добавок Mo [111]. Исследования частичной системы Ni-NiAl-Mo были продолжены во множестве работ [95, 96, 112-129]. Фазовое равновесие сплавов на основе Al исследованы в работе [130]. Полностью тройная система была экспериментально исследована при 600°C [131], 800°C [132] и 950°C [133]. Расчёт фазового равновесия был проведён в работах [134-136]. На рисунках 1.5 и 1.6 представлены изотермические срезы фазовой диаграммы системы Ni-Al-Mo при температурах 1200 и 1100°C [111, 134, 136, 137].

В двойных подсистемах Al-Mo и Ni-Mo возможно образование следующих бинарных интерметаллидов: MoAl_{12} , MoAl_5 , $\text{Mo}_5\text{Al}_{22}$, $\text{Mo}_4\text{Al}_{17}$, MoAl_4 , $\text{Mo}_{1-x}\text{Al}_{3+x}$, MoAl_3 , Mo_3Al_8 , MoAl , Mo_3Al , MoNi_4 , MoNi_3 , MoNi [111, 137, 138].

В системе Ni-Al-Mo известны тройные соединения: $\text{Mo}_{7,5}\text{Ni}_{58}\text{Al}_{34,5}$ (ψ -фаза Лавеса), $\text{Mo}(\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x})_3$ (тетрагональная τ_1 -фаза, так же называемая N-фазой), $\text{Mo}_5\text{Ni}_{18}\text{Al}_{77}$ по другим данным $\text{Al}_{75,1}\text{Ni}_{14,2}\text{Mo}_{10,7}$ или $\text{Mo}_{11}\text{Ni}_{14}\text{Al}_{75}$ (орторомбическая τ_2 -фаза) [112, 130-133, 137, 139].

Температура равновесия псевдобинарной системы NiAl-Mo ($\text{L} \leftrightarrow \text{NiAl} + \text{Mo}$) равна $1600 \pm 7^\circ\text{C}$, эвтектическая точка равна 10 ат. % Mo, максимальная растворимость Mo в NiAl фазе менее 4 ат. % [111, 124]. Известна эвтектическая реакция $\text{L} \leftrightarrow \text{Mo} + \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Ni}$ при 1300°C [111, 117, 118, 125]. В подсистеме Mo-NiAl-Ni известны одно инвариантное трёхфазное равновесие и шесть инвариантных четырёхфазных реакций [111].

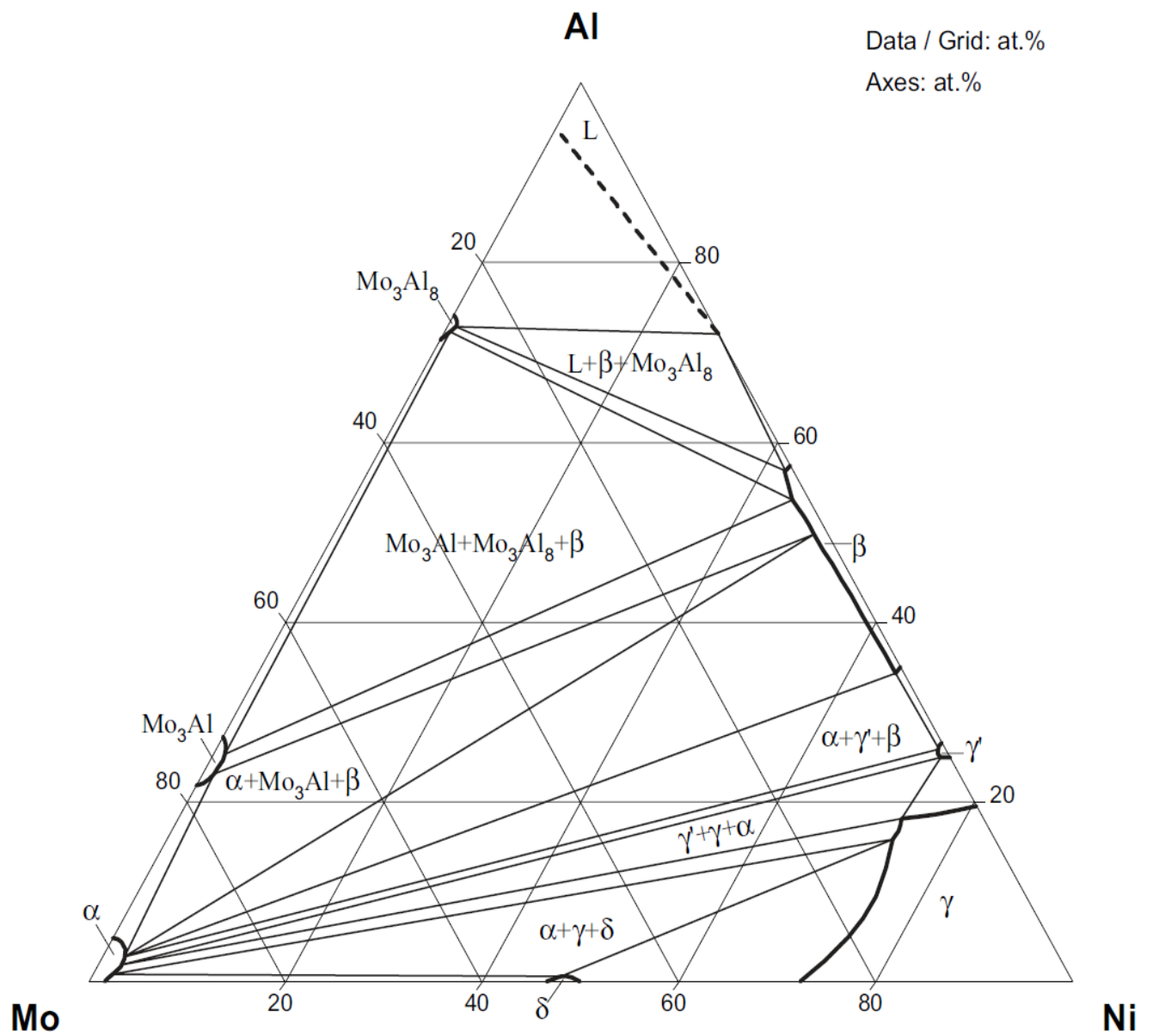


Рисунок 1.5 - Изотермический срез фазовой диаграммы системы Ni-Al-Mo при 1200°C [111, 134].

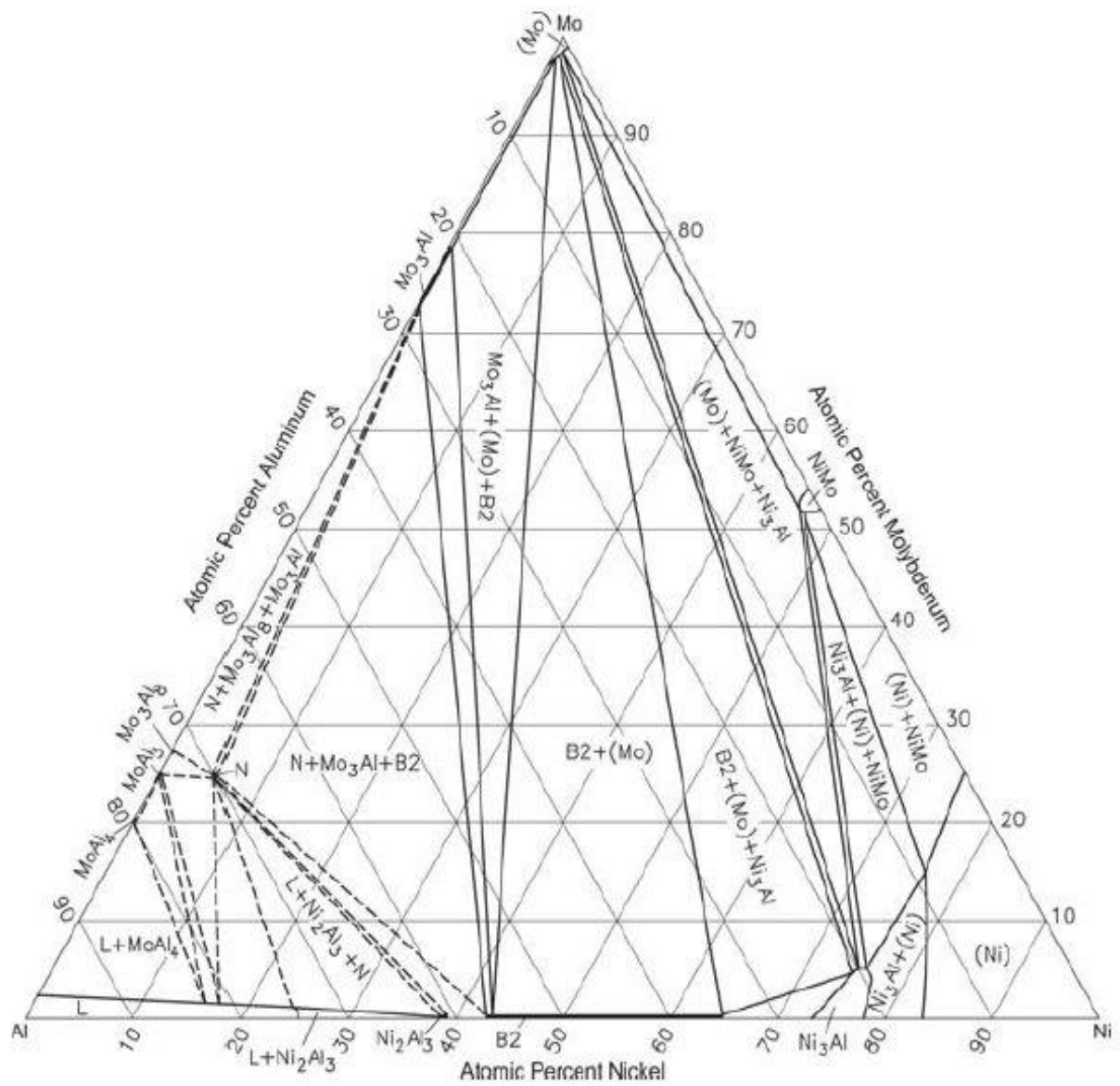


Рисунок 1.6 - Изотермический срез фазовой диаграммы системы Ni-Al-Mo при 1100°C [136, 137].

1.4.3. Тройная система Ni-Al-Ta

В работах [140, 141] были получены частичные изотермические срезы фазовой диаграммы тройной системы Ni-Al-Ta при содержании Ta меньше 50 ат. % и при температурах 1000 и 1250°C (рисунки 1.7 и 1.8). Исследованию фазовых превращений в тройной системе Ni-Al-Ta посвящены так же работы [100, 129, 142-144].

В двойных подсистемах Al-Ta и Ni-Ta возможно образование следующих бинарных интерметаллидов: TaNi₃, TaNi₂, TaNi, Ta₂Ni, Ta₂Al (σ), TaAl, TaAl₂, TaAl₃ [145-148].

В тройной системе Ni-Al-Ta известны следующие тройные соединения [93]: TaNiAl (гексагональная τ_1 -фаза Лавеса), TaNi₂Al (τ_2 -фаза Геслера), TaNi₆Al (гексагональная τ_3 -фаза (или π по [149])). TaNiAl (τ_1) имеет широкую область гомогенности 10÷50 ат. % Ni вдоль линии малой гомогенности по Ta (32,5÷37,5 ат. %) [140]. Состав фазы TaNi₂Al определён, как нестехиометрический [140]: 51÷55 ат. % Al и 22,5÷25 ат. % Ta при 1000°C; 52÷58 ат. % Al и 17,5÷24 ат. % Ta при 1250°C. В работах [141, 150, 151] сообщается о существовании ещё трёх тройных фаз: Ta₅Ni₂Al₃ (τ_4), TaNiAl₂, Ta_{~55}Ni_{~10}Al_{~35} но их существование пока не подтверждено в других работах, в частности в работе [140]. Температура плавления фазы Лавеса TaNiAl по данным работы [152] составляет около 1720°C.

В исследовании системы Ni-Al-Ta [143] описана тройная перитектическая реакция $\text{NiAl} + \text{TaNiAl} + \text{L} \leftrightarrow \text{TaNi}_2\text{Al}$, инвариантная эвтектическая реакция $\text{L} \leftrightarrow \text{NiAl} + \text{TaNiAl}$ (при температуре около 1550°C), перитектические реакции $\text{NiAl} + \text{L} \leftrightarrow \text{TaNi}_2\text{Al}$ и $\text{TaNiAl} + \text{L} \leftrightarrow \text{TaNi}_2\text{Al}$. Согласно [151], τ_3 -фаза TaNi₆Al участвует в трёх эвтектических равновесиях и четырёх фазовых превращениях, которые происходят в узком температурном диапазоне 1330÷1387°C.

В работе [153] исследованы механические свойства Al-содержащих фаз Лавеса и было показано, что сплавы на основе NiAl-TaNiAl являются перспективными для применений при 1200°C благодаря высокой прочности, стойкости к окислению, сопротивлению термоудару при высоких температурах и обладают допустимой хрупкостью при низких температурах.

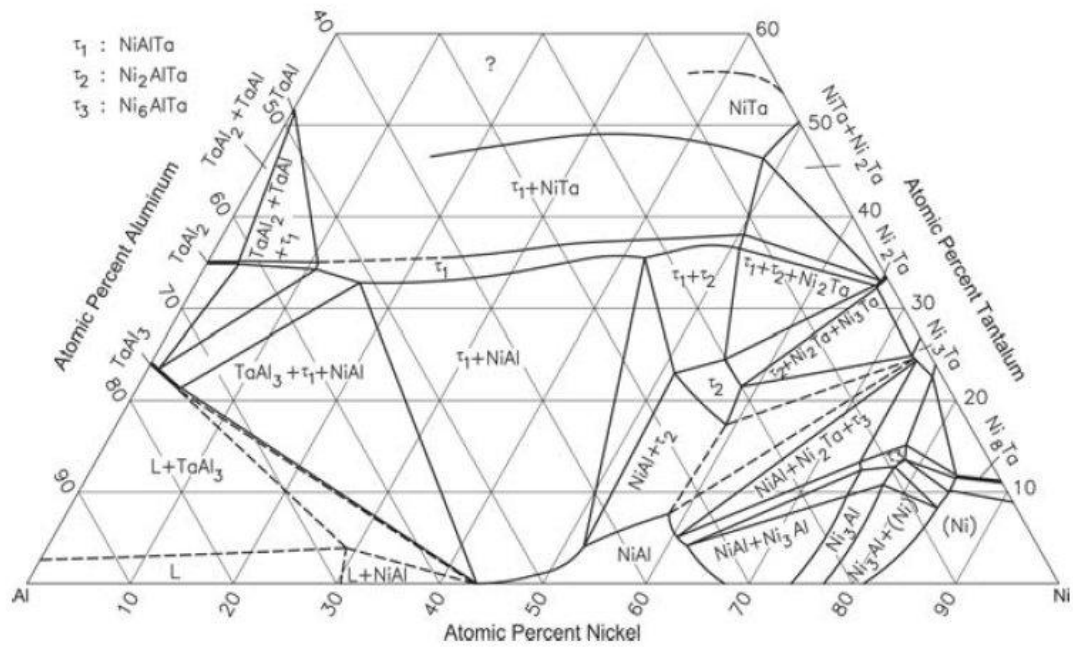


Рисунок 1.7 - Изотермический срез фазовой диаграммы Ni-Al-Ta при 1250°C [93, 140].

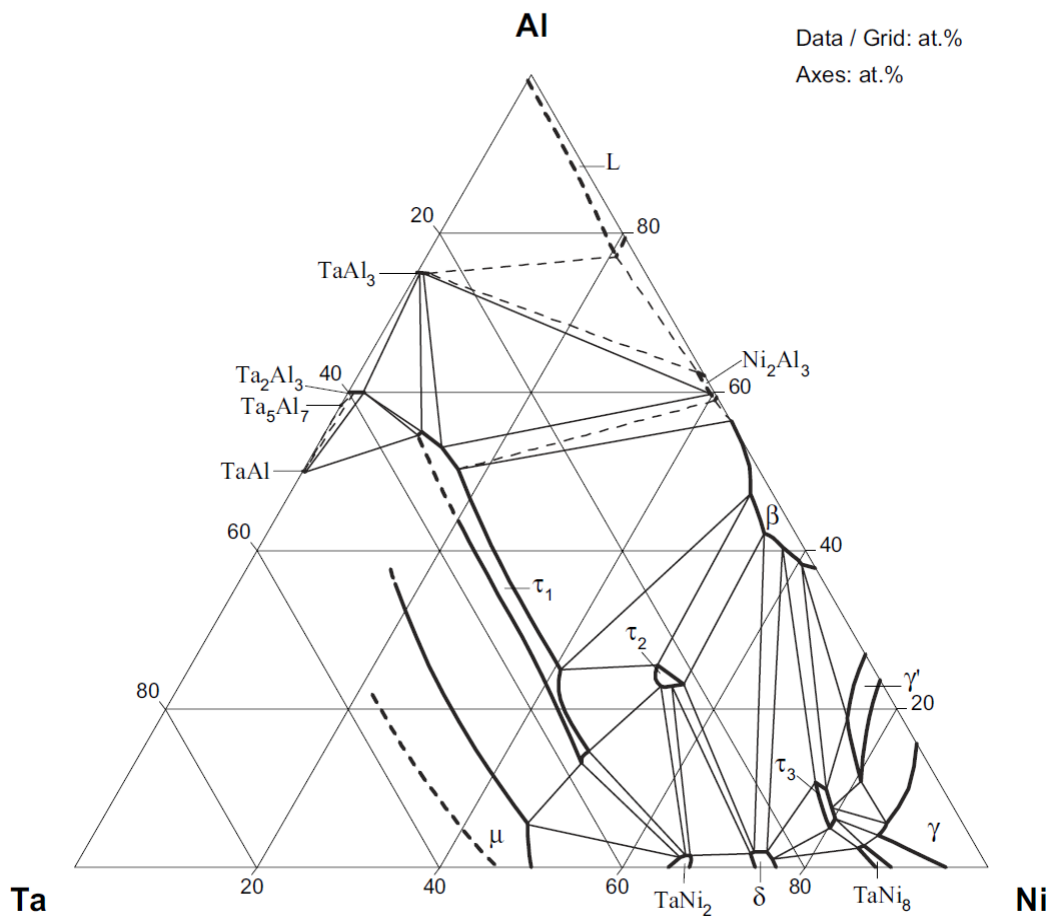


Рисунок 1.8 - Изотермический срез фазовой диаграммы Ni-Al-Ta при 1000°C [141, 151].

Выводы по Главе 1

Обзор литературы, представленный в Главе 1, позволяет сделать следующие выводы.

1. Сплавы на основе интерметаллидов NiAl и Ni₃Al благодаря высоким прочностным характеристикам и высокой стойкостью к окислению находят широкое применение в современной технике для изготовления конструкционных элементов и покрытий, работающих при значительных нагрузках и высоких температурах. Одним из эффективных способов получения интерметаллидов системы Ni-Al является метод СВС.

2. Легирование сплавов на основе интерметаллидов системы Ni-Al позволяет изменять физико-механические свойства материалов, снижать низкотемпературную хрупкость, увеличивать прочностные характеристики при образовании твёрдых растворов, эвтектических композитов, преципитатов твёрдых фаз. Сплавы на основе интерметаллидных фаз NiAl и Ni₃Al с дисперсным и преципитатным упрочнением малыми количествами фаз Лавеса и Геслера считаются перспективными в исследовании современных суперсплавов.

3. Свойство интерметаллида NiAl образовывать псевдобинарные эвтектические структуры с тугоплавкими металлами W, Mo, V, Au, Re, Cr и их сплавами применяется для изготовления наноразмерных волокон из этих металлов, а также нанопористых мембран из NiAl.

4. Тугоплавкие металлы, такие как W, Mo и Ta обладают низкой устойчивостью к окислению в кислородосодержащей атмосфере, поэтому для работы в таких условиях требуют нанесения защитных покрытий. Материалом покрытия может служить интерметаллид NiAl, известный своей высокой устойчивостью к окислению. Интерес представляет создание покрытий из NiAl на тугоплавких металлах W, Mo и Ta методом СВС.

5. Исследование тройной системы Ni-Al-Ta представляет интерес для фундаментальных исследований вследствие малой изученности области фазовой диаграммы с высоким содержанием Ta (более 50 ат. %), а также благодаря теоретической возможности существования не полученных экспериментально

тройных соединений. Практический интерес к исследованию тройной системы Ni-Al-Ta связан, прежде всего, с получением наплавов и защитных покрытий из интерметаллида NiAl на поверхности Ta.

ГЛАВА 2. Методы проведения экспериментов и анализа СВС-продуктов

2.1. Термодинамический анализ по программе «Thermo»

Для анализа термодинамического равновесия в исследуемых многокомпонентных гетерофазных системах проводился предварительный термодинамический анализ с использованием программы «Thermo» [154], которая предназначена для определения возможного состава неорганических продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатической температуры горения системы. В состав программы входит банк данных термодинамической информации. Расчёт характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе с учётом их концентраций.

2.2. Подготовка образцов для проведения экспериментов

Для проведения СВС-экспериментов использовали порошки металлов, металлические подложки в виде цилиндров и фольг, представленные в таблице 2.1. СВС-эксперименты проводили на компактных прессованных образцах из порошковой смеси. Прессование порошковых смесей проводили с использованием гидравлического пресса с максимальным усилием 3 тонны. Прессование осуществляли с использованием пресс-форм разной формы и размера: с цилиндрическим сечением диаметром 3, 10, 20, 30 мм, и с прямоугольным сечением размером 13×30 мм.

Ряд экспериментов был проведён на образцах, содержащих подложки (фольга, цилиндр) из тугоплавких металлов (W, Mo, Ta), запрессованных в порошковую смесь Ni+Al. Для изготовления таких образцов проводили одновременное прессование в пресс-форме порошковой смеси Ni+Al с металлическими подложками (фольгу или цилиндр). В результате прессования получали заготовку (образец) с запрессованными внутри подложками тугоплавких металлов. Схема такого образца представлена на рисунке 2.3а (фольга),

фотографии сгоревших образцов с цилиндрическими подложками представлены на рисунках 4.8 (Мо-цилиндр) и 5.4 (Та-цилиндр).

Таблица 2.1 - Используемые реагенты

Металл	Марка	Размер	Чистота, масс. %
Порошки металлов			
Ni	Alfa Aesar	3÷7 мкм	99,9
	ПНК УТ-4	< 20 мкм	99,9
	ПНЭ	< 71 мкм	99,5
NiO	Марка «ч»	80 мкм	98
Al	Alfa Aesar	< 44 мкм	99,5
	АСД-1	30÷40 мкм	99,7
	АСП-35AlSi10Mg	< 50 мкм	> 88
W	Alfa Aesar	150 мкм	> 99
	APS	12 мкм	99,9
	W16,5, ТУ 48-19-417-86	19,0÷24,0 мкм	99,9
	W0,8	0,6÷1,0 мкм	> 99
Подложки в виде цилиндров			
Mo	Alfa Aesar	Диаметр 6,35 мм, высота 6,35 мм, масса: 2 г	99,95
Ta	Alfa Aesar	Диаметр 6,35 мм, высота 6,35 мм, масса: 3,49 г	99,95
Подложки в виде фольг			
W	Марка «ВА», ТУ 48-19-188-91	Толщина: 200 мкм	99,9
Mo	Марка «МЧ», ТУ 48-19-245-84	Толщина: 120 мкм	99,9
Ta	Марка «ТВЧ», ТУ 95-311-75	Толщина: 120 мкм	99,9

2.3. Методы проведения экспериментов

Образцы для проведения исследований получали следующими методами:

1. нанесение покрытий с помощью механической активации (МА) цилиндрических подложек тугоплавких металлов (Mo, Ta) в смеси реакционных порошков;
2. термообработка (ТО) образцов с нанесённым МА покрытием (Ni+Al)/Mo;
3. проведение СВС-реакций, в том числе с предварительным подогревом реакционной смеси, электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой.

2.3.1. Нанесение покрытий и подготовка реакционных смесей с помощью механической активации (МА)

На поверхности подложек из тугоплавких металлов (W, Mo, Ta) создавали слои из реакционной смеси порошков (Ni+Al). Для этой цели был использован метод предварительной обработки металлических подложек одновременно с порошками Ni и Al в механоактивационной мельнице [155, 156]. При такой механоактивационной обработке (МА) совмещается сразу несколько процессов: смешивание реакционных порошков одновременно с их механической активацией, разрушение оксидных плёнок на поверхности металлических подложек, деформация поверхности металлических подложек (создание дефектного слоя) и нанесение на них слоя из активированных реакционных порошков.

Для нанесения активированной порошковой смеси на подложки в барабан механоактиватора помещали одновременно цилиндрические подложки (5 шт.) и 4 г реакционной смеси Ni+Al. Механическую активационную обработку проводили в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverizette-7. Скорость вращения - 500 оборотов в минуту. Время активации - 30 минут. Отношение массы шаров к массе шихты (BPR) = 15. Использовали 10 шаров из твёрдого сплава диаметром 10 мм.

Фотографии исходной цилиндрической подложки и после нанесения покрытия с помощью механической активации на примере Mo-цилиндра и Ta-цилиндра представлены на рисунке 4.1а, б и на рисунке 5.1, соответственно.

2.3.2. Проведение термообработки (ТО)

Для проведения термообработки (ТО) образцов использовали универсальный лабораторный СВС-реактор (рисунок 2.1). Реактор оборудован форвакуумным насосом и позволяет проводить эксперименты в вакууме давлением около 0,13 Па, а также в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Реактор оборудован системой измерения температуры при помощи термопар. В реакторе имеется окно из термостойкого стекла для визуального наблюдения за экспериментами или записи процесса на видеокамеру. Электрическая система подогрева позволяет проводить термообработку образцов до температуры около 700°C. Фотография образца после термообработки на примере Мо-цилиндра представлена на рисунке 4.1в.



Рисунок 2.1 - Универсальный лабораторный СВС-реактор для проведения экспериментов и термообработки образцов.

2.3.3. Температурные измерения образцов в СВС-процессах

При проведении СВС-экспериментов проводили измерение температуры при помощи термопарной методики. Использовали вольфрам-рениевые термопары ВР5-ВР20 из проволоки диаметром 200 мкм с прокатанным спаем до 90 мкм и из проволоки диаметром 50 мкм с прокатанным спаем до 35 мкм. При измерении температуры применяли дифференциальную термопару, один из спаев, помещённый в термос со льдом, находился при температуре 0°C. Для записи показаний термопарных измерений использовали АЦП L-780М (Rev. C), который имеет 16 дифференциальных каналов разрядностью 14 бит, максимальной частотой до 400 кГц, диапазонами входного сигнала ± 5 В, $\pm 1,25$ В, $\pm 0,3$ В, $\pm 0,08$ В. При проведении экспериментов запись осуществляли с частотой 1 кГц.

2.3.4. Скоростная видеосъёмка СВС-процесса

Процесс горения регистрировали при помощи высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro M310, которая позволяет проводить видеозапись с частотой кадров до 650000 кадров/сек, минимальное время выдержки одного кадра составляет 1 мкс. Размер 12-ти битного CMOS сенсора камеры составляет 25,6 мм $\times$ 16,0 мм, пропускная способность 3,2 Гпиксель/с. Камера снабжена объективом Nikon AF Micro Nikkor 60mm 1:2.8 D. При проведении СВС-экспериментов видеозапись осуществляли с частотой кадров 20000÷35000 кадров/сек со временем выдержки 49÷28 мкс. В рамках одной серии экспериментов время выдержки кадра, диафрагма и фокусное расстояние оставались постоянными. Покадровый анализ видеозаписи процесса горения при известных геометрических размерах образца позволяет рассчитать скорость распространения фронта горения.

2.3.5. Проведение СВС-экспериментов

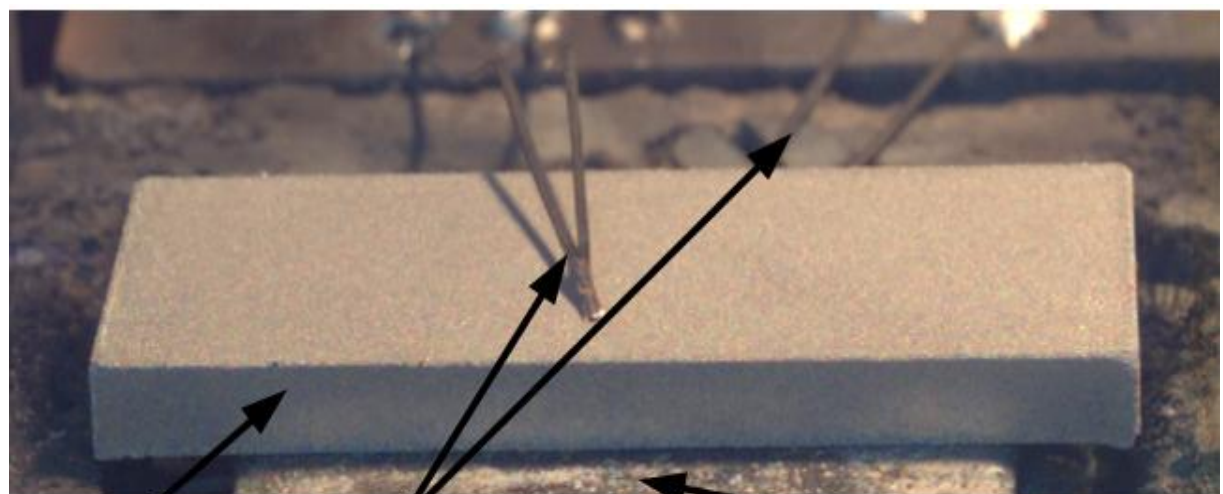
Для проведения СВС-экспериментов готовили порошковую смесь. Исходные порошки смешивали либо вручную в ступке, либо в шаровой мельнице с использованием стальных шаров (диаметр шаров 8 мм, отношение массы

порошковой смеси к массе шаров 5:1) в течение 15 минут, что не приводило к образованию агломератов из частиц исходных порошков и формированию новых фаз. При помощи гидравлического пресса из смесей реакционных порошков прессовали заготовки (образцы) необходимого размера в форме цилиндра или параллелепипеда. Прессованные заготовки (образцы) помещали на нагревательный столик, который может быть контролируемо нагрет до температуры около 800°C (рисунок 2.2). Термопары устанавливали на верхней и нижней поверхности образцов либо три термопары на нижней поверхности образцов. Затем накрывали кварцевым колпаком, который обладает высокой термостойкостью и благодаря прозрачности позволяет визуально наблюдать за экспериментом и проводить видеозапись. Кварцевый колпак оборудован двумя патрубками, по одному из которых подаётся газ Ar, второй патрубок соединен с атмосферой. Такая конструкция позволяет проводить эксперименты в инертной атмосфере, что предотвращает окисление компонентов реакционной заготовки (образца) и нагревательных элементов. Продувка аргоном продолжается в течение всего эксперимента и до полного остывания образца. Кварцевый колпак накрывается сверху металлическим фланцем, который имеет отверстие для пуансона, что позволяет при проведении экспериментов прикладывать механическое усилие непосредственно на образец для улучшения контакта между образцом и подложкой. В конструкции установки имеется система инициирования реакции (поджига) при помощи нагреваемой электричеством вольфрамовой спирали. Таким образом, СВС-эксперименты возможно проводить как в инертной атмосфере, так и на воздухе, с приложением нагрузки или на свободно стоящих образцах, нагревать образец до необходимой температуры и производить поджиг образцов. Скорость горения может быть определена при помощи термопарных измерений (при последовательном расположении нескольких термопар) или при помощи покадрового анализа скоростной видеозаписи процесса.

Для нагрева прессованных заготовок (образцов) массой более 20 г использовали два последовательно подключённых нагревательных элемента, которые располагали сверху и снизу образца (рисунок 2.3б).



(a)



(б)

Рисунок 2.2 - Схема проведения СВС-экспериментов, внешний вид экспериментальной установки (а), схема расположения образца (б).

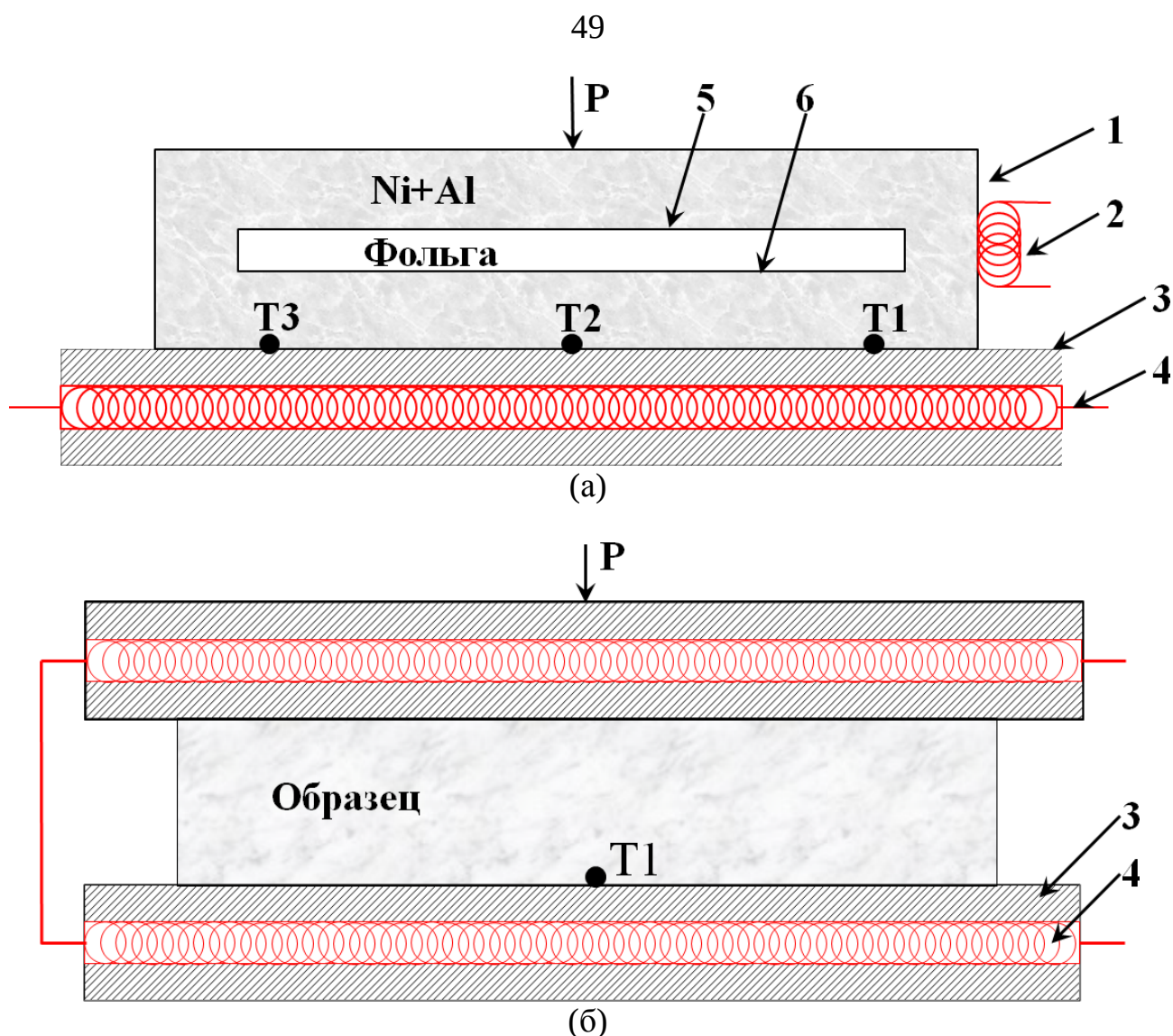


Рисунок 2.3 - Схема проведения СВС-экспериментов: (а) – схема эксперимента: 1 - таблетка из Ni+Al с запрессованной фольгой; 2 - поджигающая спираль; 3 - графитовая подложка; 4 - нагревающая спираль; T_1 , T_2 , T_3 - термопары; P - нагрузка; 5 - верхняя поверхность фольги; 6 - нижняя поверхность фольги; (б) - схема эксперимента при использовании двух нагревательных элементов.

Ряд СВС-экспериментов проводили по упрощённой методике без использования инертной атмосферы. Для этого прессованную заготовку в виде таблетки помещали на теплоизолирующую подложку, сверху прикладывали нагрузку $0,5 \div 4,5$ кг с помощью керамического пуансона. Инициировали СВС-реакцию графитовой лентой, нагретой пропусканием электрического тока. В случае проведения СВС-экспериментов с целью двустороннего соединения

тугоплавких фольг с интерметаллидой наплавкой NiAl, фольгу помещали между двумя цилиндрическими заготовками (образцами) диаметром 20 мм, высотой 10 мм, прессованными из эквимольной порошковой смеси (Ni+Al). Оба реакционных образца поджигали одновременно электрической спиралью. Эксперименты проводили на воздухе.

2.3.6. Проведение СВС на образцах малого размера

В экспериментах по определению начальной температуры самовоспламенения образцы в форме таблеток диаметром 3 мм и толщиной 1 мм помещали в тигель из нитрида бора. Использовали тонкие термопары из проволоки толщиной 50 мкм с прокатанным спаем до 35 мкм. Сварку термопарных проволок осуществляли под углом около 170° , что позволяет устанавливать образцы непосредственно на спай термопар без контакта со стенками тигля, что способствует равномерному прогреву образцов (рисунок 2.4). Тигель снизу подогревается графитовой лентой, через которую пропускали электрический ток. Скорость нагрева и максимальную температуру нагрева регулировали, контролируя подаваемое напряжение на графитовую ленту. Образцы в тигле нагревали до самовоспламенения. Эксперименты выполняли в среде аргона при давлении 1 атм. В верхней части установки имеется окно, через которое проводили видеорегистрацию процесса воспламенения с помощью высокоскоростной видеокамеры MIRO M310.

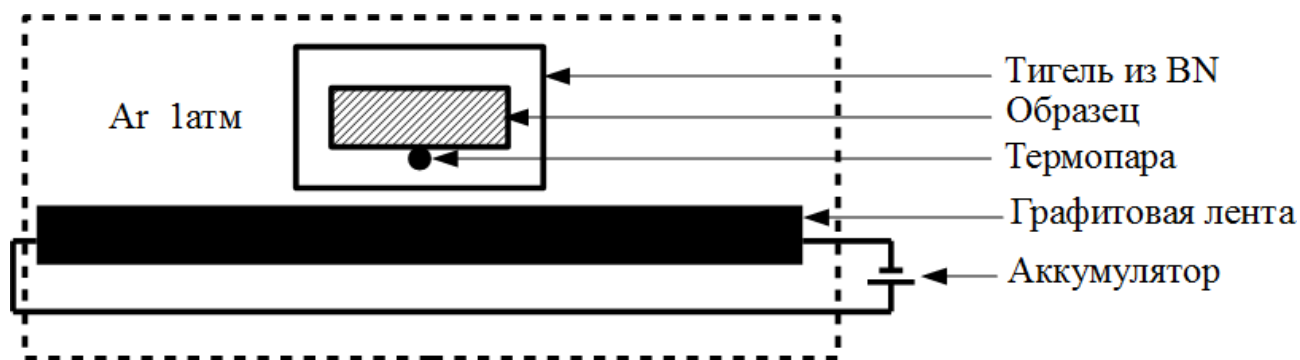


Рисунок 2.4 - Схема эксперимента СВС в режиме теплового взрыва.

2.3.7. Проведение электротеплового взрыва в образцах под нагрузкой

На рисунок 2.5 представлена схема установки для проведения электротеплового взрыва (ЭТВ) под механической нагрузкой. Внутренняя рабочая поверхность корпуса пресс-формы (диаметром 35 мм и высотой 100 мм) покрыта слоем диэлектрика толщиной 2 мм. Прессованный цилиндрический образец помещают между пуансоном (1) и основанием пресс-формы (6). Пуансоном и основание пресс-формы служат электродами. На торцах образца производят засыпку из порошка карбида титана (3) для установления электрического контакта между образцом и электродами, а также защиты электродов от воздействия высокой температуры в процессе синтеза. Пространство между цилиндрической поверхностью образца и корпусом пресс-формы заполняют порошком оксида кремния (4) дисперсностью 200÷300 мкм. Диэлектрическая дисперсная среда обеспечивает квазиизостатическое сжатие образца и удаление примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермической реакции.

До начала и в течение всего процесса синтеза к образцу прикладывают нагрузку давлением сжатия 96 МПа с помощью пневматического пресса. Инициирование СВС реакции осуществляют пропусканием электрического тока через образец до его воспламенения и в течение 10÷30 с после инициирования. В экспериментах устанавливали электрическое напряжение 8,5 В. Инициирование СВС-реакции фиксируется по изменению параметров напряжения и силы электрического тока, которые регистрировали с помощью аналого-цифрового преобразователя (L-1250) с частотой 1 кГц. В процессе ЭТВ проводили также измерение давления прессования с помощью датчика LC-10TV.

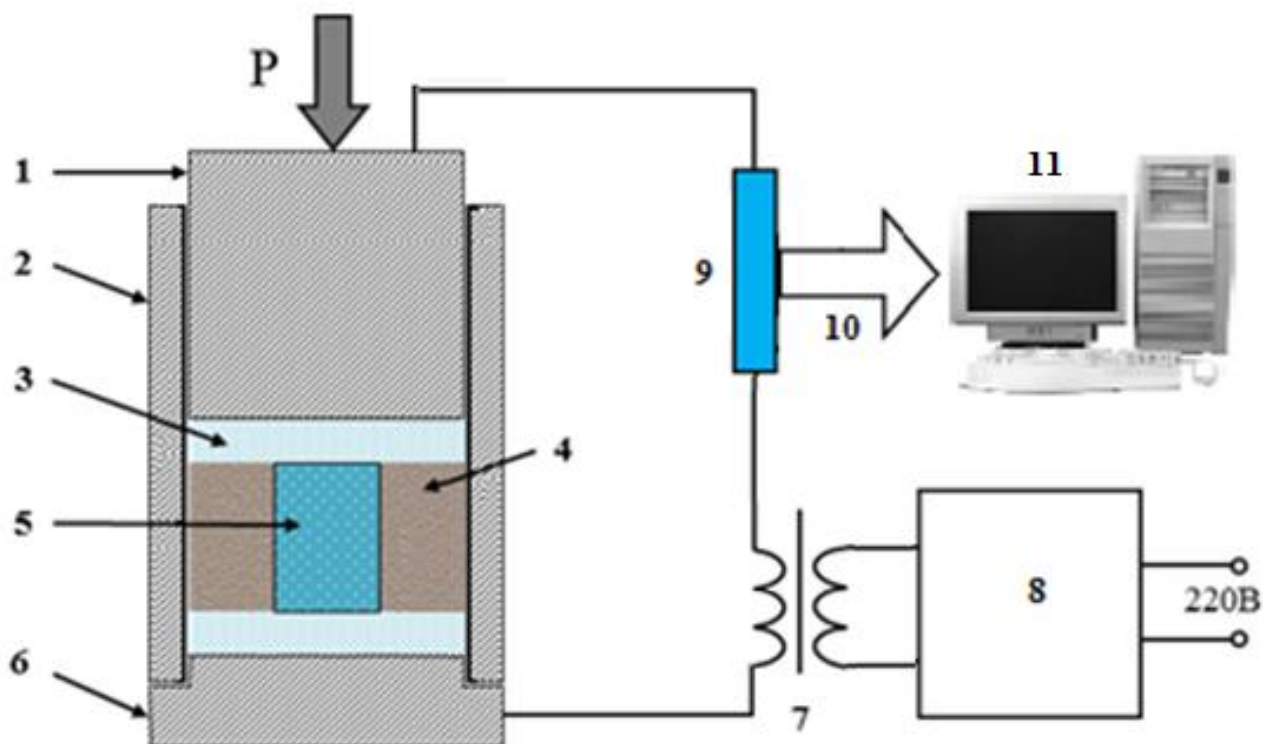


Рисунок 2.5 - Схема установки ЭТВ под давлением: 1 - пуансон-электрод; 2 - корпус пресс-формы; 3 - слой порошка TiC; 4 - диэлектрическая дисперсная среда (SiO_2); 5 – прессованная заготовка (образец); 6 - основание пресс-формы; 7 - трансформатор электрического тока; 8 - регулятор мощности; 9 - измерительная шина; 10 - АЦП; 11 - компьютер.

2.4. Методы анализа синтезированных материалов

2.4.1. Электронная микроскопия (СЭМ)

Микроструктурные исследования синтезированных образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55, оснащённом системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Детектор вторичных электронов обладает разрешением до 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Разрешение энерго-дисперсионного детектора 129 эВ при 5,9 кэВ и позволяет анализировать элементы от В до Рu. Увеличение от $\times 60$ до $\times 2.600.000$.

Для исследования внутренней структуры и элементного состава синтезированных образцов изготавливали поперечные срезы, которые затем

шлифовали наждачной бумагой на основе карбида кремния зернистостью от 90 до 1200 и полировали на алмазных пастах с минимальным размером зерна 0,5 мкм. При исследовании изломов синтезированных образцов определяли характерный тип разрушения и морфологию поверхности.

С целью исследования тонкой внутренней структуры синтезированных образцов, их подвергали химическому травлению в смеси (4% HCl + 3% H₂O₂) в течение 70 часов с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Травление позволяло удалить интерметаллидную матрицу NiAl из объёма образца и выявить внутренние структурные компоненты на основе тугоплавких металлов, использовавшихся в работе - W, Mo, Ta и их составляющих.

2.4.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав синтезированных образцов определяли по стандартной методике с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М на Cu-K_α излучении. Обработку рентгенограмм проводили по базе данных ICDD PDF-4. Рентгенофазовый анализ проводили как с поверхностями шлифов образцов, так и с порошковых смесей.

2.4.3. Время-пролётная масс-спектрометрия (TOF-SIMS)

Состав синтезированных образцов исследовали с помощью масс-спектрометрии на времяпролётном вторично-ионном масс-спектрометре TOF-SIMS.5 - 100P, 206147 (Германия, ION-TOF GmbH). Масс-спектрометр позволяет проводить ионное травление для послойного удаления вещества с поверхности и проводить картирование при послойном анализе состава слоёв. Масс-спектрометр имеет массовый диапазон 1 – 10000 а.м., температурный диапазон 150÷600°C, массовое разрешение 10000, разрешение по поверхности 60 нм, разрешение по глубине 3 нм. Предварительная очистка поверхности производится с помощью ионного травления кислородом в течении 15 с. Анализ проводят с использованием пучка ионов Bi с энергией 25 кэВ.

2.4.4. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЭМ)

Микроструктурные исследования синтезированных образцов при высоком разрешении проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ) JEM-2000 EX оснащённом системой энерго-дисперсионного микроанализа. Ускоряющее напряжение 200 кВ. Образцы в виде тонких пластинок готовили при помощи предварительного механического шлифования с последующим травлением на установке для ионного травления JEOL IonSlicer IS-9100 и установках для электролитического травления и полировки Struers LectoPol-5 и TenuPol-5 с жидкостным циркуляционным термостатом.

2.4.5. Измерение микротвердости

Определение микротвёрдости отдельных фаз, зёрен и других структурных составляющих в синтезированных образцах определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса. Сертификат ГОССТАНДАРТА России № 18328. Используемая нагрузка составляла 50 и 100 г.

ГЛАВА 3. Взаимодействие интерметаллидов на основе Ni-Al с W в процессе СВС

Для получения сплавов на основе алюминида никеля успешно применяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [65]. Система Ni-Al является высоко экзотермической и выделяющуюся в процессе химической реакции энергию можно использовать для взаимодействия с различными добавками или подложками [107, 157-159]. Известно, что температура горения системы Ni-Al составляет 1638°C [65], что недостаточно для плавления тугоплавких металлов, таких как W, имеющему температуру плавления 3422°C. Однако, при горении данной системы образуется большое количество жидкой фазы в виде расплава (Ni+Al). Растворимость W в Ni достигает 17,5 ат. % при эвтектической температуре (1510°C) [160], и W в Al около 15 ат. % при температурах выше 1300°C [3, 161]. Таким образом, пока существует расплав Ni-Al возможно растворение в нём некоторого количества W. Это можно осуществить при непосредственном введении W в смесь порошков (Ni+Al), так и при контакте реагирующей системы (Ni+Al) с W подложкой. Скорость растворения W в расплаве Ni-Al определяется диффузионными процессами на границе раздела твёрдое-жидкость.

3.1. Структурообразование в порошковой смеси Ni-Al-W

Для исследования структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе СВС были использованы порошки Ni (Alfa Aesar), Al (Alfa Aesar) и W (Alfa Aesar, APS). Готовили реакционную порошковую эквимольную смесь 50 ат. % Ni + 50 ат. % Al, в которую добавляли 20 масс. % вольфрама (Ni + Al + W 20 масс. %). Из реакционной смеси прессовали таблетки диаметром 20 мм и высотой 2,5 мм, масса которых составляла 2,5 г. Эксперимент осуществляли по методике, описанной в п. 2.3.5 на воздухе.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов показал, что основными фазами в синтезируемом материале являются интерметаллид NiAl и

W. Однако при использовании в смеси мелкодисперсного порошка вольфрама (12 мкм) на рентгенограмме, снятой с поверхности синтезированного образца, наряду с линиями основных фаз NiAl и W фиксируются отдельные линии, которые могут относиться к соединениям Ni_4W и W_2C (рисунок 3.1). При этом при съемке с поперечного сечения образца на рентгенограмме наблюдаются только линии NiAl и W, а следов интерметаллидов на основе никеля и вольфрама не обнаруживается. Образование карбида вольфрама на поверхности синтезированного образца, по-видимому, обусловлено использованием графитовой ленты для инициирования реакции.

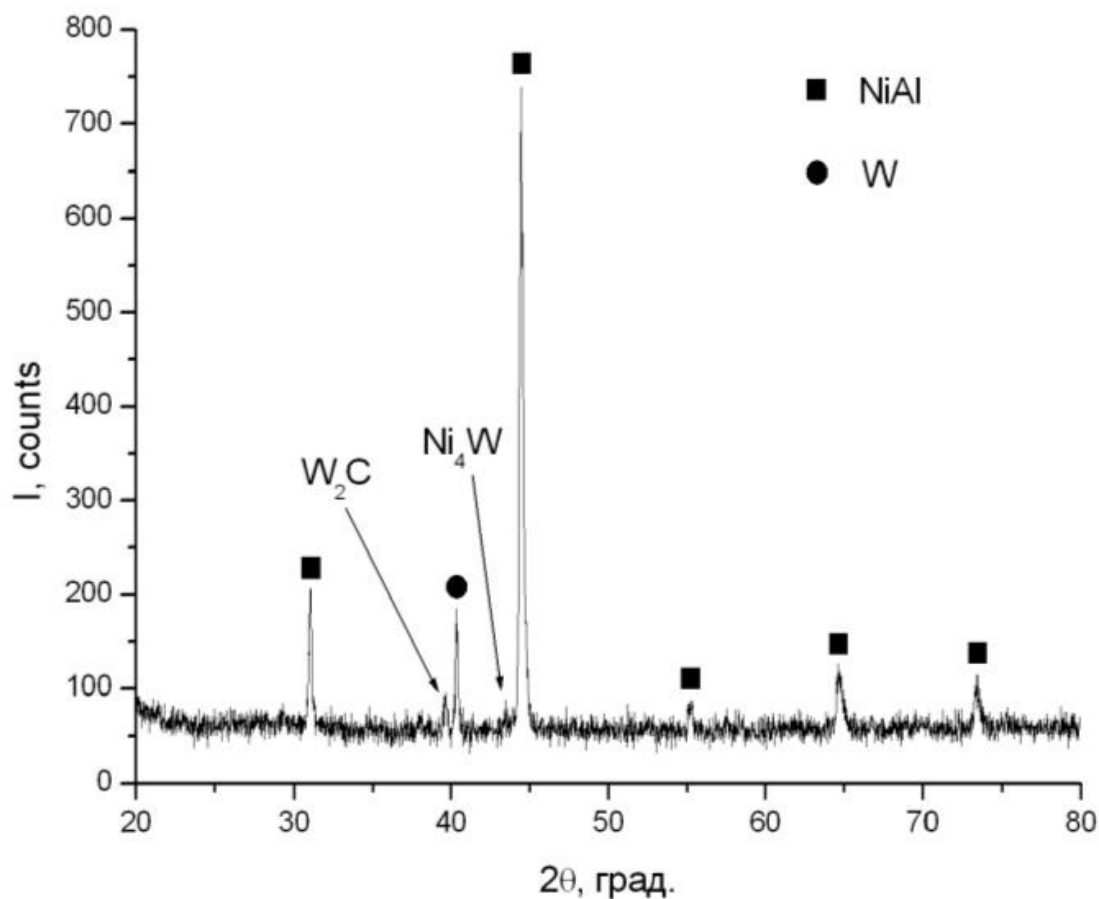


Рисунок 3.1 - Рентгенограмма (с поверхности) синтезированного образца (Ni-Al)-20 масс. % W (размер частиц W $d_w=12$ мкм).

При исследовании поверхности излома синтезированного образца был обнаружен промежуточный слой на границе раздела фаз W и NiAl, который свидетельствует о протекании реакционной диффузии на межфазной границе с

образованием интерметаллидных соединений на основе составляющих композит компонентов. На рисунке 3.2 хорошо видно, что реакционная диффузия в исследуемой системе приводит к образованию зародышей новой фазы на границе раздела между вольфрамом и фазой NiAl, преимущественно глобулярной формы (рисунок 3.2а), а также формированию плоского межфазного интерметаллидного слоя (рисунок 3.2б), состоящего из одной или двух фаз. При этом на поверхности излома (рисунок 3.3) исследуемого образца видно, что плоский интерметаллидный слой между частицей вольфрама и NiAl имеет поликристаллическую структуру (рисунок 3.3б). Форма зародышей интерметаллидной фазы и характер интерметаллидного слоя позволяют сделать предположение о том, что рост интерметаллических соединений на границе раздела NiAl-W происходит в направлении соединения NiAl и определяется диффузионной подвижностью атомов вольфрама. Преимущественная глобулярная форма интерметаллидных выделений, декорирующих частицы вольфрама, по-видимому, обусловлена наличием свободного порового пространства в синтезированном образце.

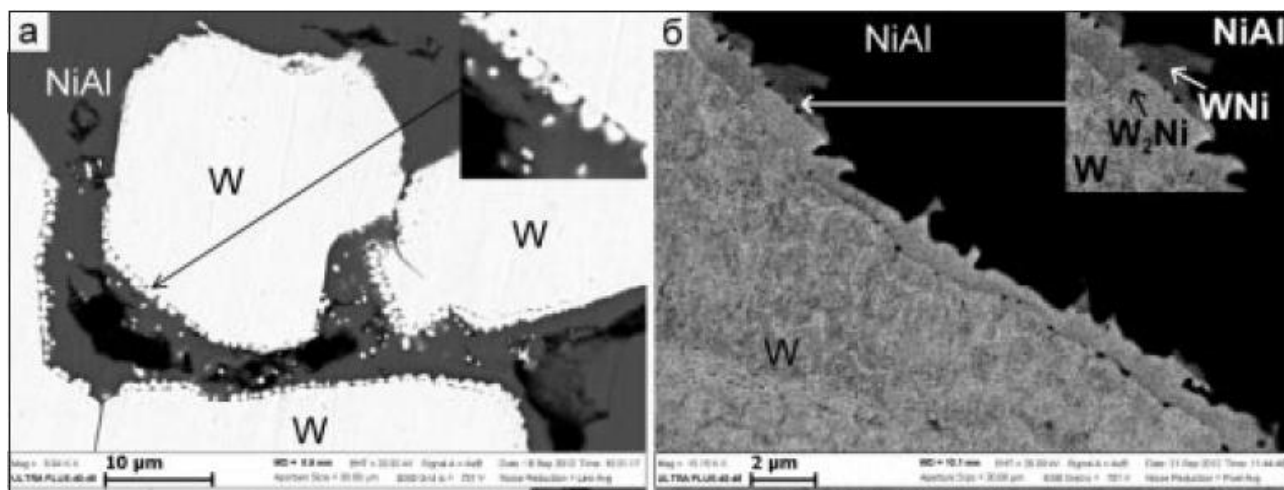
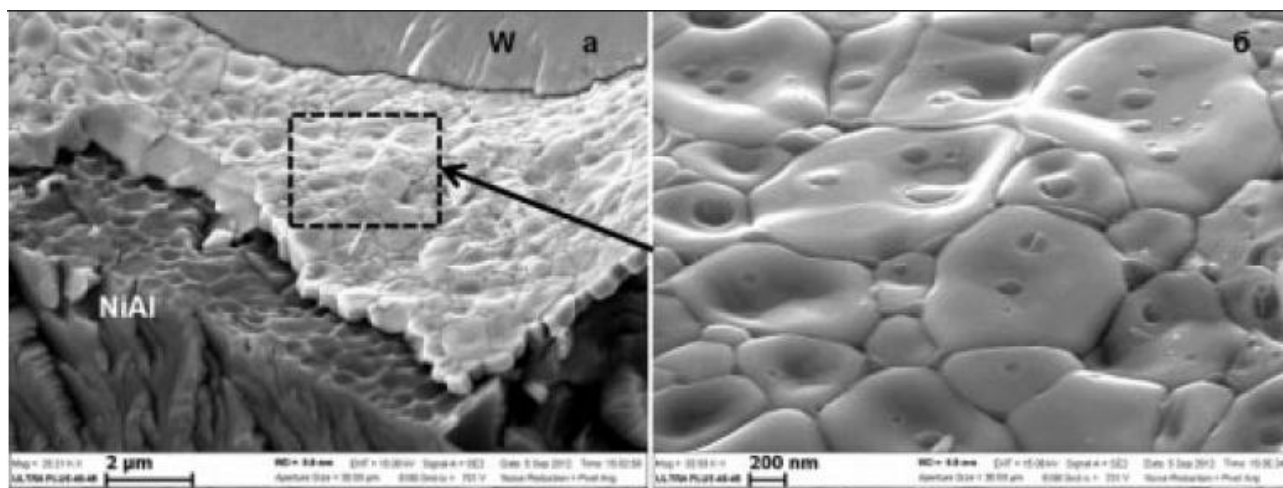


Рисунок 3.2 - Образование в синтезированном образце (Ni-Al)-20 масс. % W ($d_w = 150$ мкм) глобулярных интерметаллидных выделений (а) декорирующих частицы вольфрама (стрелкой указан увеличенный участок изображения) и формирование (б) межфазного интерметаллидного слоя (стрелкой указан увеличенный участок изображения). СЭМ изображение поперечного сечения.



(a)

(б)

Рисунок 3.3 - Микроструктура поверхности излома (а) интерметаллической фазы W_2Ni со стороны частицы вольфрама в синтезированном образце (Ni-Al)-20 масс.% W (150 мкм). Стрелкой указан увеличенный участок изображения (б).

На рисунке 3.4 видно, что формирование интерметаллидных фаз на основе вольфрама и никеля происходит также и на границах зёрен интерметаллического соединения NiAl, синтезированного в результате СВС реакции, за счёт развития процессов зернограницной диффузии, скорость которой, как правило, на несколько порядков величины выше скорости объёмной диффузии. Характер взаимодействия на межфазной границе W и NiAl между вольфрамом и никелем с образованием интерметаллических соединений хорошо согласуется с полученными ранее данными на других системах. Так, например, в работах [162, 163] на примере систем Cu-Ti и Cu-TiNb показано, что в результате реактивной диффузии происходит формирование и рост сплошного интерметеллического слоя на межфазной границе, а также, контролируемое зернограницной диффузией, образование интерметаллических фаз на основе меди и титана по границам зёрен сплава TiNb в виде глобулярных выделений и межзёренных прослоек по границам зёрен и тройным стыкам.

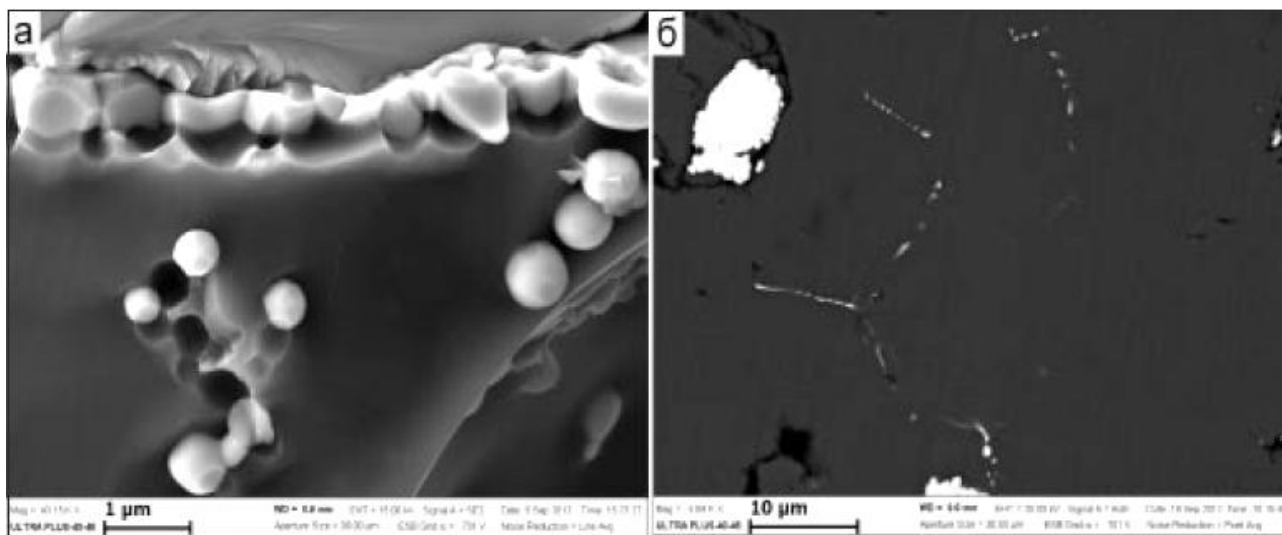


Рисунок 3.4 - Формирование интерметаллических фаз по границам зёрен NiAl в синтезированном образце (Ni-Al)-20 масс. % W ($d_w=150$ мкм). Излом границы зёрен (а) и поперечное сечение (б).

Низкое, на уровне единиц процентов, содержание интерметаллидов на основе вольфрама может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, со скоротечностью процесса горения, вследствие чего вольфрам находится в контакте с расплавом Ni-Al ограниченное время. Согласно данным [164], время существования расплава при СВС в смеси Ni-Al эквимолярного состава не превышают 1-2 секунд. Формирование интерметаллидов W в основном возможно только в этот период, поскольку диффузионные процессы на межфазной границе между вольфрамом и закристаллизовавшимся NiAl с понижением температуры образца существенно затруднены. Во-вторых, указанные особенности связаны с относительно низкой максимальной температурой процесса синтеза, не превышающей 1640°C и составляющей всего 0,43 от температуры плавления вольфрама.

Согласно данным энерго-дисперсионного анализа для наблюдаемых интерметаллидных выделений характерно большое содержание вольфрама примерно от 70 до 88 масс. %. В исследуемой системе NiAl-W диффузионное взаимодействие может происходить с образованием интерметаллидных фаз, как на основе никеля и вольфрама, так и алюминия и вольфрама. Однако в последнем

случае, в соответствии с равновесной диаграммой состояния, характерно выделение интерметаллидов с преимущественным содержанием алюминия. При этом для системы Ni-W, в соответствии с диаграммой состояния [160], характерно наличие фазы W_2Ni , которая не является стехиометрической, а имеет небольшую область гомогенности, внутри которой может возникать градиент концентрации и интерметаллическое соединение может расти за счет диффузионного массопереноса [164]. Диффузия вольфрама в никеле детально не изучена, однако некоторые данные в литературе имеются. Взаимная диффузия в системе W-Ni в интервале температур от 800 до 1150°C исследована в работе [165]. Показано, что в интервале температур от 800 до 1040°C в результате диффузионного взаимодействия на межфазной границе происходит образование интерметаллической прослойки, которая состоит из двух соединений WNi и W_2Ni . Эти данные хорошо согласуются с полученными в настоящем исследовании результатами: на рисунке 3.2б видно, что в результате реактивной диффузии происходит формирование интерметаллической прослойки, состоящей из одной или двух фаз. То есть в результате диффузионного взаимодействия в полученной СВС системе NiAl-W на границе раздела происходит образование интерметаллических фаз на основе никеля и вольфрама: W_2Ni и WNi . Это согласуется с результатами энергодисперсионного анализа, по данным которого содержание вольфрама в интерметаллических выделениях составляет от 70 до 88 масс. %, что близко к стехиометрии фаз WNi и W_2Ni [160]. Следует отметить, что по данным микроанализа в наблюдаемых интерметаллидных выделениях обнаруживается небольшое содержание алюминия. Это может свидетельствовать о наличии небольшой растворимости алюминия в интерметаллидных фазах W_2Ni и WNi .

Примесная диффузия вольфрама в никеле исследовалась в ряде работ [166, 167], по данным которых измеренные значения не только хорошо повторяемы, но и укладываются в общую закономерность. Согласно этим данным коэффициент диффузии вольфрама в никеле D_{W-Ni} при температуре СВС-реакции равен примерно $2,5 \times 10^{-13}$ м²/с. Это значение коэффициента диффузии соответствует

диффузионной длине 2-3 мкм при времени взаимодействия 5-10 сек, что находится в соответствии с полученными экспериментальными данными.

Таким образом, в результате протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ni-Al-W формируется композиционный материал, представляющий собой матрицу NiAl с дисперсными включениями W. Особенностью фазообразования является наличие на границе раздела матрица-включение прослойки, элементный состав которой соответствует интерметаллидам на основе системы W-Ni.

3.2. Горение и структурообразование в порошковой смеси Ni-Al-W-NiO

Реакции алюминотермического восстановления оксидов характеризуются значительно более высоким тепловыделением, чем реакции между чистыми металлами. Таким образом, представляет интерес исследование влияния добавления оксида NiO в порошковую смесь Ni-Al-W на процесс горения и микроструктуру синтезируемых образцов.

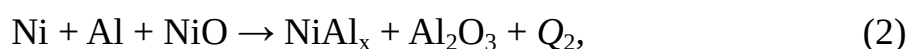
3.2.1. Предварительный термодинамический анализ

Был проведён предварительный термодинамический анализ с использованием программы «Thermo» [154]. Составы порошковых смесей и результаты термодинамического расчёта представлены в таблице 3.1. В расчёте по программе «Thermo» не учитывается широкая гомогенность интерметаллида NiAl и, следовательно, при добавлении в смесь NiO образуется свободный Ni. В реальной системе при остывании образуется нестехиометрический интерметаллид NiAl, состав которого дан в таблице 3.1 (правый столбец). Внесение оксидной добавки NiO в стехиометрическую смесь Ni+Al увеличивает содержание Ni в конечном интерметаллиде NiAl_x до 54,54 ат. %. Согласно термодинамическому анализу W не принимает участия в химической реакции.

Таблица 3.1. Результаты термодинамического анализа по программе «Thermo» и расчётное содержание никеля в нестехиометрическом NiAl.

№	Состав исходной смеси, ат. %				Температура, °C		Состав продуктов в молях в расчёте на 100 моль исходной смеси (Жидкий, Твердый) при T _{ад}					Ni в NiAl, ат. %
							Ж	Т	Т	Т	Ж	
	Ni	Al	W	NiO	T ₀	T _{ад}	NiAl	NiAl	W	Al ₂ O ₃	Ni	
1	50,0	50,0	0	0	600	1639	47,88	2,12	0	0	0	50
2	49,5	49,5	1	0	600	1639	46,92	2,58	1	0	0	50
3	49,0	49,0	2	0	600	1639	45,99	3,01	2	0	0	50
4	48,5	48,5	3	0	600	1639	45,02	3,48	3	0	0	50
5	48,0	48,0	4	0	600	1639	44,07	3,93	4	0	0	50
6	47,5	47,5	5	0	600	1639	43,11	4,39	5	0	0	50
7	47,0	47,0	5	1	600	1639	44,97	1,37	5	0,33	1,67	50,89
8	46,5	46,5	5	2	600	1657	45,17	0	5	0,67	3,33	51,78
9	46,0	46,0	5	3	600	1715	44,00	0	5	1,00	5,00	52,69
10	45,5	45,5	5	4	600	1766	42,83	0	5	1,33	6,67	53,61
11	45,0	45,0	5	5	600	1815	41,67	0	5	1,67	8,33	54,54
										Ж		
7	47,0	47,0	5	1	1000	2112	46,33	0	5	0,33	1,67	50,89
8	46,5	46,5	5	2	1000	2148	45,17	0	5	0,67	3,33	51,78
9	46,0	46,0	5	3	1000	2186	44,00	0	5	1,00	5,00	52,69
10	45,5	45,5	5	4	1000	2224	42,83	0	5	1,33	6,67	53,61
11	45,0	45,0	5	5	1000	2261	41,67	0	5	1,67	8,33	54,54

В процессе СВС исследуемых составов происходят химические реакции по следующим основным схемам:



где Q_1 и Q_2 - тепловой эффект реакций, причём $Q_1 < Q_2$.

3.2.2. СВС в системе Ni-Al-W-NiO

Для проведения экспериментов использовали порошки: Ni (ПНК УТ-4), Al (АСД-1), W (W16,5) и NiO. Составы исходных смесей для приготовления образцов приведены в таблице 3.1. Для прессования заготовок использовали пресс форму с прямоугольным сечением размером 13×30 мм. Эксперименты проводили по методике, описанной в п. 2.3.5 в атмосфере аргона. В результате проведенных экспериментов образцы всех составов (таблица 3.1) при нагревании до температуры инициирования реакции, находящейся в диапазоне 450÷700°C, прореагировали в режиме СВС. На видеозаписях процесса горения (рисунок 3.5) для образцов всех составов наблюдается распространение волны горения, что свидетельствует о том, что процесс идет в режиме распространения фронта горения. Места на образцах, в которых происходит самовоспламенение, различаются в разных экспериментах. В некоторых случаях наблюдали появление нескольких очагов самовоспламенения. Скорость распространения фронта составляет около 23 см/с. На рисунке 3.6 представлены фотографии сгоревших образцов всех исследуемых составов, на которых видно наличие открытой пористости на образцах, в составе которых присутствовала оксидная добавка NiO.

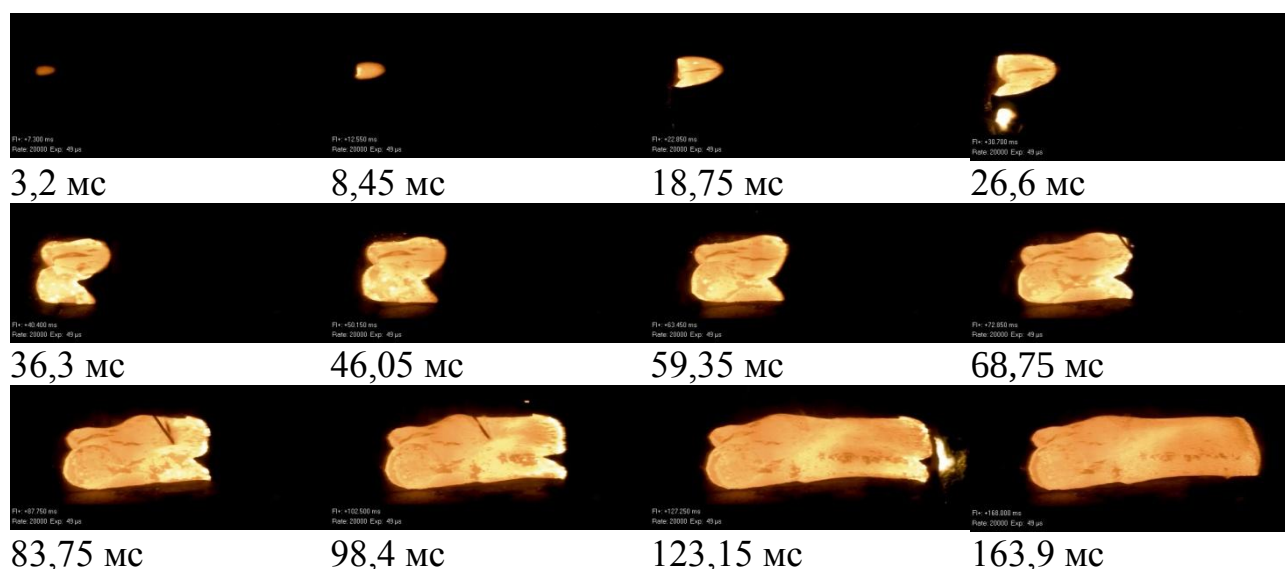


Рисунок. 3.5 - Видеокадры процесса горения состава ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 2 ат. % NiO). Указано время от начала процесса самовоспламенения образца.

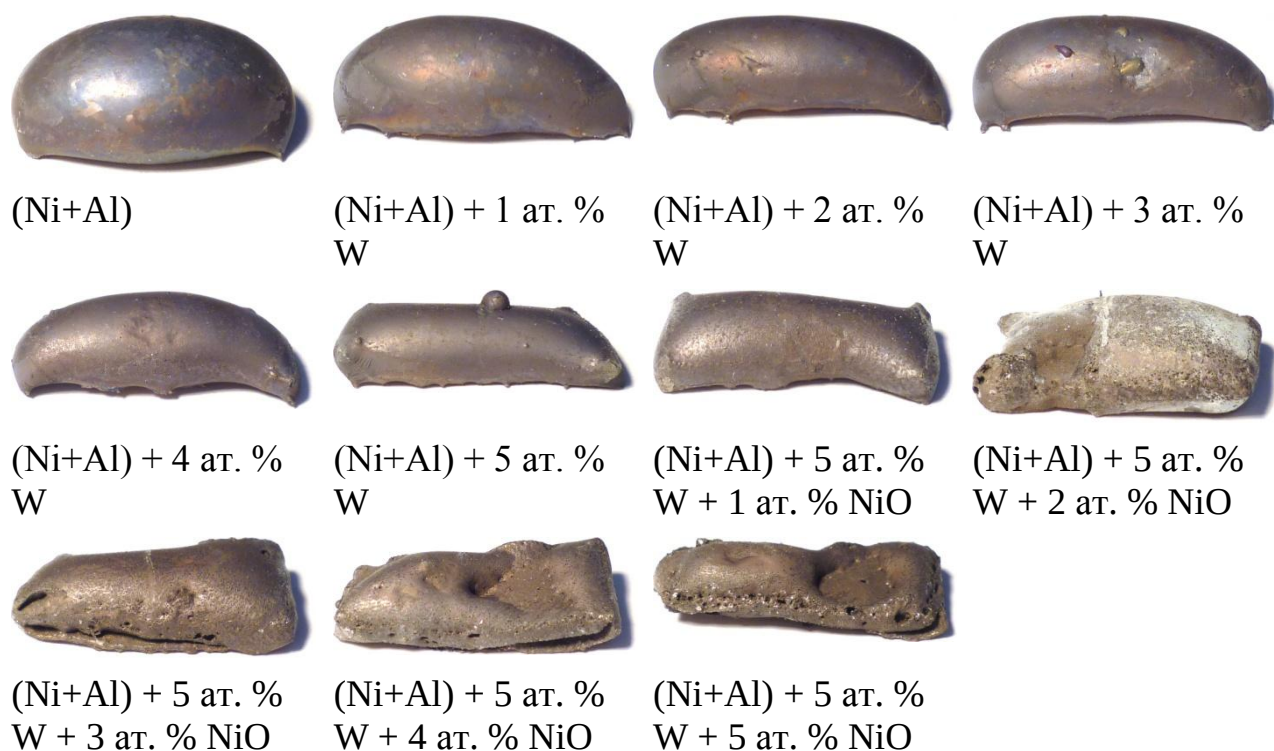


Рисунок. 3.6 - Внешний вид сгоревших образцов.

На рисунке 3.7 представлены типичные термограммы процесса, демонстрирующие наличие градиента температуры $150 \div 200^\circ\text{C}$ по толщине образцов до момента прохождения волны. Максимальная температура горения одинакова, как в верхней, так и в нижней части образца. Температура горения смесей без энергетической добавки NiO составляет около 1550°C . Температура горения смесей содержащих высокоэнергетическую добавку NiO достигает значений около 2150°C . Такие значения температуры выше расчётных (таблица 3.1), если в качестве начальной температуры T_0 принято 600°C , которая близка к экспериментально определённой температуре самовоспламенения образцов. Это может быть связано с тем, что СВС-реакция начинается после плавления Al, а термодинамический расчёт сделан с учётом присутствия в системе твёрдого Al, находящегося при температуре 600°C .

Реакция алюминотермического восстановления NiO в силу своей высокой экзотермичности приводит к тому, что расплав образцов с оксидными добавками NiO находится при более высокой температуре в течение 50 мс (рисунок 3.7г).

Различие в условиях теплоотвода на нижней и верхней поверхности образцов на динамике остывания сказывается незначительно. На термограммах (рисунки 3.7а, 3.7в) при остывании образцов имеет место характерный перегиб через $6 \div 8$ секунд после прохождения волны горения, что свидетельствует о протекании процесса кристаллизации жидкой фазы в течение этого времени.

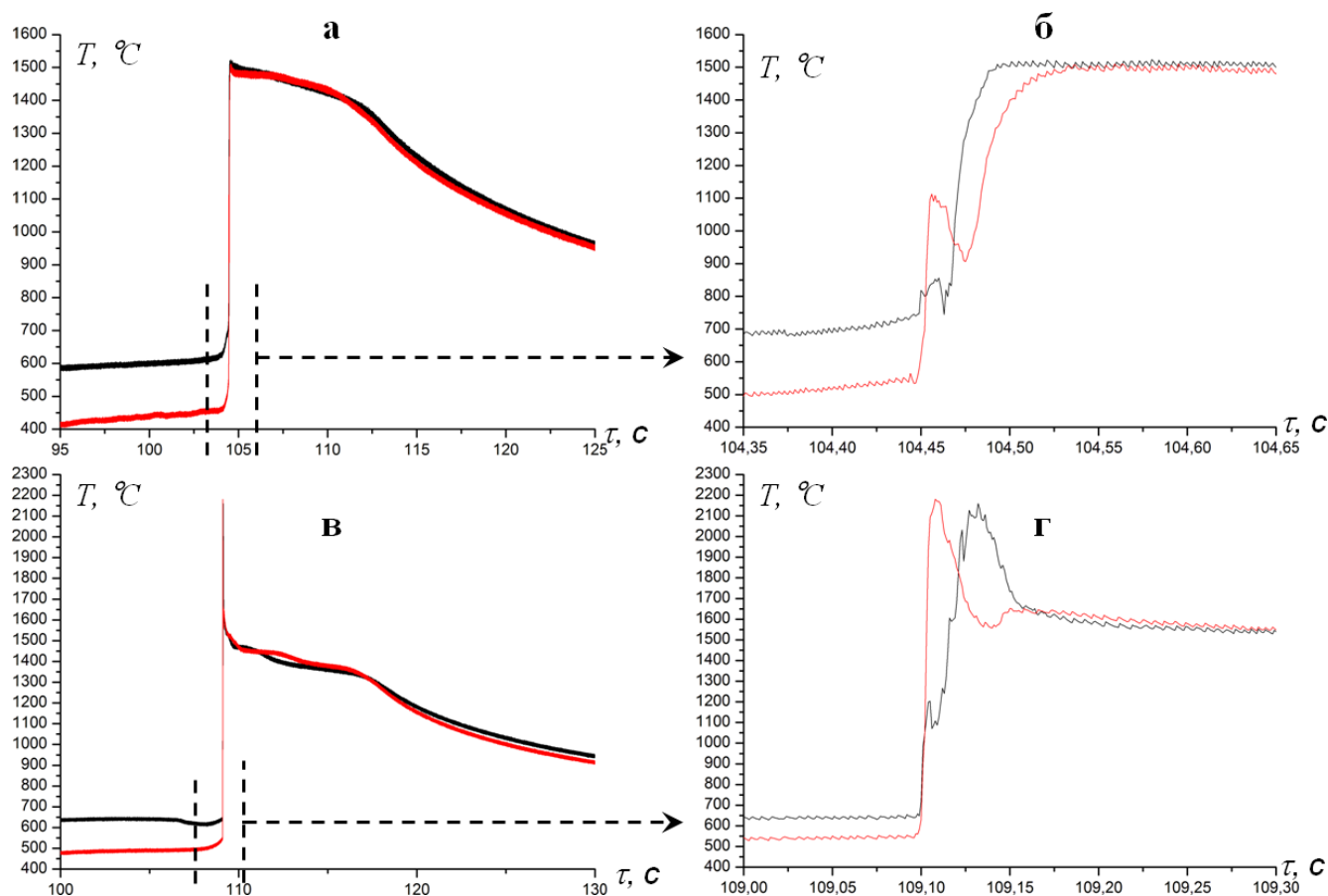


Рисунок 3.7 - Термограммы горения: а, б - образец $((\text{Ni}+\text{Al}) + 4 \text{ ат. \% W})$; в, г - образец $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 2 \text{ ат. \% NiO})$. Красные кривые - верхние термопары, чёрные кривые - нижние термопары.

3.2.3. Иницирование СВС-реакции в системе Ni-Al-W-NiO

Согласно [168] температура теплового взрыва термитной смеси $\text{NiO}+\text{Al}$ составляет около 930°C , а процесс восстановления NiO носит сложный многоступенчатый характер. Для детального изучения этой особенности процесса, были проведены эксперименты по методике, описанной в п. 2.3.6. На кадрах видеозаписи процесса (рисунки 3.8, 3.9) видно распространение волн

горения, скорость которых составляет около 94 см/с для состава (Ni+Al), около 86 см/с для составов ((Ni+Al) + 1÷5 ат. % W) и 25÷45 см/с для составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO). Для составов без энергетической добавки NiO наблюдается несколько центров инициирования горения на поверхности образца (рисунок 3.8). Волны горения, наблюдаемые в образцах, содержащих NiO ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO), отличаются более широким профилем и меньшей скоростью. Кроме того, при увеличении содержания оксидной добавки NiO от 1 до 4 ат. % наблюдается более яркое свечение образцов после прохождения волны горения, что указывает на более высокие температуры реакции. Этот экспериментальный результат был получен при одинаковых параметрах скоростной видеосъемки (выдержка, частота кадров, фокусное расстояние образец-камера, диафрагма). При горении образцов с 5 ат. % NiO были зафиксированы две последовательные волны горения (рисунок 3.9). Можно предположить, что сначала возникает фазовая волна [61, 169], соответствующая первой стадии реакционного взаимодействия в условиях неоднородности температурного поля.

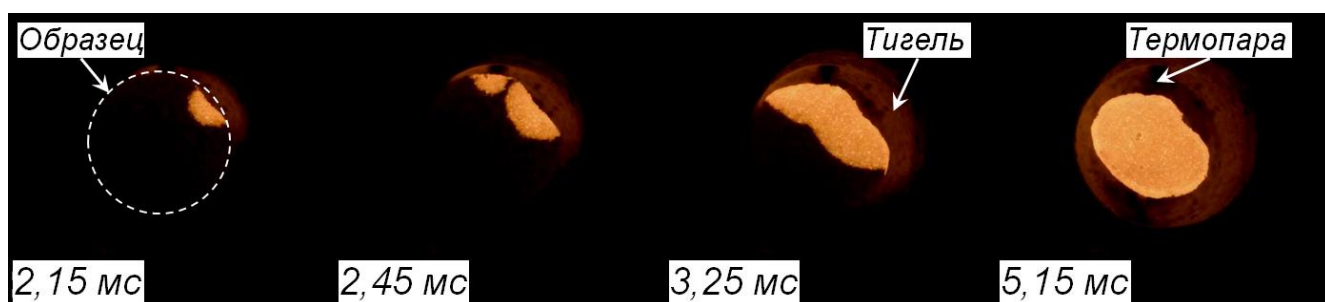


Рисунок 3.8 - Видеокадры процесса горения образца №6 (Ni+Al) + 5 ат. % W.

Указано время (мс) от начала видеозаписи.

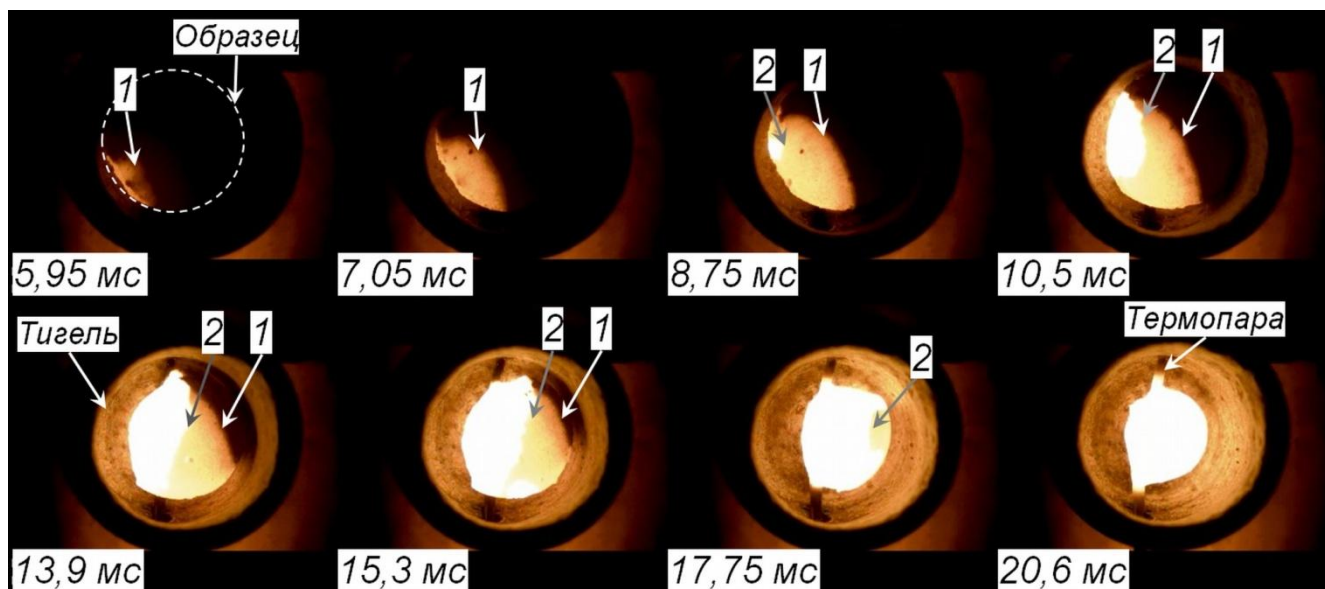


Рисунок 3.9 - Видеокадры процесса горения образца $(\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 5 \text{ ат. \% NiO}$. Указано время (мс) от начала видеозаписи.

Характерные термограммы представлены на рисунке 3.10. Термограммы горения образцов, содержащих оксидную добавку NiO, имеют принципиальное отличие от термограмм горения образцов не содержащих NiO в том, что в них присутствуют два перегиба на температурах около 740°C и около $960\div 1030^\circ\text{C}$. Если в термодинамическом расчёте принять за начальную температуру T_0 значения первого перегиба, то адиабатическая температура $T_{\text{ад}}$ горения будет ниже измеренной экспериментально примерно на 200°C , а если за T_0 принять значения второго перегиба, т. е. примерно 1000°C (см. таблицу 3.1), то $T_{\text{ад}}$ примерно на 50°C выше экспериментальной. Наличие двух последовательных фронтов реакционного взаимодействия в системе $(\text{Ni}+\text{Al}+\text{W}+\text{NiO})$ и перегибов на термограмме указывает на стадийность СВС-процесса, которая связана с различной энергией активации реагирующих компонентов. На начальном этапе происходит взаимодействие Ni и Al, а W и NiO не участвуют в химическом взаимодействии и присутствуют в качестве инертного разбавителя. Реакция $(\text{Ni}+\text{Al})$ повышает температуру системы до значения, при котором в реакцию вступает NiO. Максимальная температура горения определяется окислительно-восстановительной стадией протекающей реакции [168].

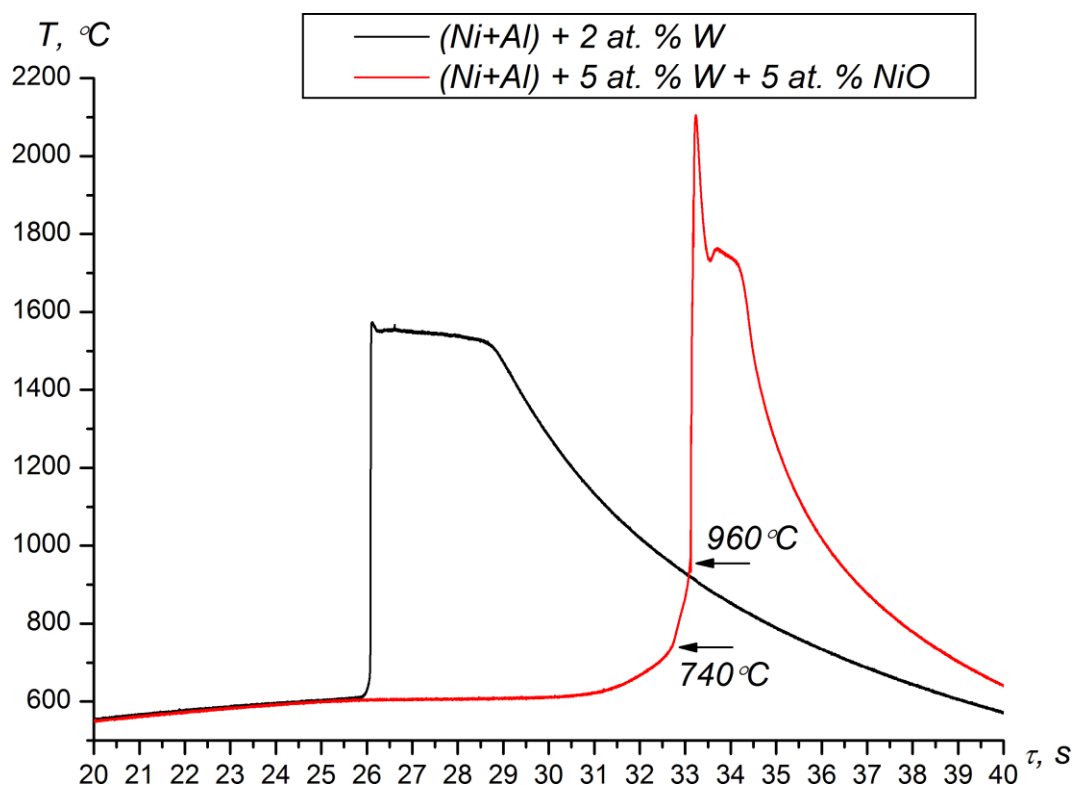
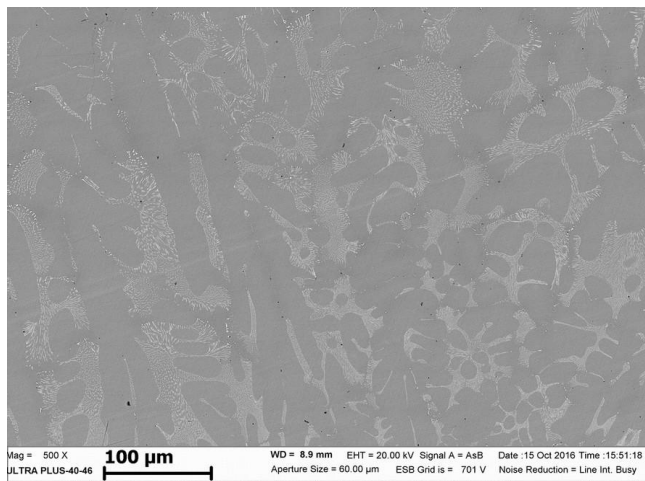


Рисунок 3.10 - Термограммы процессов теплового взрыва, полученные в результате экспериментов для определения начальной температуры горения исследуемых смесей.

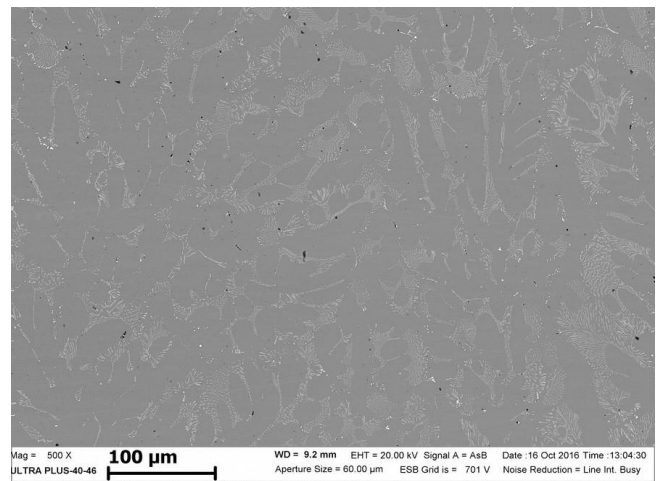
3.2.4. Исследования микроструктуры синтезированных образцов в системе Ni-Al-W-NiO

Исследование поперечных шлифов образцов, синтезированных в п. 3.2.2, показало (рисунок 3.11), что образцы имеют похожую микроструктуру и состоят из следующих структурных компонентов:

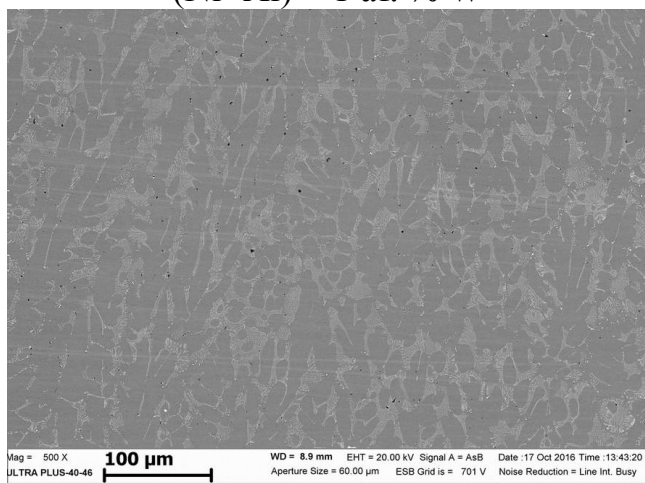
1. исходные недореагировавшие частицы W;
2. дендриты и зёрна NiAl;
3. псевдобинарная эвтектика NiAl-W в междендритном пространстве;
4. преципитаты и дендриты W;
5. включения Al_2O_3 в образцах составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 1 \div 5 \text{ ат. \% NiO})$.



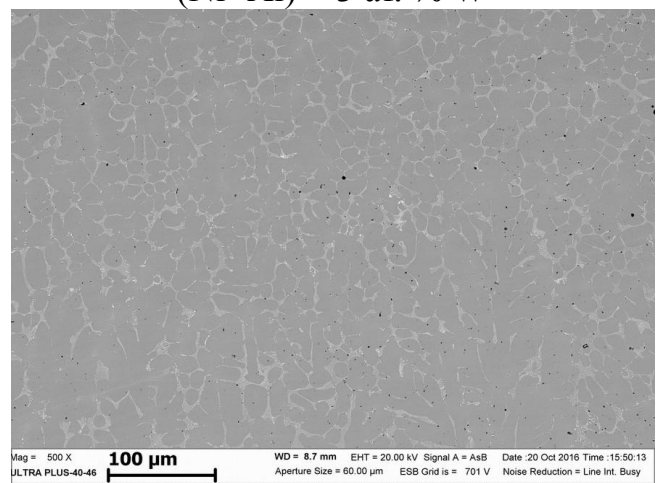
(Ni+Al) + 1 ат. % W



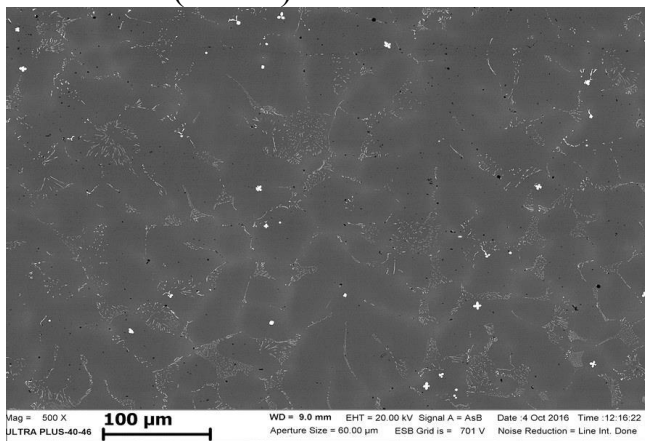
(Ni+Al) + 3 ат. % W



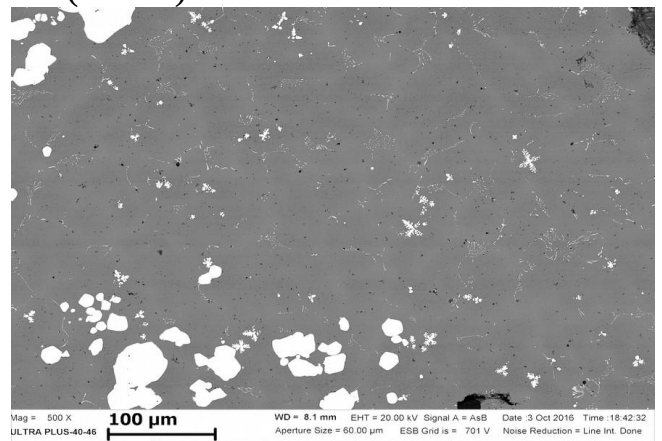
(Ni+Al) + 5 ат. % W



(Ni+Al) + 5 ат. % W + 1 ат. % NiO



(Ni+Al) + 5 ат. % W + 3 ат. % NiO



(Ni+Al) + 5 ат. % W + 5 ат. % NiO

Рисунок 3.11 - Микроструктура синтезированных образцов в системе Ni-Al-W-NiO.

Во всех синтезированных образцах сохранились исходные непрореагировавшие частицы вольфрама размером $10 \div 50$ мкм. Форма частиц претерпела изменения в сторону сглаживания (округления) углов в процессе их взаимодействия с расплавом. В образцах составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5 \text{ ат. \% W})$ поверхность исходных частиц W в результате частичного растворения и дальнейших фазовых превращений полностью покрылась глобулярными образованиями размером $1 \div 2$ мкм (рисунки 3.12, 3.13). По данным энерго-дисперсионного анализа (рисунок 3.12) глобулы имеют переменный состав и содержат $80 \div 90$ ат. \% W, $0 \div 5$ ат. \% Al и $10 \div 15$ ат. \% Ni. Согласно фазовой диаграмме [8] такое соотношение элементов соответствует твёрдым растворам $\text{W}+\text{Ni}$, $\text{W}+\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{Al}$, $\text{W}+\text{NiAl}+\text{Ni}_3\text{Al}$ и их промежуточным составам. Как было показано в п. 3.1, глобулярные выделения на поверхности W частиц могут являться результатом реактивной диффузии с образованием интерметаллидов W_2Ni и WNi .

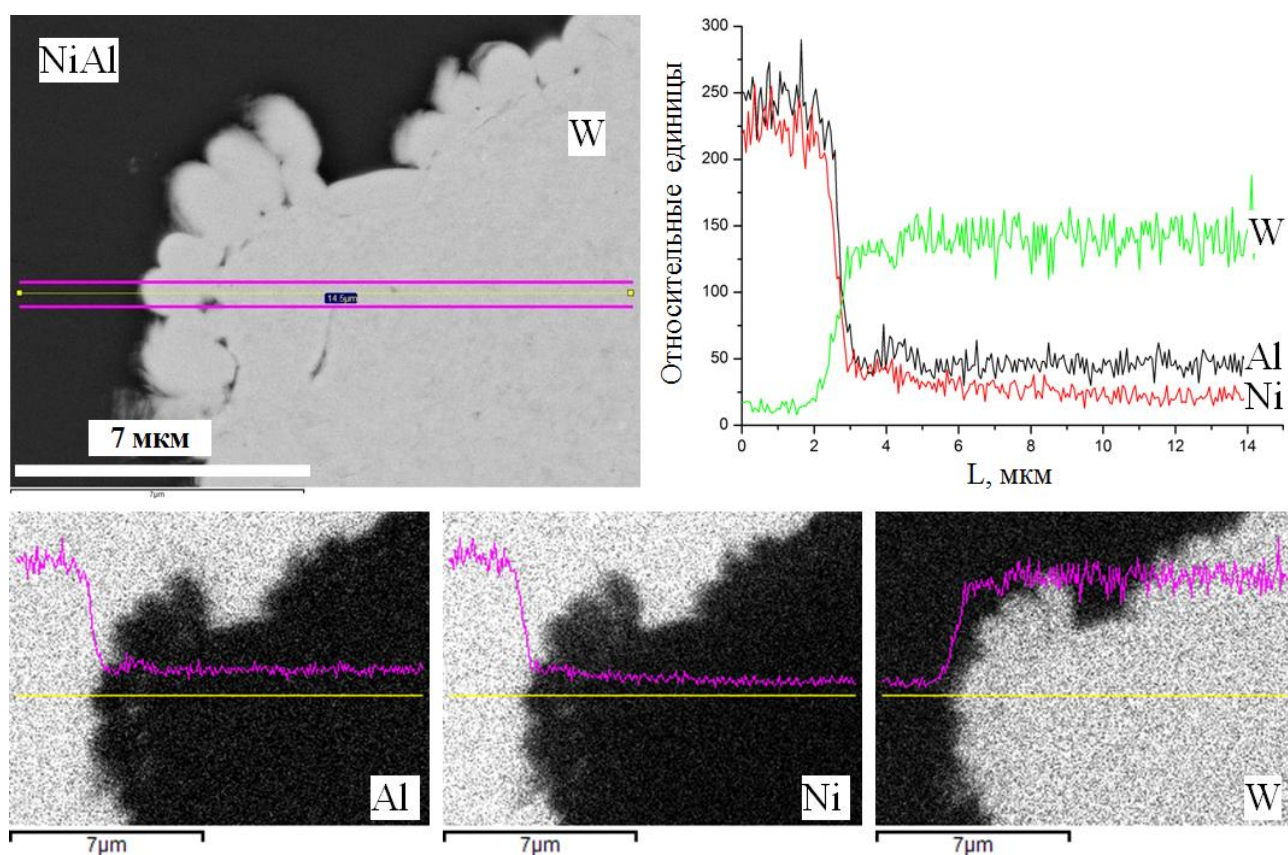


Рисунок 3.12 - Глобулярное декорирование на поверхности W частицы в образце состава $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W})$.

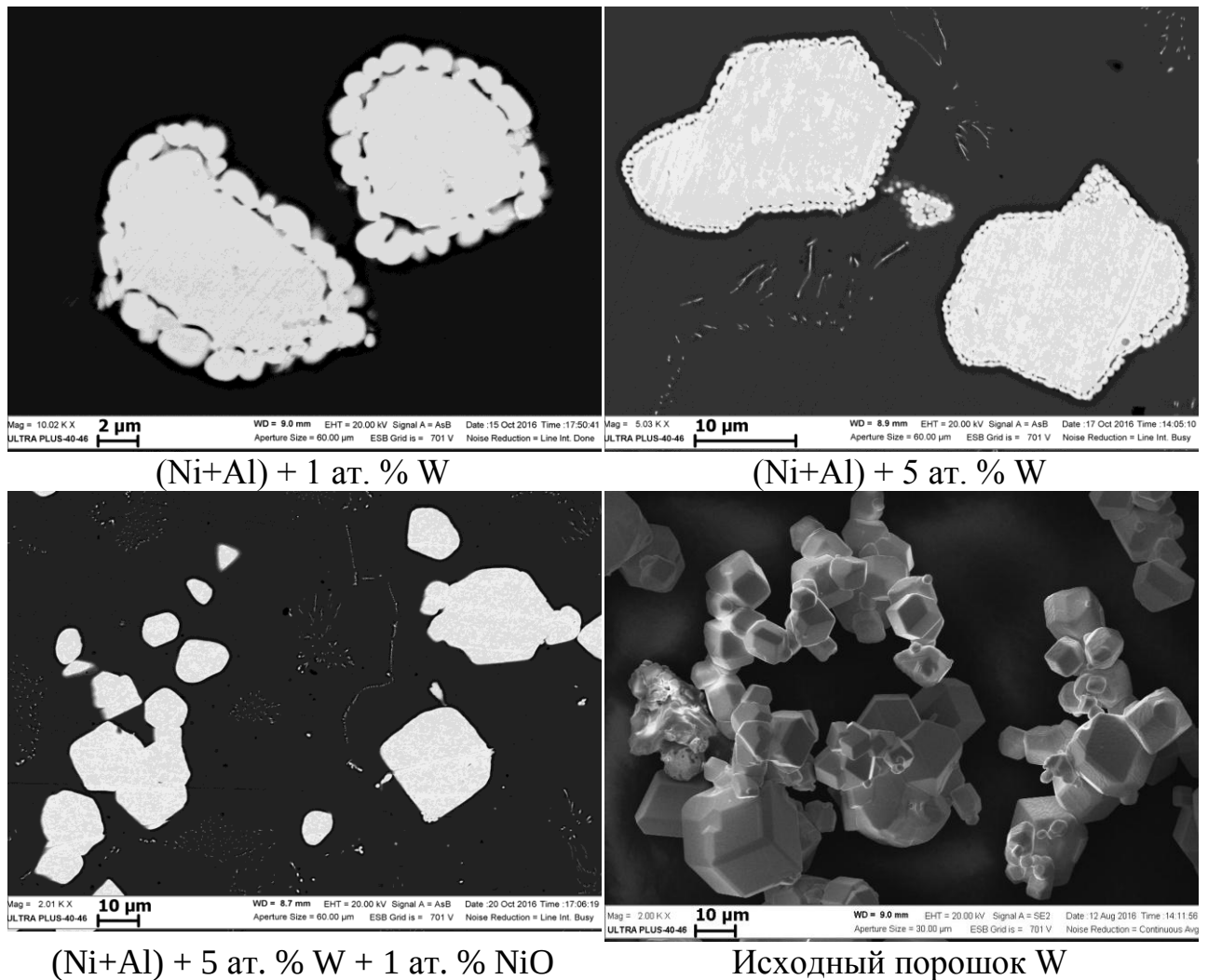
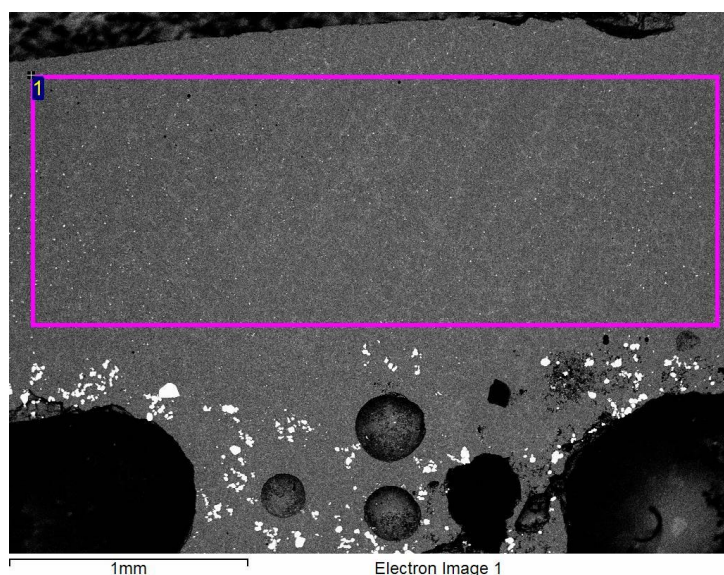


Рисунок 3.13 - Влияние оксидной добавкой NiO на образование глобул на поверхности исходных частиц W.

В образцах составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO), в исходном составе которых присутствовала оксидная добавка NiO, не наблюдается глобулярного декорирования исходных непрореагировавших частиц W (рисунки 3.11, 3.13).

Микроструктура в верхней части образцов демонстрирует области толщиной до 1,5 миллиметров, в которых полностью отсутствуют недореагировавшие частицы W (область 1 на рисунке 3.14). Это может быть связано с седиментацией частиц W из-за их большей плотности в расплаве Ni-Al, а также из-за разности капиллярных давлений внутри и на поверхности образца,

которая выдавливает расплав к поверхности [61]. В таких областях вольфрам присутствует в виде кристаллизованных преципитатов, дендритов и эвтектических структур в псевдобинарной эвтектике NiAl-W. Усреднённое содержание W в областях, в которых отсутствуют исходные частицы W (C_W), представлено в таблице 3.2.



Область	O	Al	Ni	W
1	1,5	46,8	51,2	0,5

Рисунок 3.14 - Микроструктура и результат энерго-дисперсионного анализа образца ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 3 ат. % NiO), ат. %.

Таблица 3.2. Содержание Ni (C_{Ni}), Al (C_{Al}) в дендритах NiAl и содержание W в областях, в которых отсутствуют исходные частицы W (C_W) (усреднённые данные энерго-дисперсионного микроанализа).

№	Состав исходных образцов	Состав NiAl фазы		C_W , ат. %
		C_{Ni} , ат. %	C_{Al} , ат. %	
2	(Ni+Al) + 1 ат. % W	50,2	49,8	0,3
4	(Ni+Al) + 3 ат. % W	50,3	49,7	0,4
6	(Ni+Al) + 5 ат. % W	50,3	49,7	0,4
7	(Ni+Al) + 5 ат. % W + 1 ат. % NiO	51,8	48,2	0,4
9	(Ni+Al) + 5 ат. % W + 3 ат. % NiO	53,5	46,5	0,5
11	(Ni+Al) + 5 ат. % W + 5 ат. % NiO	56,4	43,6	0,6

Во всех синтезированных образцах фаза NiAl присутствует в виде дендритов (области 1-4 на рисунке 3.15), состав которых близок к стехиометрическому для образцов составов ((Ni+Al) + 1÷5 ат. % W) (см. таблицу 3.2) и имеет разброс по составу менее $\pm 0,5$ ат. % в объёме образца. При увеличении содержания оксидной добавки NiO состав дендритов NiAl смещается в сторону большего содержания Ni, поскольку интерметаллид NiAl имеет широкий диапазон гомогенности [160]. Состав дендритов NiAl, определённый с помощью энерго-дисперсионного микроанализа содержит на 1÷2 ат. % Ni больше, чем расчётный состав фазы NiAl (таблица 3.1). Этот результат может быть связан с испарением части Al при высокой температуре и присутствием оксида Al_2O_3 в исходном порошке Al.

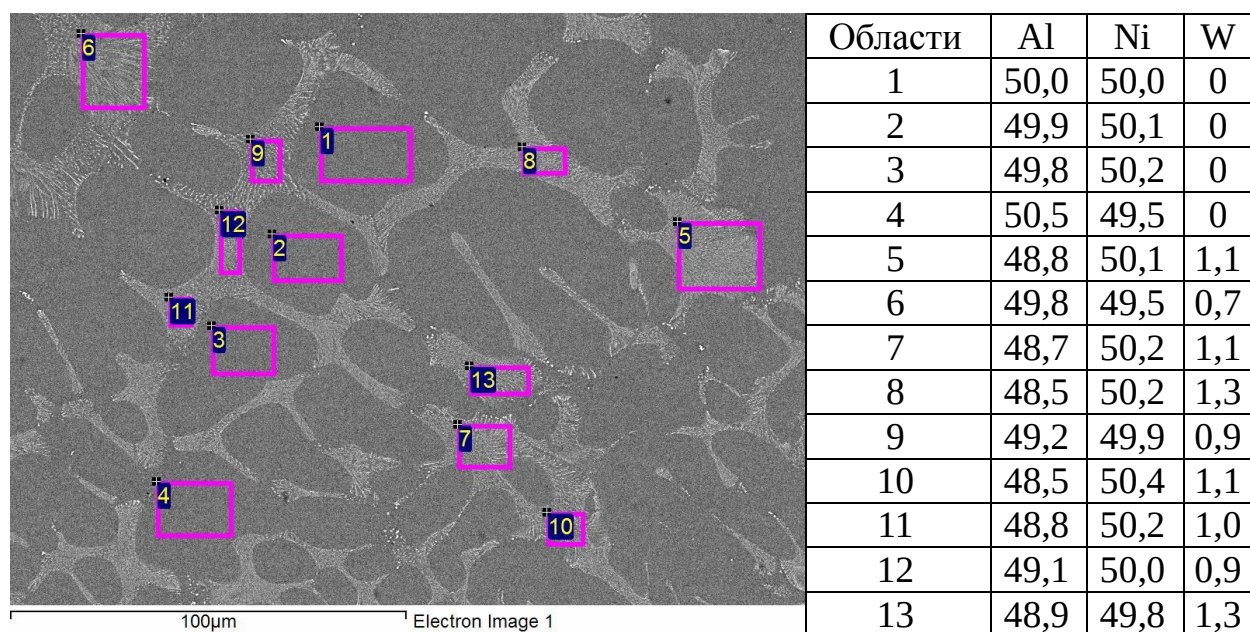


Рисунок 3.15 - Микроструктура и результат энерго-дисперсионного анализа образца ((Ni+Al) + 3 ат. % W), ат. %.

Присутствие W в областях, не содержащих исходные частицы W, в количестве $0,3 \div 0,6$ ат. % (таблица 3.2) указывает на его растворение (диффузию) в расплаве Ni-Al. На видеозаписях процесса горения образцов наблюдается активное движение расплава за фронтом горения вследствие выделения примесных газов и движения конвективных потоков в горячем расплаве. Такое

перемешивание способствует равномерному распределению растворённого W в жидкой фазе в объёме образца. Как следствие, псевдобинарная эвтектика NiAl-W присутствует во всем объёме образцов. Её формирование происходит вследствие повышения концентрации W в междендритном пространстве во время роста дендритов NiAl. Состав псевдобинарной эвтектики NiAl-W составляет $0,7 \div 1,3$ ат. % W (области 5-13 на рисунке 3.15). Согласно [48] псевдобинарная эвтектика NiAl-W соответствует 1,5 ат. % W. Псевдобинарная эвтектика NiAl-W содержит разветвлённые нановолокна вольфрама толщиной $25 \div 100$ нм (рисунок 3.16). Волокна W в псевдобинарной эвтектике NiAl-W не имеют единого направления роста, т. к. в образцах отсутствуют значительные температурные градиенты во время кристаллизации расплава. В образцах составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5$ ат. % W) количество псевдобинарной эвтектики NiAl-W примерно одинаково, а в образцах составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5$ ат. % W + $1 \div 5$ ат. % NiO) её количество уменьшается с увеличением содержания NiO в составе исходной смеси, при этом измеренное содержание W в областях, не содержащих исходные частицы W, увеличивается (таблица 3.2). В продуктах горения составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5$ ат. % W + $1 \div 5$ ат. % NiO) присутствуют преципитаты и дендриты на основе W (рисунок 3.17). Причём в образцах с наибольшим содержанием NiO наблюдаются как зародыши дендритов W, так и крупные и разветвлённые дендриты, имеющие оси 2-3 порядков. Согласно [170] скорость роста дендритов зависит от градиента температур (переохлаждения), т. е. скорости остывания расплава: чем выше величина градиента (переохлаждения), тем выше скорость роста кристаллов. Поскольку внесение добавки NiO приводит к повышению температуры горения выше температуры кристаллизации основного компонента NiAl (см. рисунки 3.7г и 3.10) и, соответственно, к переохлаждению расплава, то это, вероятно, приводит к преимущественной кристаллизации дендритов W, тем самым удаляя W из расплава, что в свою очередь приводит к уменьшению количества псевдобинарной эвтектики NiAl-W в образцах с $3 \div 5$ ат. % NiO. Состав дендритов аналогичен составу глобул на поверхности недореагировавших частиц W в образцах, не содержащих добавку NiO.

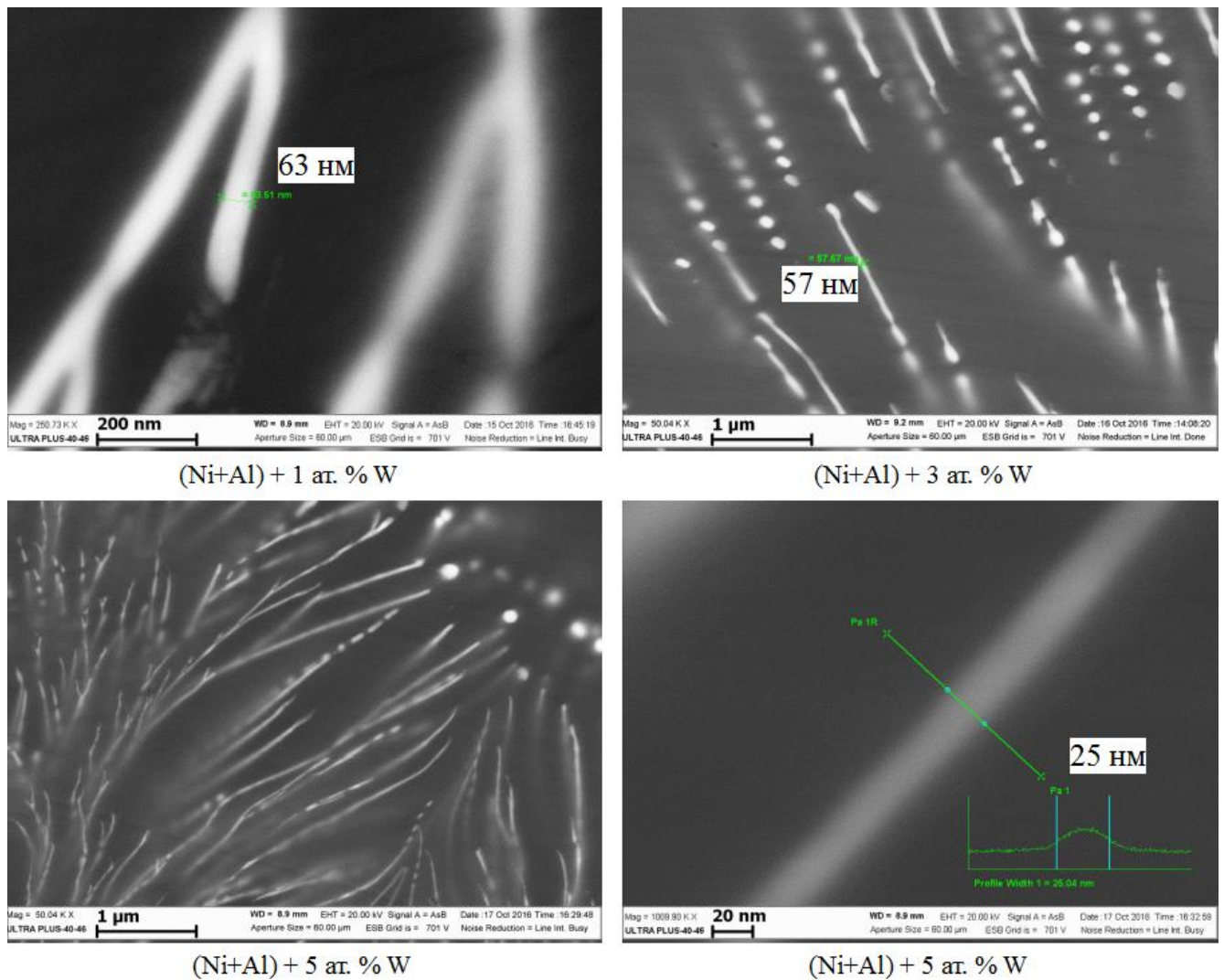


Рисунок 3.16 - Микроструктура волокон W в псевдобинарной эвтектике NiAl-W.

Микроструктурные исследования показывают, что выделение первичных дендритов NiAl не имеет преимущественного направления роста, что, вероятно, является результатом отсутствия необходимого температурного градиента между нагревателем и образцом.

Продукты горения, полученные из смесей с добавкой NiO, содержат так же оксидную фазу Al_2O_3 , количество которой закономерно возрастает с увеличением содержания оксидной добавки NiO в исходной смеси. Большая часть оксидной фазы Al_2O_3 седиментирует совместно с недореагировавшими частицами W и представляет собой цепочки из субмикронных частиц по границам зёрен и дендритов NiAl (рисунок 3.18). В областях, не содержащих исходных

недореагировавших частиц W, присутствует значительно меньшее количество оксидной фазы Al_2O_3 в виде отдельных зёрен.

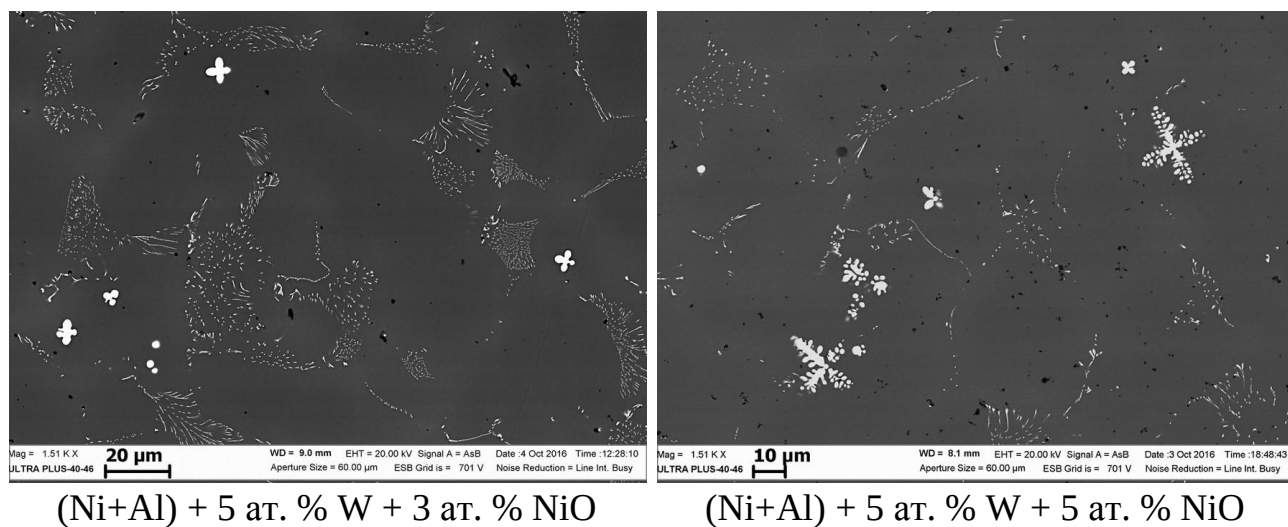


Рисунок 3.17 - Микроструктуры образцов, содержащих дендриты W.

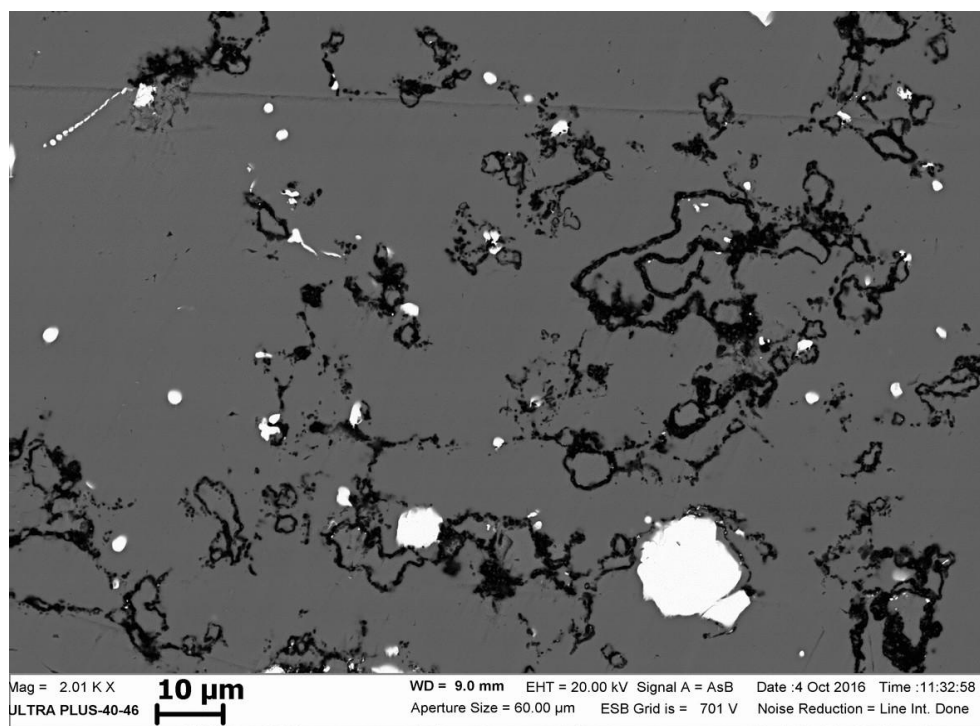


Рисунок 3.18 - Микроструктура образца ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 3 ат. % NiO), содержащего оксиды Al_2O_3 (включения чёрного цвета).

3.3. Взаимодействие NiAl с W подложкой в виде фольги

Фундаментальный и практический интерес представляет создание наплавки интерметаллида NiAl на подложку из W методом СВС. В качестве подложки использовали W фольгу. Особое внимание уделяли микроструктуре на границе раздела между W и интерметаллидной системой на основе Ni–Al. Были проведены эксперименты по взаимодействию W и расплава на основе Ni–Al в режиме СВС. Использовали вольфрамовую фольгу толщиной 200 мкм и порошки Ni (ПНЭ) и Al (АСД-1). W фольгу запрессовывали в эквимольную смесь порошков Ni+Al в виде прямоугольной таблетки размером 30×13 мм и массой 5 г (рисунок 2.3а). Эксперименты проводили по методике, описанной в п. 2.3.5. Микроструктурные исследования синтезированных образцов проводили по методике, описанной в п. 2.4.1.

3.3.1. Формирование переходного слоя между W фольгой и интерметаллидом NiAl

Предварительный нагрев спрессованного образца до температуры $510 \pm 10^\circ\text{C}$ проводили специально для увеличения времени существования жидкой фазы (расплава), образующейся в процессе СВС-реакции (рисунок 3.19). Скорость горения образцов, определённая по результатам термопарных измерений, составила $22 \div 23$ см/с. Реакция взаимодействия порошков Ni и Al является высоко экзотермической, тепловой эффект химической реакции $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl} + Q$ составляет $Q = 117,74$ кДж/моль [65]. Температура горения реакционной смеси (рисунок 3.19) близка к адиабатической температуре горения системы (Ni+Al) равной 1640°C [65], и выше температуры плавления Ni (1453°C) и Al (660°C).

После резкого повышения температуры на 12-13 секунде нагревания (при скорости нагревания 50 градусов/сек) (рисунок 3.19) наблюдается характерная температурная полка около 2 секунд. В течение этого периода времени происходит кристаллизация расплава (Ni+Al) и следующее за этим постепенное снижение температуры образца.

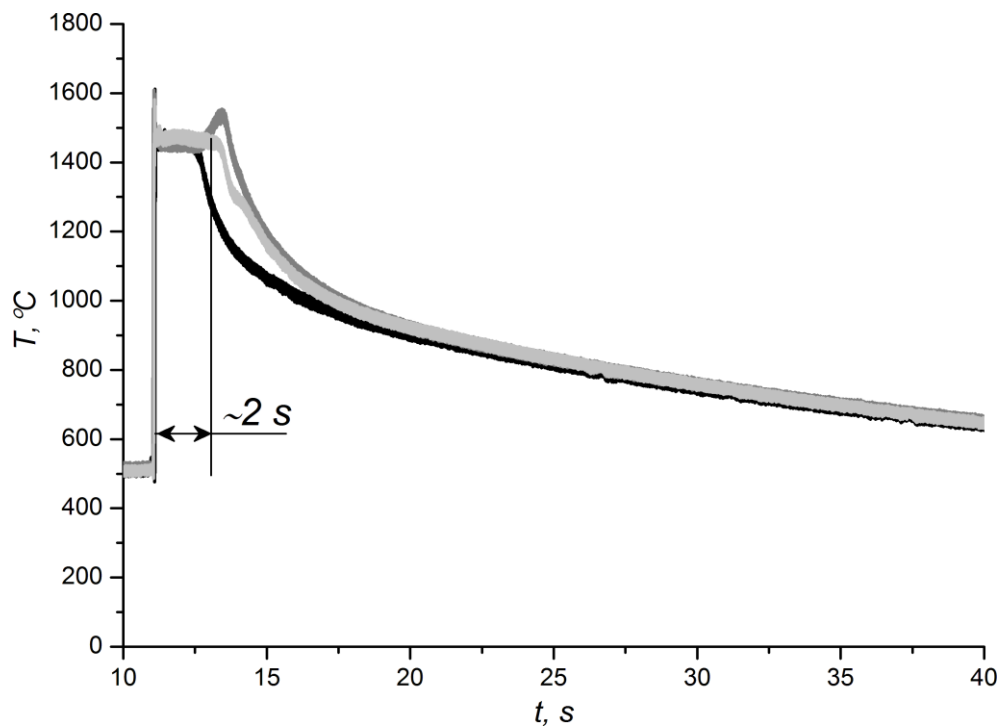


Рисунок 3.19 - Термограмма процесса горения.

В результате СВС-реакции сформировалось сварное двустороннее (на верхней и нижней поверхности W фольги, см. рисунок 2.3а) соединение W с интерметаллидом на основе NiAl с образованием переходных зон толщиной 200÷400 мкм. На рисунке 3.20 представлена микроструктура переходного слоя NiAl-W, который образовался на верхней поверхности W фольги. Микроструктура переходной зоны имеет дендритное строение, характерное для сплавов на основе NiAl (рисунок 3.20) [171, 172]. Можно предположить, что в расплаве (Ni+Al), образовавшемся в результате СВС-реакции, сначала имеет место растворение поверхностных слоёв W-фольги. Процесс растворения W и кристаллизации расплава длится около 2 сек., что следует из термограмм процесса (рисунок 3.19). В течение этого времени происходит первичное выделение кристаллов W из расплава и имеет место следующая моновариантная эвтектическая реакция [8, 171]:



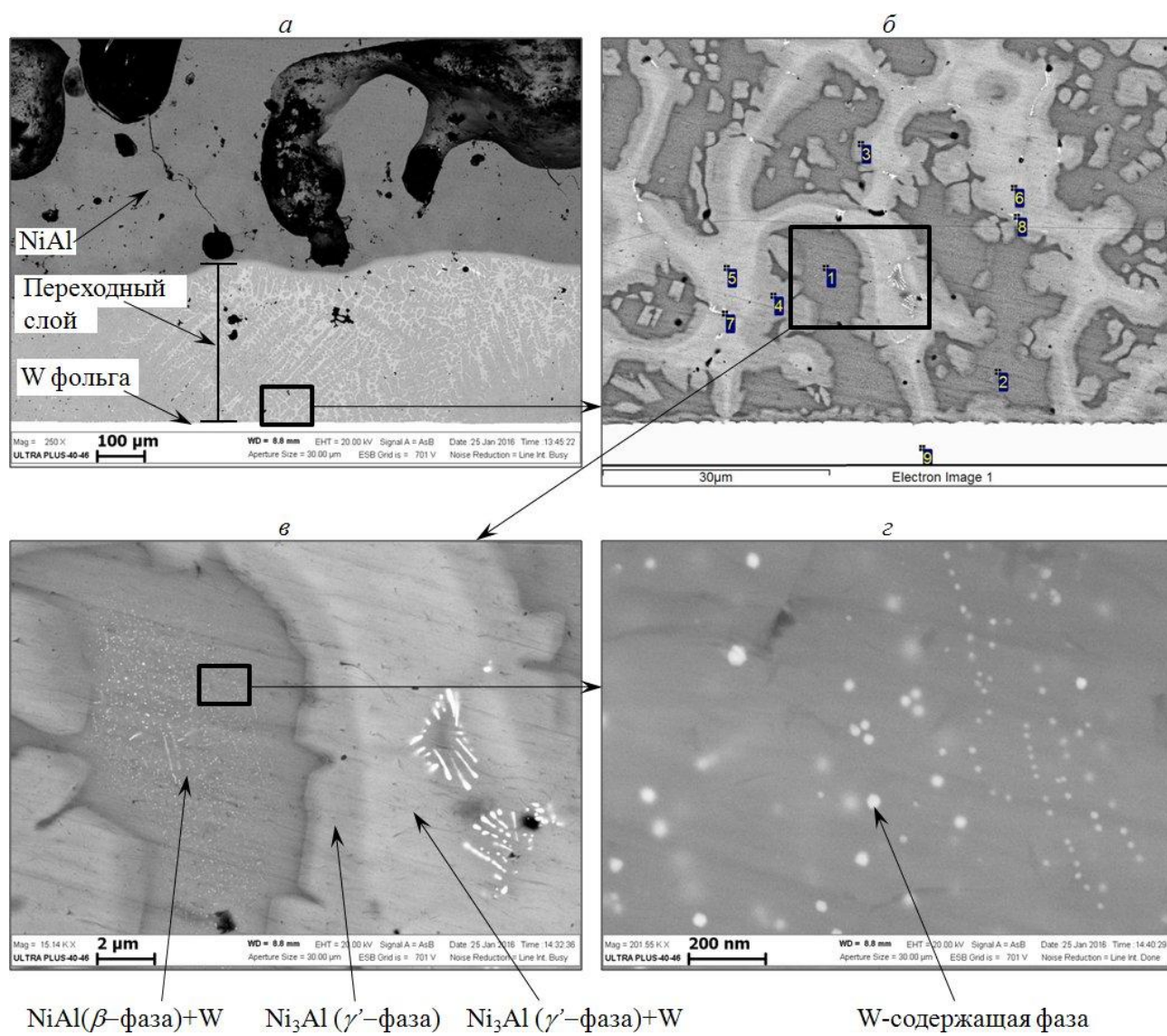


Рисунок. 3.20 - Микроструктура сварного соединения (а, б) верхней поверхности W фольги с образованием преципитатов W внутри дендритов NiAl (в, г) в переходной зоне между W и NiAl и результаты энерго-дисперсионного анализа для фотографии (б), ат. %.

В результате реакции (1) на поверхности W фольги формируются глобулярные выделения, которые являются зародышами дендритов кристаллизующегося W (рисунок 3.21а) с характерной для дендритов формой.

После первичной кристаллизации W в соответствии с реакцией (1) образуются дендриты NiAl (точки 1, 2 на рисунке 3.20б). Согласно данным энерго-дисперсионного анализа (рисунок 3.20) в дендритах NiAl присутствует до 1,1 ат. % W, что близко к составу псевдобинарной эвтектики NiAl-W. Как видно из рисунков 3.20в и 3.20г в дендритах NiAl присутствуют преципитаты W-содержащей фазы размером около 20÷50 нм. Подобное выделение преципитатов может быть объяснено снижением растворимости W в NiAl при охлаждении твёрдого раствора после СВС-реакции.

После кристаллизации дендритов W и дендритов NiAl происходит взаимодействие NiAl с оставшимся расплавом по реакции [171, 172]:



В результате реакции (2) в междендритном пространстве происходит формирование интерметаллида Ni₃Al (точки 5, 6 на рисунке 3.20б), в котором наблюдаются выделения W в виде нитей толщиной до 1 мкм, что значительно больше размера преципитатов внутри первичных дендритов NiAl (рисунок 3.20в). Одновременно происходит выделение Ni₃Al по границам дендритов и зёрен NiAl в виде кольцевых структур (точки 3, 4 на рисунке 3.20б), а так же внутри дендритов и зёрен NiAl в виде игольчатых включений (рисунок 3.21а и б) [171, 172]. Ni₃Al в междендритном пространстве содержит более 3 ат. % растворённого W (точки 5, 6 на рисунке 3.20б).

В случае формирования переходного слоя на нижней поверхности W-фольги (рисунок 2.3а) формируется градиентный переходный слой (рисунок 3.22), который отличается от сформированного на верхней поверхности W фольги (рисунки 3.20 и 3.21).

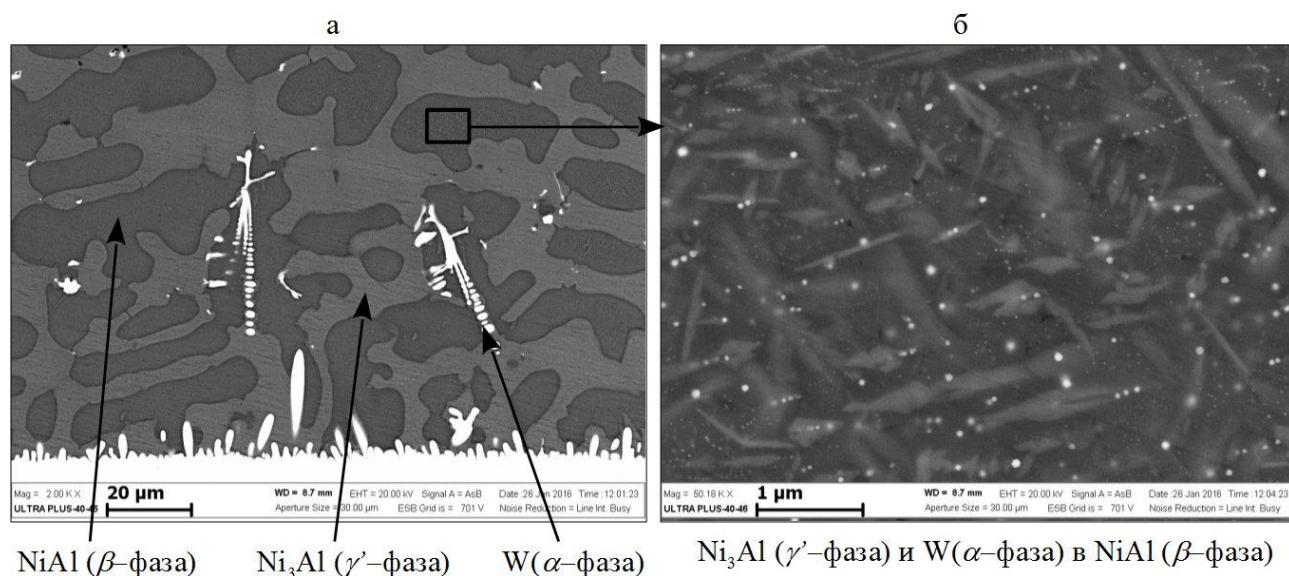
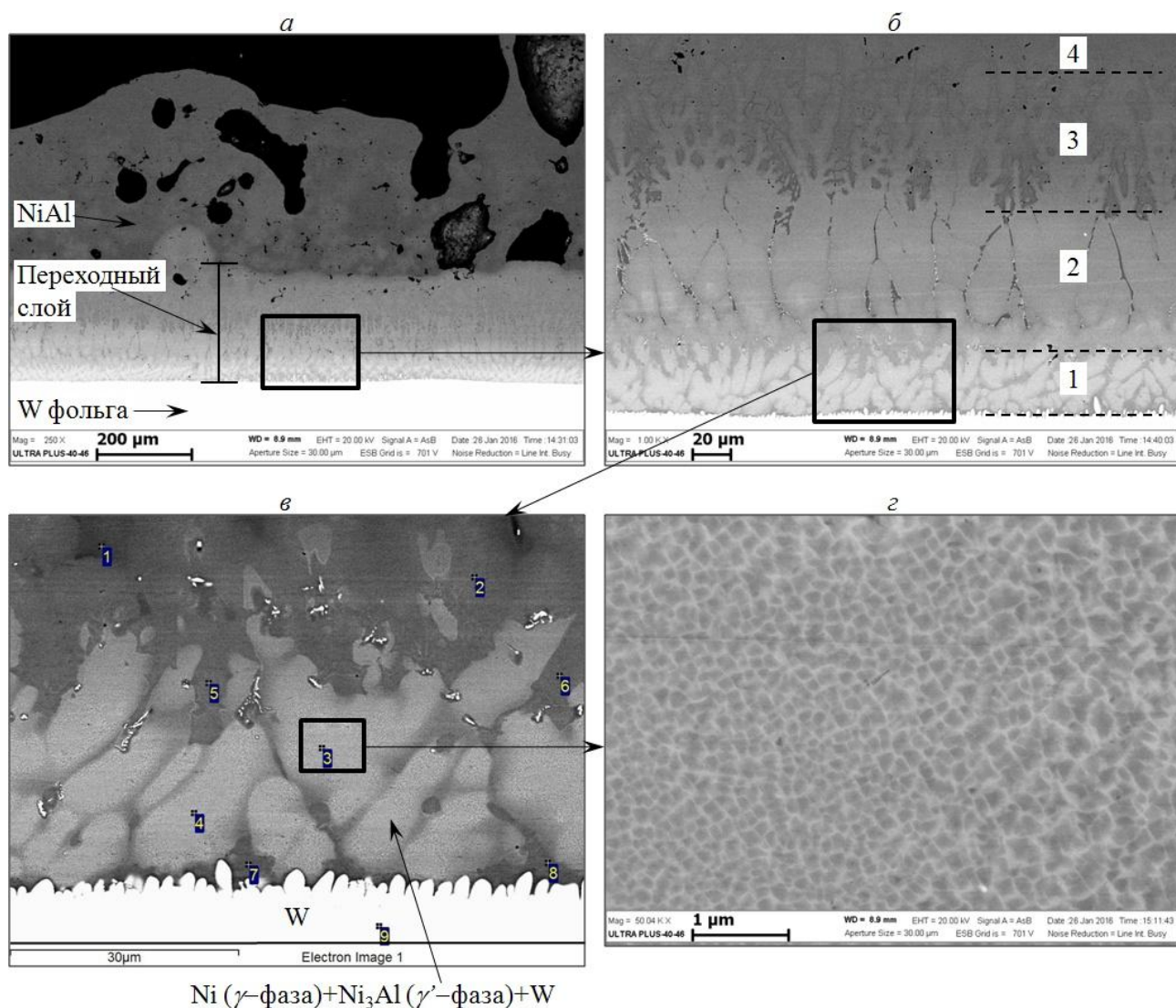


Рисунок. 3.21 - Кристаллизация W в виде глобулярных выделений и рост дендритов на верхней поверхности W-фольги (а); игольчатые выделения Ni₃Al и преципитатов W в дендрите псевдобинарной эвтектики NiAl-W (б).

Характерный вид нижней переходной зоны (толщина 200÷300 мкм) показан на рисунке 3.22. На поверхности W фольги присутствуют только зародыши дендритов W в виде глобулярных выделений, а в переходном слое отсутствуют крупные дендриты W. Переходный слой условно можно разделить на 4 зоны, отмеченные на рисунке 3.22б. Зона 1 имеет толщину 30÷60 мкм и по составу попадает в область первичной кристаллизации W, но при этом содержит избыточное для фазы Ni₃Al количество Ni. Таким образом, при охлаждении происходит кристаллизация тройной эвтектики W+Ni+Ni₃Al (точки 3, 4 на рисунке 3.22в) по реакции [171]:



На рисунке 3.22г видно, что области тройной эвтектики W+Ni+Ni₃Al имеют структурирование в виде тёмных зёрен твёрдого раствора на основе Ni₃Al размером около 100 нм и светлой сетчатой структуры W содержащей фазы. Такую структуру называют «raft-like» [173].



Точки	Al	Ni	W
1	23,0	73,7	3,3
2	21,3	74,1	4,7
3	14,4	76,6	9,0
4	13,9	76,9	9,2
5	19,9	74,6	5,5
6	20,7	74,2	5,1
7	21,3	74,2	4,4
8	20,8	74,9	4,3
9	4,6	2,1	93,4

Рисунок. 3.22 - Микроструктура сварного соединения между W и NiAl на нижней поверхности W-фольги с образованием тройной эвтектики и результаты энерго-дисперсионного анализа для фотографии (в), ат. %.

Зона 2 (рисунок 3.22б) имеет толщину до 100 мкм и состоит преимущественно из твёрдого раствора Ni₃Al-W с содержанием W около 3 ат. %.

Между зёрнами Ni_3Al имеются прослойки нестехиометрического NiAl с повышенным содержанием Ni . По границам зёрен Ni_3Al присутствуют выделения W .

В зоне 3 (толщиной около 100 мкм) наблюдаются дендриты NiAl с большим содержанием игольчатых включений Ni_3Al . По мере удаления от поверхности W -фольги происходит постепенное уменьшение количества междендритных областей из Ni_3Al и уменьшение количества включений Ni_3Al внутри дендритов NiAl . В зоне 3 наблюдается уменьшение содержания W , растворённого в Ni_3Al , до его полного исчезновения.

В зоне 4 наблюдается уменьшение количества игольчатых включений Ni_3Al в дендритах и зёрнах NiAl по мере удаления от W фольги.

3.3.2. Микротвёрдость переходной зоны NiAl/W

На образцах, полученных в п. 3.3.1, определяли микротвёрдость переходной зоны между W фольгой и NiAl в по методике, описанной в п. 2.4.5.

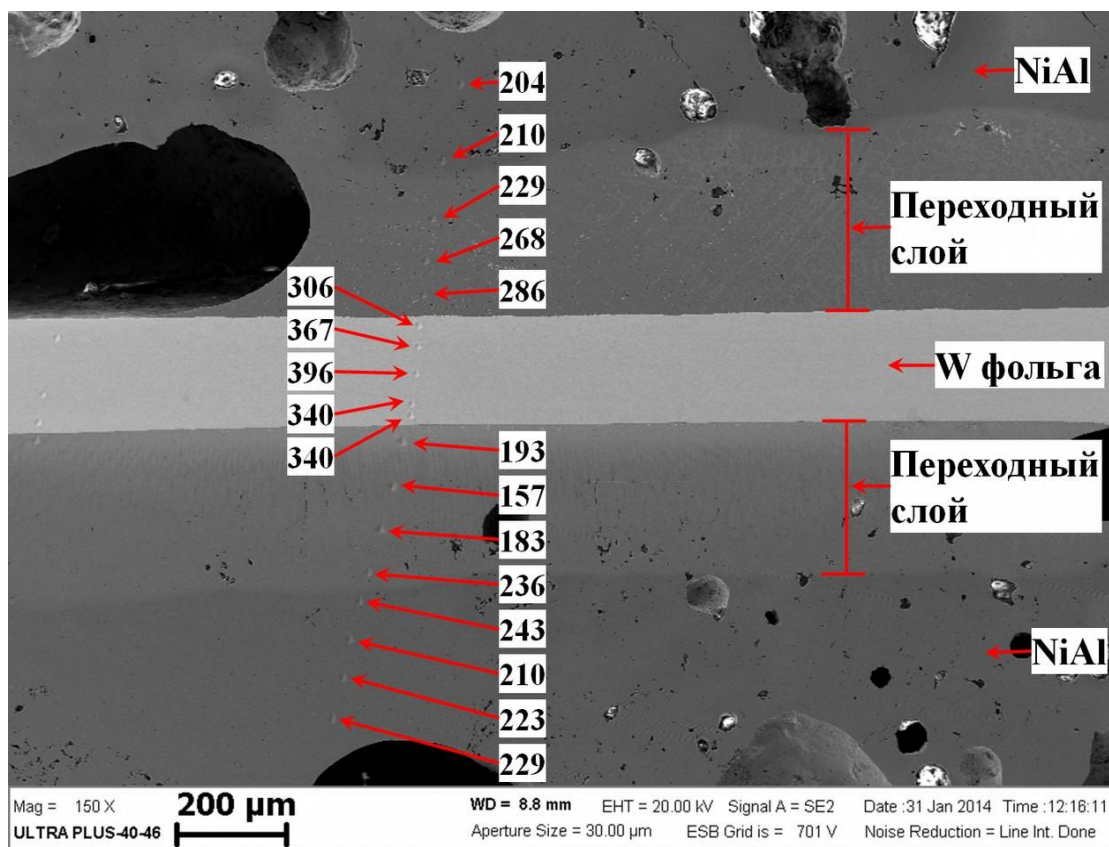


Рисунок 3.23 - Микротвёрдость переходной зоны NiAl/W , $P=50\text{г, кг/мм}^2$.

Как показано на рисунке 3.23 в исследованных образцах обнаружено различие микротвёрдостей верхнего и нижнего переходных слоёв. В переходной области между W фольгой и наплавкой интерметаллида NiAl, содержащей сетчатую структуру на основе тройной эвтектики $W+Ni_3Al+Ni$, наблюдается двойникование в области отпечатка индентора. Типичные отпечатки микротвёрдости с образующимися вокруг них двойниками приведены на рисунке 3.24. Деформационное двойникование оказывает существенное влияние на механические свойства сплавов, т. к. играет существенную роль в механизме пластической деформации.

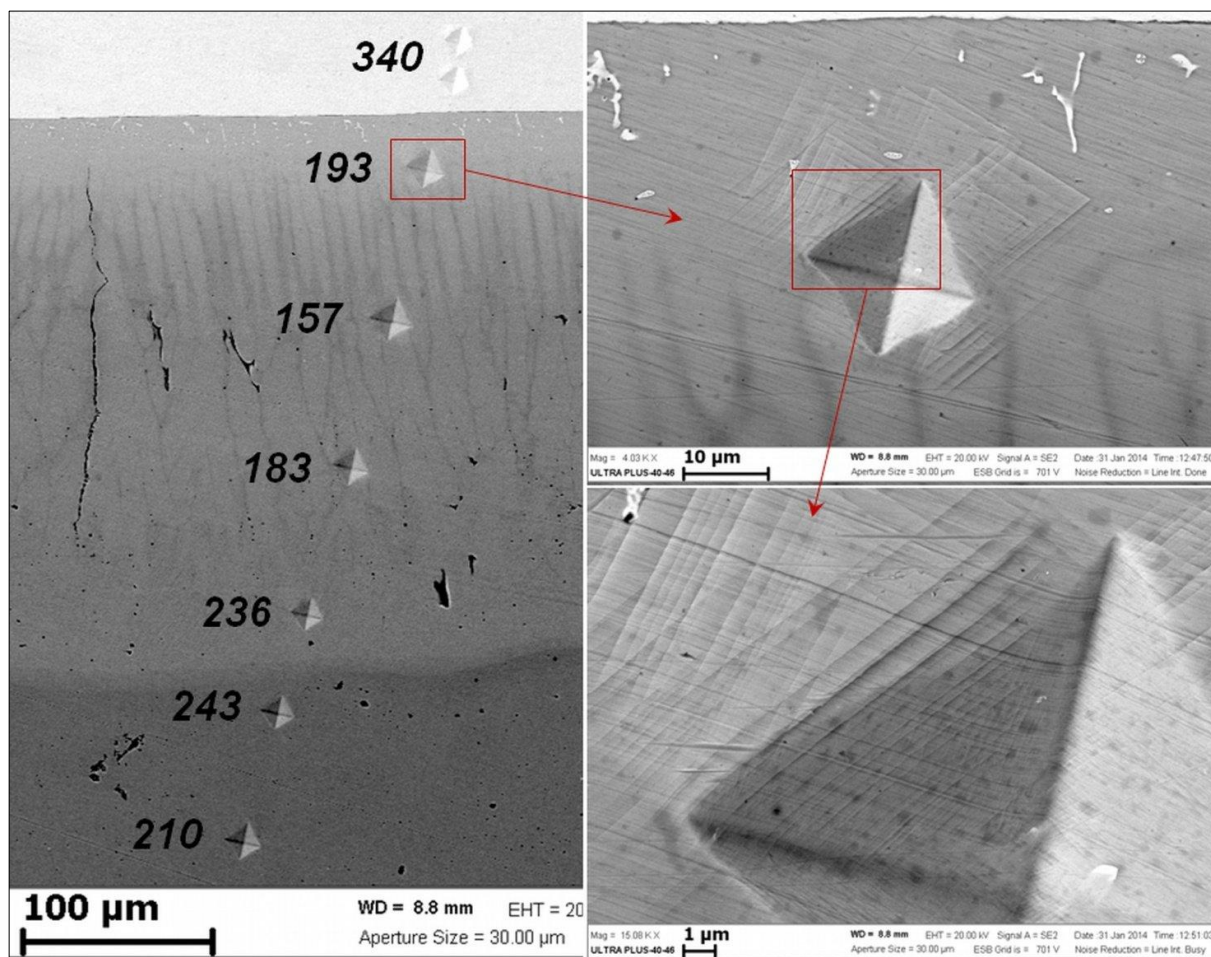


Рисунок 3.24 - Микротвёрдость переходной зоны, двойникование в области отпечатка индентора, $P=50\text{Г, кг/мм}^2$.

3.3.3. Исследование тонкой структуры переходной зоны, образующейся между расплавом NiAl и подложкой из W в процессе CBC

Образцы, полученные в экспериментах в п. 3.3.1, подвергали химическому травлению по методике, описанной в п. 2.4.1. Химическое травление позволило отделить W подложку от интерметаллидного покрытия на основе NiAl, а также выделить из интерметаллидной матрицы тонкие структурные составляющие, образовавшиеся в переходной зоне. В основном химическое травление позволяет вытравить интерметаллидную матрицу NiAl, не взаимодействуя с W фольгой и фазами на основе W.

После химического травления из интерметаллидной матрицы были выделены структурные составляющие в виде наноразмерных W-содержащих волокон, сформированных в объёме материала в виде пучков нитей (рисунки 3.25а, б) длиной до $5\div 10$ мкм и толщиной около 50 нм. Пучки наноразмерных эвтектических волокон растут разнонаправленно. Каждый пучок волокон имеет центр кристаллизации и преимущественное направление роста в пределах одной полусферы. В процессе роста наноразмерные W-содержащие волокна интенсивно разветвляются, вследствие того, что изначально рост первых ячеек происходит в нескольких направлениях, то при увеличении длины нитей увеличивается расстояние между ними. Согласно теории ячеистой кристаллизации [174], происходит ветвление затвердевающих ячеек, как «саморегуляция» для уменьшения расстояния между соседними ячейками вследствие изменения градиента концентрационного переохлаждения.

Формирование дендритов происходит по всей толщине переходной зоны. На рисунке 3.25г показаны сильно разветвленные дендриты фазы на основе W, обнаруженные в переходной зоне после травления на расстоянии $50\div 200$ мкм от W подложки, имеющие оси 1, 2 и 3 порядков, что указывает на медленную скорость кристаллизации расплава. Дендриты в переходной зоне имеют случайную ориентацию по отношению к W подложке. Дисперсность дендритов (среднее расстояние между осями дендритов второго порядка) составляет примерно $0,7\div 1$ мкм.

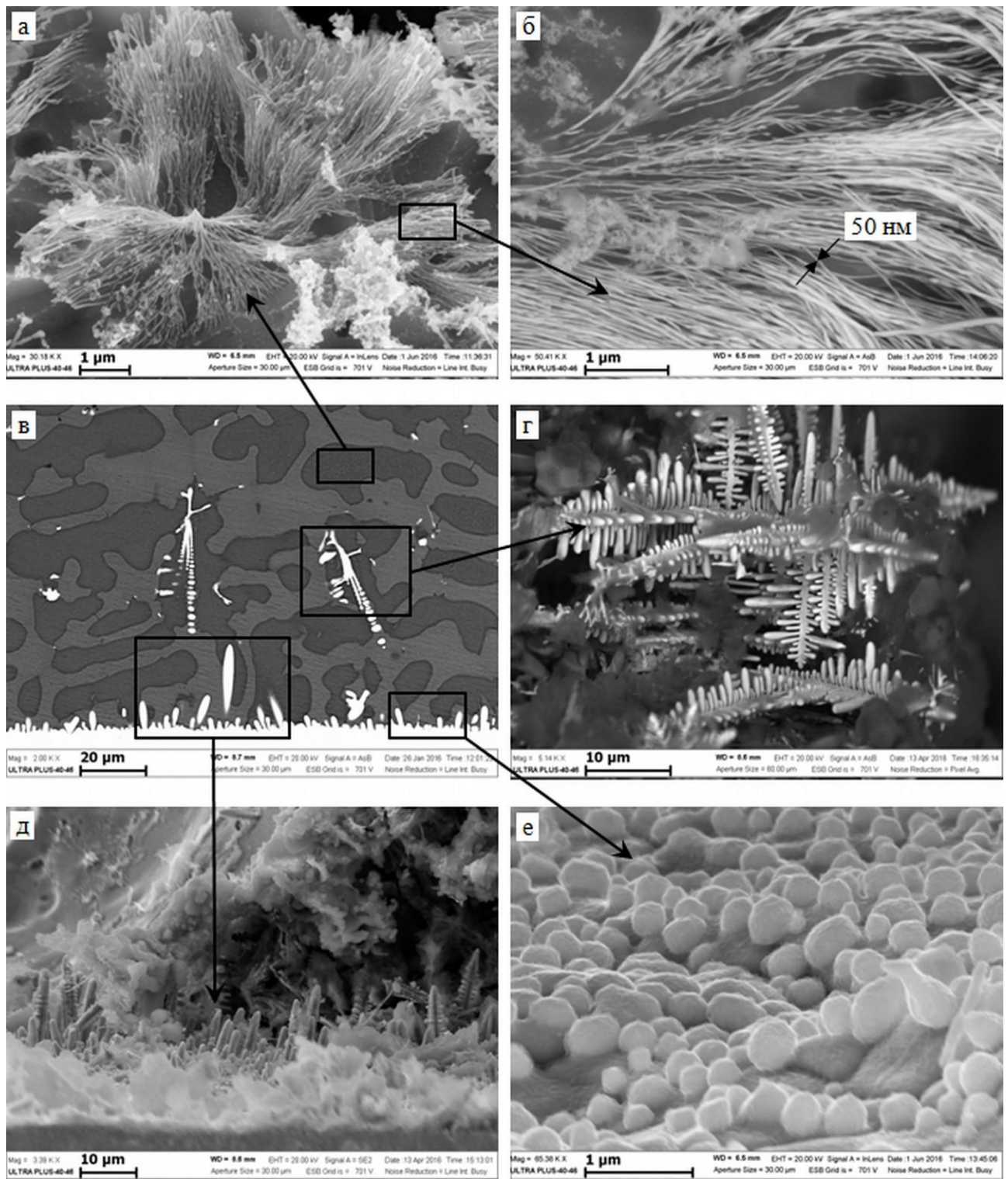
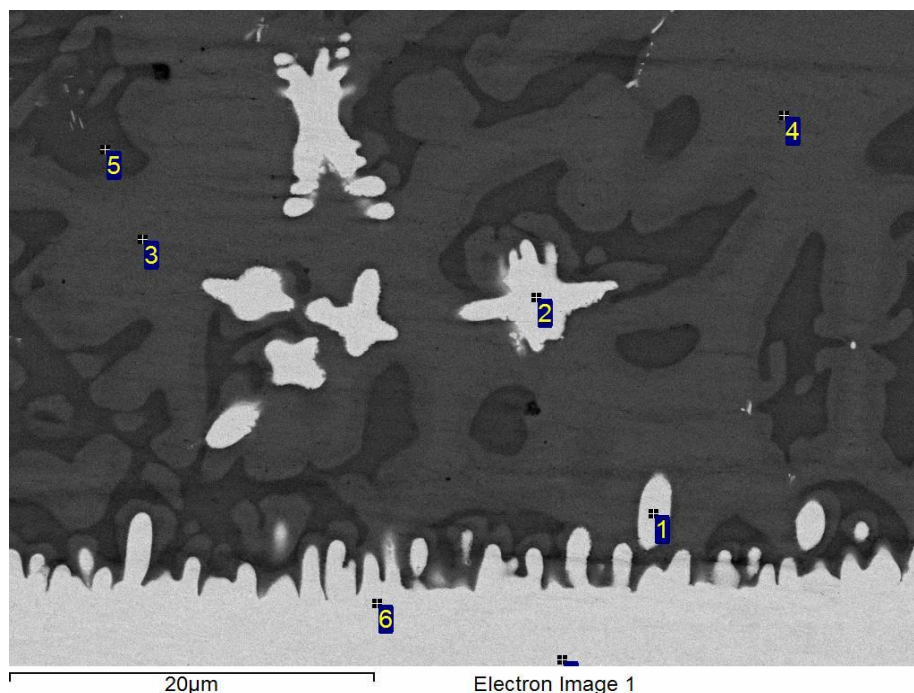


Рисунок 3.25 — Пучки нановолокон, вытравленные из эвтектики NiAl–W (а, б); микроструктура сварного соединения между W фольгой и интерметаллидом NiAl до травления (в); дендриты в переходном слое после травления (г); глобулярные и дендритоподобные образования на поверхности W фольги после травления (д, е).

В результате СВС-реакции произошла модификация поверхности W подложки с образованием на её поверхности глобулярных выделений и столбчатых дендритов (рисунки 3.25д, е). На рисунке 3.25е показана поверхность W подложки после удаления из образца наплавки NiAl химическим травлением. Можно видеть, что на поверхности W подложки присутствуют округлые частицы (глобулярные образования) размером около 200÷500 нм. В некоторых локальных областях на поверхности W подложки наблюдается рост дендритов (рисунок 3.25д), высота которых достигает 30 мкм. Рост дендритов происходит под разным углом к поверхности, что может быть связано с первоначальной ориентацией атомных плоскостей в зародыше дендрита и дальнейший его рост в сторону предпочтительного кристаллографического направления ($\langle 100 \rangle$ для металлов с кубической решёткой) [174].

По данным энерго-дисперсионного микроанализа (рисунок 3.26) состав приповерхностного слоя подложки — до 5 ат. % Ni в W, а приповерхностных дендритов и глобул такой же, как и свободных дендритов в переходной зоне (до 16 ат. % Ni и до 4 ат. % Al). Такое содержание Ni и Al может указывать на образование нестехиометрического интерметаллида W_2Ni аналогично результатам, полученным в п. 3.1.

Модификация поверхности W подложки в результате её взаимодействия с расплавом Ni–Al способствует созданию прочного механического контакта между фольгой и формирующимся в процессе СВС-реакции интерметаллидом NiAl. Подобный результат был получен ранее в работах [107, 108] и в п. 3.1 и 3.2, где было обнаружено образование глобул на поверхности частиц W в процессе СВС порошковой смеси Ni–Al–W. Повышение адгезионной прочности может быть использовано для улучшения эксплуатационных характеристик различных деталей при использовании данного метода модификации поверхности W.



Точки	Al	Ni	W
1	0	16,2	83,8
2	0	13,9	86,1
3	25,6	71,3	3,1
4	24,0	73,0	3,0
5	35,5	64,5	0
6	0	4,6	95,4
7	0	0	100

Рисунок 3.26 - Микроструктура сварного соединения между W и NiAl до травления и результаты энерго-дисперсионного микроанализа, ат. %.

3.4. Получение сплава высокой плотности на основе системы W-Ni-Al методом электротеплового взрыва под нагрузкой

Важной технологической задачей является создание сплавов, обладающих одновременно высокой прочностью на сжатие и высокой плотностью. Для исследования возможности получения сплавов с заданными свойствами методом СВС была выбрана система Ni-Al-W. Плотность сплава при этом обеспечивается высоким содержанием W. Для проведения экспериментов готовили реакционную смесь из порошков вольфрама W 0,8, никеля ПНК-УТ4 и алюминиевого сплава АСП-35AlSi10Mg состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al). Использование алюминиевого сплава позволяет получать интерметаллид NiAl, легированный кремнием, что повышает его микротвёрдость за счёт формирования твёрдого раствора замещения.

Предварительные эксперименты по исследованию процесса горения проводили на относительно малых образцах по методике, описанной в п. 2.3.6. При относительно малых скоростях нагрева образцов до 120 град/сек на

термограммах наблюдается плавление алюминия, но воспламенения смеси не происходило (рисунок 3.27а). Нагрев образцов до 850°C не приводил к инициированию СВС реакции в образцах. При более высоких скоростях нагрева происходит воспламенение реакционной смеси (рисунок 3.27б). Температура воспламенения при увеличении скорости нагрева от 120 до 520 град/сек повышается от 1000 до 1300°C. Разогрев смеси при воспламенении составляет около 250°C. Таким образом показано, что порошковая смесь 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) способна реагировать в режиме СВС.

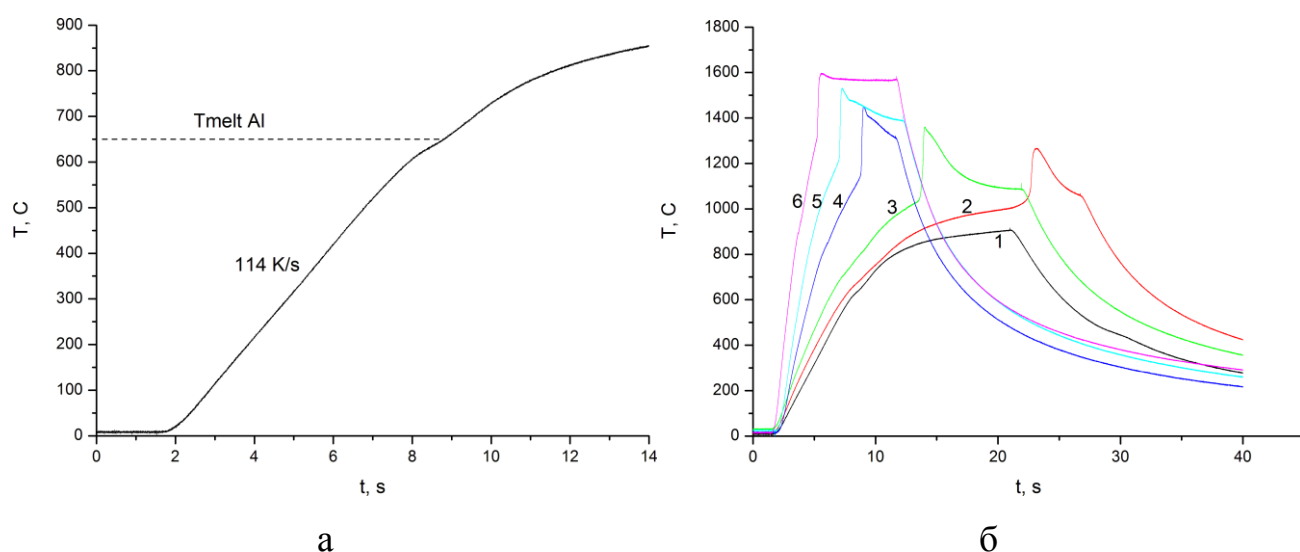


Рисунок 3.27 - Термограмма нагрева смеси 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) при скорости нагрева 114 град/с (а); термограммы горения при различных скоростях нагрева смеси 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) (б): (1) – 100 град/с; (2) – 120; (3) – 140; (4) – 250; (5) – 350; (6) – 500.

Для получения материала с высокой плотностью методом СВС необходимо во время синтеза прикладывать давление на сжигаемый образец для устранения пористости, которая возникает при выделении из порошков примесных газов. Перспективным методом получения компактных беспористых материалов является метод ЭТВ под нагрузкой [190-192]. Применение метода ЭТВ так же обусловлено возможностью проводить синтез на слабоэкзотермических смесях. Для проведения экспериментов из реакционной смеси прессовали цилиндрическую

заготовку массой 40 грамм, диаметром 20 мм и высотой 15 мм, относительной плотности 0,6. Эксперименты проводили по методике, описанной в п. 2.3.7. Внешний вид синтезированного образца представлен на рисунке 3.28б. После проведения ЭТВ образец сохранил цилиндрическую форму. На поверхности образца после механической очистки от налипшего слоя TiC и SiO_2 отсутствуют каверны, поры и трещины.

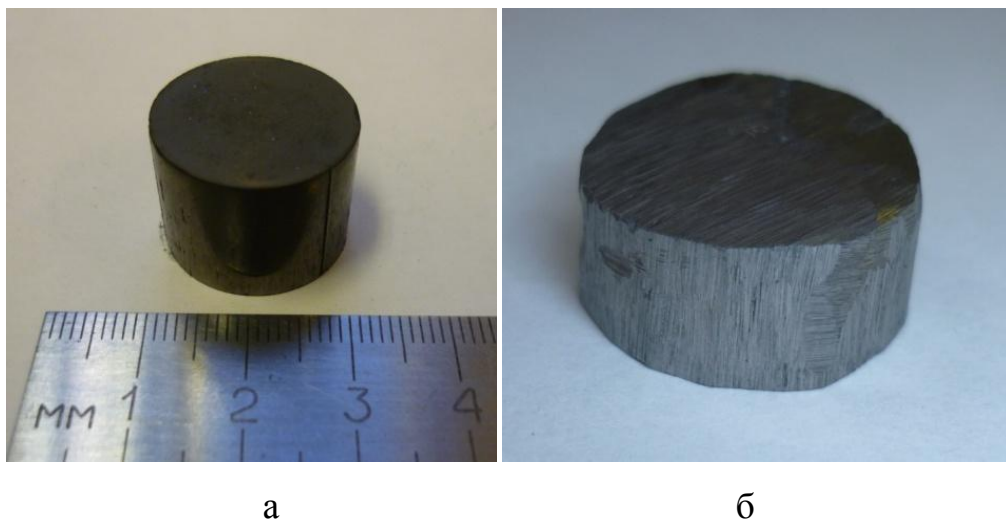


Рисунок 3.28 - Фотографии исходного прессованного образца (а) и образца после ЭТВ и механической очистки поверхности (б).

В результате проведённого рентгенофазового анализа (рисунок 3.29) шлифа синтезированного компактного образца были обнаружены следующие фазы: вольфрам W и малое содержание никеля Ni . Анализ размолотого в порошок образца, показал присутствие W , небольшого количества Ni и TiC . Интерметаллиды системы $Ni-Al$ не обнаружены на рентгенограммах, вероятно, вследствие их малого содержания. Присутствие в составе образцов карбида титана TiC объясняется пропиткой электропроводящей засыпки расплавом $Ni-Al$ во время ЭТВ.

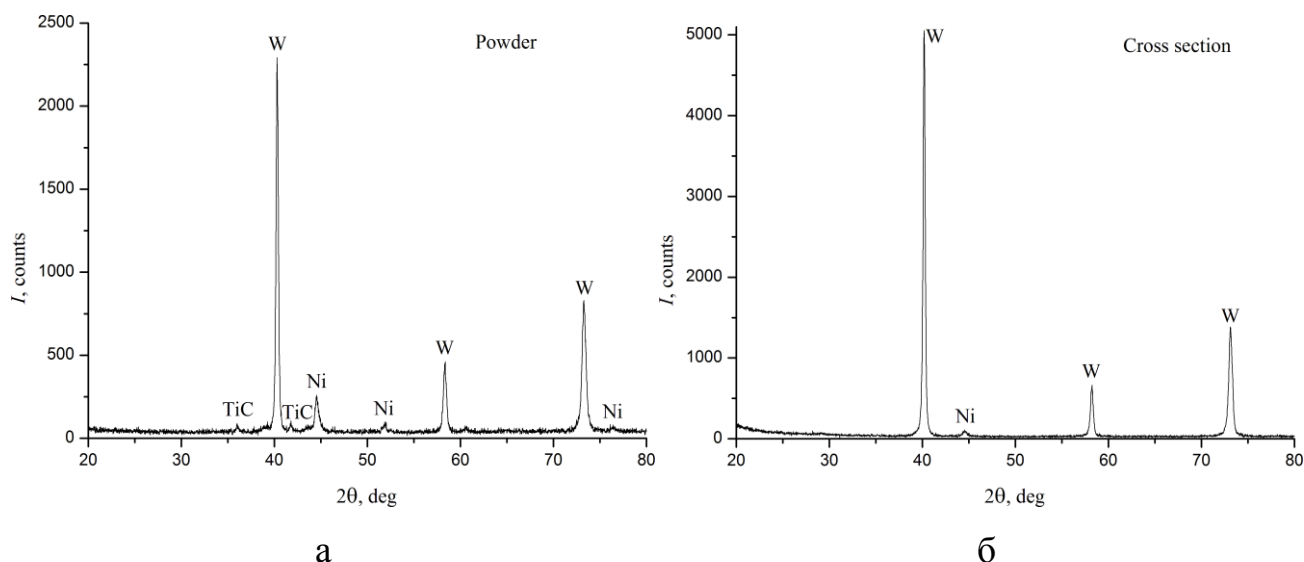
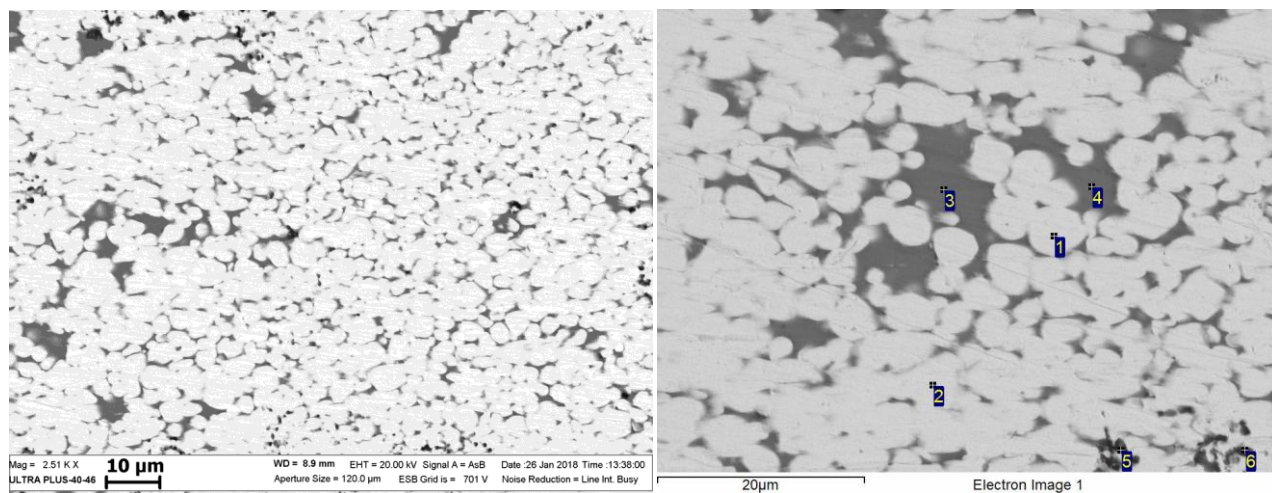


Рисунок 3.29 - Рентгенограммы синтезированного образца, размолотого в порошок (а), и шлифа компактного образца (б).

Исследование микроструктур синтезированных образцов показало, что они представляют собой равномерно распределённые по объёму зёрна вольфрама W размером около 5 мкм, окруженных связкой в виде тонких межзёренных прослоек или областей размером до 10 мкм, состав которых соответствует нестехиометрическому интерметаллиду NiAl с растворённым в нём Si (рисунок 3.30). Обнаружено также незначительное количество примесных оксидов Al_2O_3 , а так же Mg, который входит в состав алюминиевого порошка АСП-35AlSi10Mg.

В таблице 3.3 приведены измеренные физико-механические свойства синтезированного сплава. Испытания на прочность проводили на образцах диаметром 3,96 мм и высотой 7,55 мм с использованием универсальной испытательной машины Instron-1195. На рисунке 3.31 представлены диаграммы сжатия синтезированного композита на примере двух образцов одинакового состава. Подобные диаграммы характерны для малопластичных материалов. Начальный прямолинейный участок диаграммы следует закону Гука и рост деформаций происходит пропорционально увеличению нагрузки вплоть до 1500 кг демонстрируя при этой нагрузке прочность 1218 МПа. При дальнейшем увеличении нагрузки деформации начинают расти быстрее, чем усилия. Это указывает на упругопластическую область работы материала. По-видимому, это

происходит в результате деформации образца, вызванного межзеренным проскальзыванием. После достижения предела текучести образцы незначительно пластически деформируются вплоть до момента разрушения. Прочность разрушения (на сжатие) испытываемых образцов составила 2430÷2600 МПа.



Точки	W	Ni	Al	O	Si	Mg
1	93,9	0	6,1	0	0	0
2	92,7	2,4	4,9	0	0	0
3	0	56,4	38,9	0	4,7	0
4	0	53	41,7	0	5,3	0
5	7,8	0,6	32,8	57,2	0	1,6
6	6,5	3,8	27,1	62,6	0	0

Рисунок 3.30 - Микроструктура синтезированного сплава и результаты энерго-дисперсионного анализа, ат. %.

Таблица 3.3. Измеренные свойства синтезированного сплава.

Гидростатическая плотность, г/см ³	15,7
Открытая пористость, %	не более 0,2
Прочность на сжатие, МПа	2430÷2600
Микротвёрдость Н _μ , МПа	4820

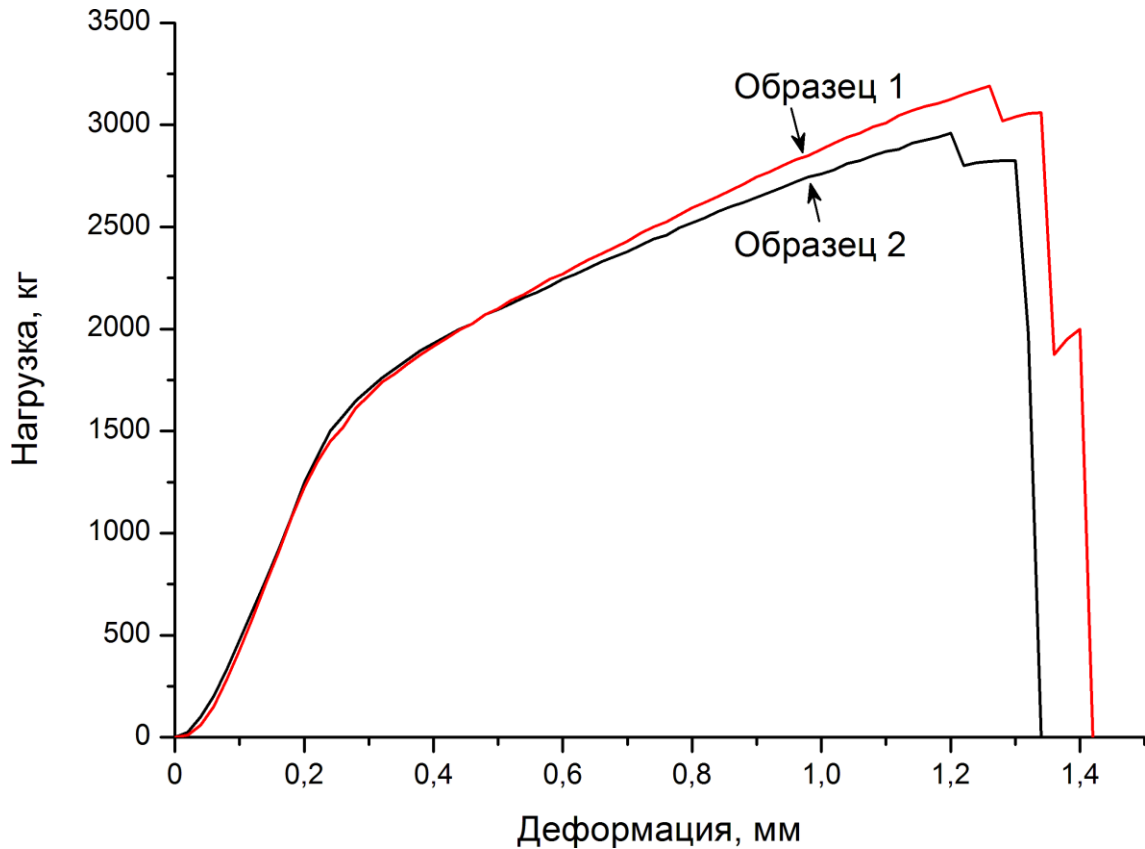


Рисунок 3.31 - Кривые нагрузка-деформация.

В результате испытаний на сжатие образцы раскалывались вдоль оси нагружения. При исследовании микроструктуры поверхностей излома, полученных в результате определения прочности на сжатие, обнаружена анизотропия формы зёрен W (рисунок 3.32), которые характерно сжаты в направлении приложения нагрузки при испытании на прочность. Деформация зёрен W могла наступить либо в результате синтеза при ЭТВ под давлением, либо после испытаний на сжатие. На поверхности зёрен W хорошо просматриваются зоны контакта между зёрнами, излом имеет преимущественно межзёренный характер. Вероятно, низкотемпературная хрупкость интерметаллидных прослоек из NiAl компенсируется пластической деформацией зёрен W.

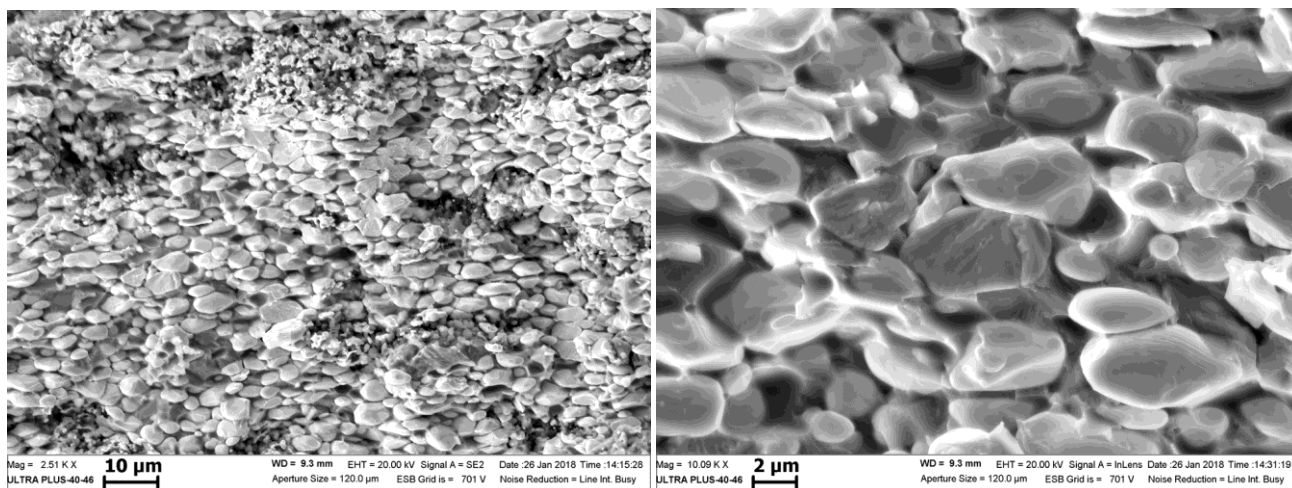


Рисунок 3.32 - Микроструктура поверхности излома синтезированного образца.

Выводы по Главе 3

1. Обнаружена стадийность процесса горения реакционных порошковых смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 1 \div 5 \text{ ат. \% NiO})$.

2. Показано, что в результате СВС-реакции в порошковых смесях Ni-Al-W при содержании W в количестве $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ на поверхности частиц W образуется глобулярное декорирование предположительно из субмикронных частиц интерметаллидов W_2Ni и WNi . При добавлении в исходную реакционную смесь оксида никеля NiO в количестве $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ глобулярного декорирования частиц W не происходит.

3. Показано, что композитные материалы (сплавы), полученные методом СВС из реакционных смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5 \text{ ат. \% W})$, состоят из дендритов и зёрен интерметаллида NiAl и псевдобинарной эвтектики NiAl-W, которая содержит разветвлённые волокна W толщиной $25 \div 100 \text{ нм}$.

4. Показана возможность соединения подложки из W с интерметаллидом NiAl методом СВС, без непосредственного плавления подложки. Обнаружено, что на границе раздела фаз NiAl/W формируется градиентный переходный слой (сварное соединение) толщиной до 400 мкм , содержащий дендриты и нити W, преципитаты W-содержащей фазы размером менее 50 нм , а так же тройную эвтектику $\text{W}+\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{Al}$, имеющей сетчатую структуру.

5. Показано, что методом селективного химического травления в смеси $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ можно выделить структурные составляющие (пучки наноразмерных волокон и дендритов на основе W) из композитных материалов на основе системы Ni-Al-W и из переходного слоя между W подложкой и наплавкой из NiAl, а так же отделить W подложку от наплавки и сохранить на её поверхности глобулы и дендриты W-содержащей фазы.

6. Впервые показана возможность синтеза тяжёлого сплава состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Синтезированный сплав обладает высокими физико-механическими свойствами: плотность - $15,7 \text{ г/см}^3$, предел прочности на сжатие $2400 \div 2600 \text{ МПа}$, микротвёрдость по Виккерсу - $4,8 \text{ ГПа}$.

ГЛАВА 4. Взаимодействие интерметаллидов на основе Ni–Al с Mo в процессе СВС

Ранее [175] была показана возможность соединения молибденовой подложки с интерметаллидом Ni_3Al при горении порошковой смеси $\text{NiO}+\text{Al}$.

Исследования по взаимодействию тугоплавкого металла Mo с расплавом Ni–Al были выполнены с использованием Mo подложек в виде цилиндров и фольг. На подложки наносили покрытия из интерметаллидов системы Ni–Al методом механической активации и СВС. Адиабатическая температура горения системы Ni–Al (1638°C [65]) ниже температуры плавления Mo ($T_{\text{пл.}}=2623^\circ\text{C}$), но образование расплава Ni–Al при СВС-реакции способствует диффузии компонентов подложки и наплавки. Растворимость Al в Mo около 10 ат. % при температуре 1600°C [3], растворимость Mo в Ni составляет 28,4 ат. % при температуре эвтектики 1318°C [160]. Особое внимание было уделено изучению переходной зоны между подложкой и наплавкой.

4.1. Нанесение покрытия из Ni–Al на Mo подложку методом механической активации

В работах [176, 177] показана возможность получения в системе Al–Mo различных интерметаллидов в результате МА обработки порошков чистых металлов Al и Mo с последующей термообработкой при $400\div 700^\circ\text{C}$.

Для проведения экспериментов по нанесению покрытий из Ni–Al на поверхность Mo методом механической активации использовали подложки Mo (Alfa Aesar) в виде цилиндров (рисунок 4.1а) и порошки Ni (Alfa Aesar) и Al (Alfa Aesar). Порошки Ni и Al смешивали в соотношении (Ni+Al)–50×50 масс. %. МА обработку проводили по методике, описанной в п. 2.3.1.

В результате МА обработки металлических подложек на их поверхности сформировалось покрытие из смеси реакционных порошков. Внешний вид исходных образцов, а так же образцов после МА показан на рисунках 4.1а и 4.1б. Геометрические размеры образцов после МА увеличиваются, средняя толщина

покрытия составляет 135 мкм. Масса образцов увеличивается в среднем на 73 мг при массе исходного Мо цилиндра 2 г. Рентгенофазовый анализ обработанных образцов показал, что сформировавшиеся покрытия на поверхности подложек содержат только исходные металлы, образования интерметаллидов в покрытиях не обнаружено (рисунок 4.3а).

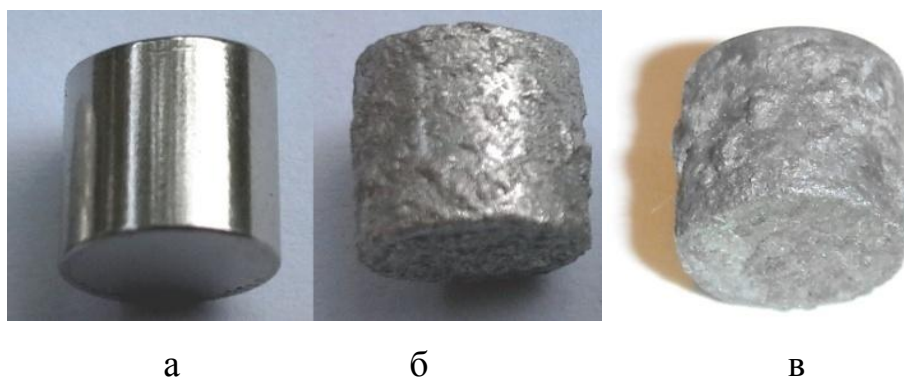


Рисунок 4.1 - Внешний вид образцов, (а) – исходный Мо цилиндр, (б) – после механоактивации, (в) – после термообработки.

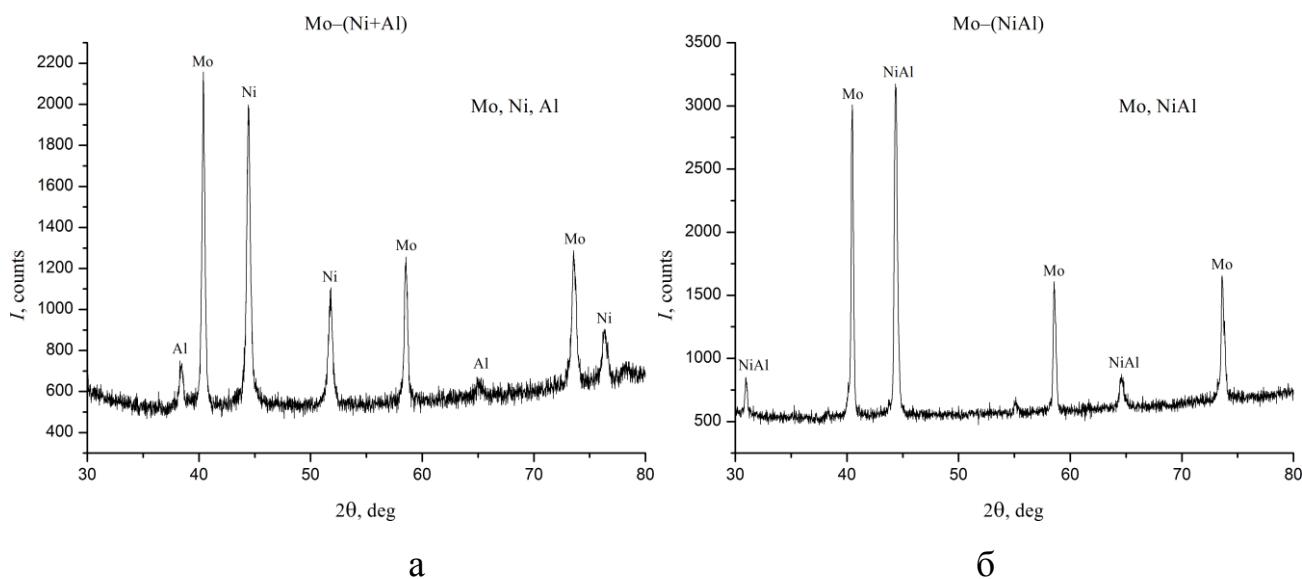


Рисунок 4.3 - Рентгенограммы с поверхности цилиндрических образцов после механической активации (МА) (а) и после термообработки (ТО) (б).

Исследование микроструктуры поверхности образцов после МА (рисунок 4.4) показало, что покрытие не полностью покрывает подложку. Видно, что поверхность подложек в зонах без покрытия сильно деформирована в результате

воздействия (ударов) шаров при МА. Данный факт является следствием того, что в результате МА происходит не только наклёп металлического слоя, но и его разрушение с удалением фрагментов покрытия, что и приводит к образованию неоднородностей и дефектов.

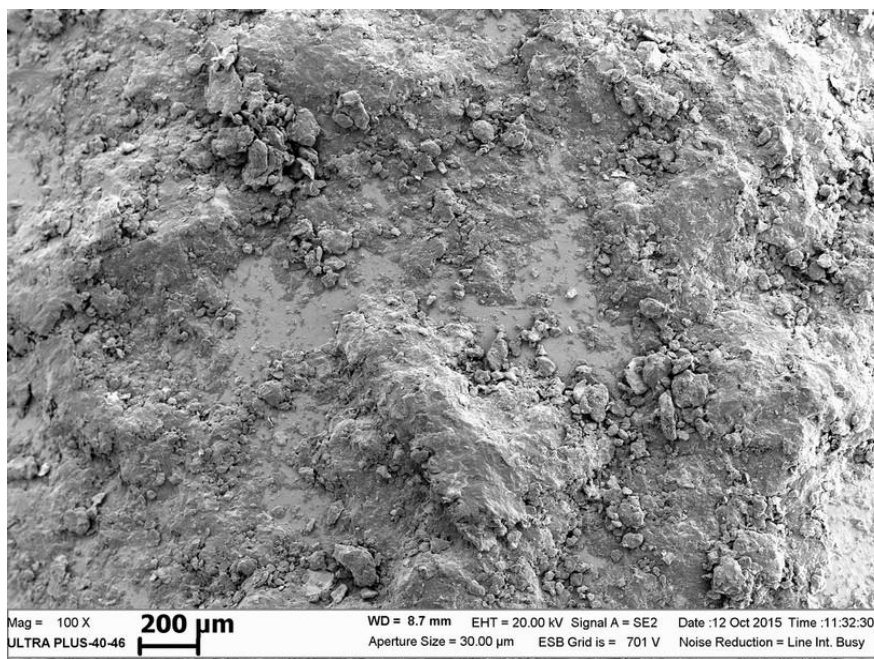
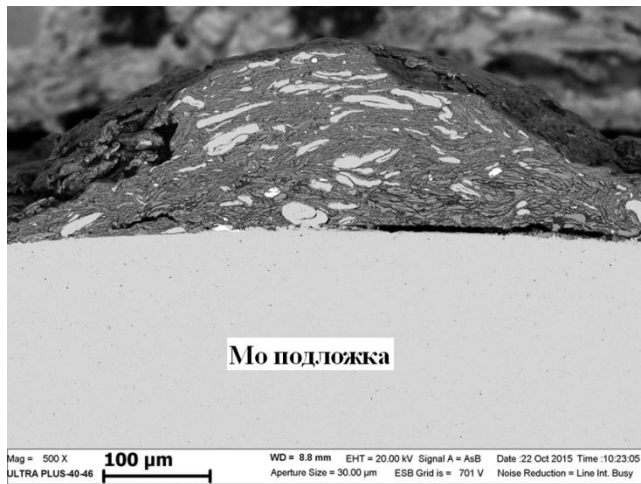
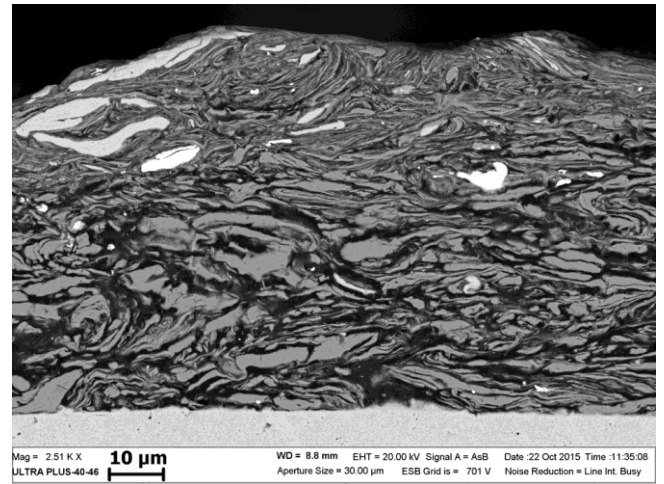


Рисунок 4.4 - Микроструктура поверхности образца после МА.

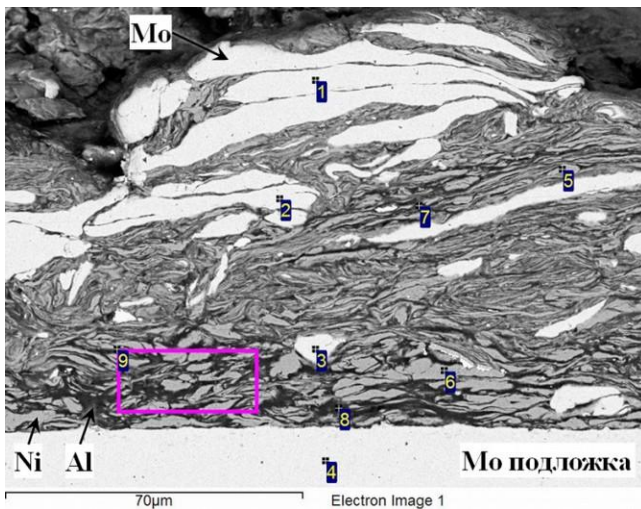
Исследование микроструктуры поперечных шлифов образцов с нанесёнными покрытиями (рисунок 4.5) показывает, что покрытия представляют собой неравномерный, прерывистый, сильно развитый рельефный слой толщиной от 20 до 200 мкм, состоящий из вытянутых частиц размером до 100 мкм со слоистой структурой, характерной для порошков подвергнутых механоактивационному воздействию (рисунок 4.6) [178]. В нанесённых покрытиях присутствует большое количество вытянутых частиц Мо размером до 100 мкм, которые отделились от подложек в процессе их деформации во время МА. Энерго-дисперсионный анализ (рисунок 4.5в) показал наличие до 10 ат. % кислорода в покрытии, что связано с окислением металлов в процессе МА, т. к. обработка проводилась в воздушной среде. При этом наблюдается окисление как частиц Ni (точка 5 на рунке 4.5в), так и Al (точки 7, 8 на рисунке 4.5в).



а



б



в

Точки	Mo	Ni	Al	O
1	97,9	0	2,1	0
2	96,0	1,7	2,3	0
3	94,9	3,2	1,9	0
4	96,1	1,5	2,4	0
5	0	92,2	2,4	5,4
6	0	96,6	3,2	0,2
7	0	19,0	72,1	8,9
8	0	5,6	84,2	10,2
9	0	34,8	59,1	6,1

Рисунок 4.5 - Микроструктура поперечного шлифа покрытия на образцах после МА (а-в) и результаты энерго-дисперсионного анализа для рисунка (в), ат. %.

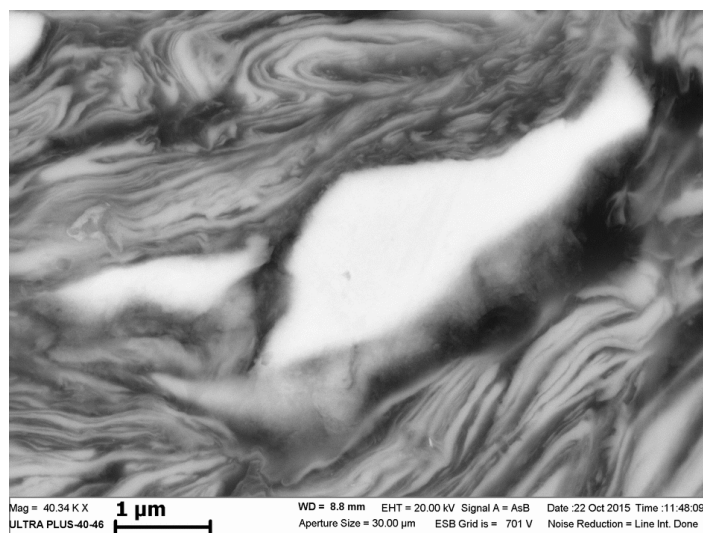
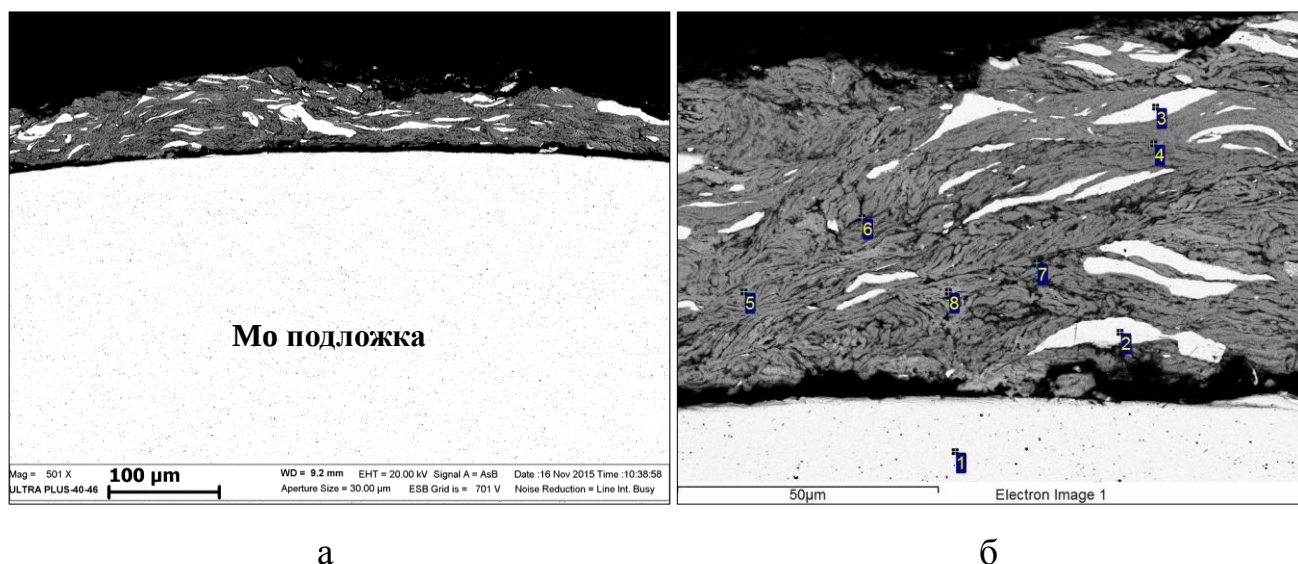


Рисунок 4.6 - Микроструктура поперечного шлифа покрытия на образцах после механоактивационной обработки (в центре частица молибдена).

4.2. Термообработка Мо цилиндрических подложек с нанесённым МА-покрытием

Образцы с нанесёнными МА-покрытиями подвергли термообработке по методике, описанной в п. 2.3.2 при $650 \pm 20^\circ\text{C}$ в течении 10 минут в атмосфере аргона давлением 1 атм. Условия термообработки были выбраны принимая во внимание температуру плавления Al, при которой происходит взаимодействие между реакционными компонентами покрытия [164]. В результате термообработки образцы не претерпели заметных изменений формы, массы и размеров (рисунок 4.1в). Рентгенофазовый анализ с поверхности термообработанных образцов (рисунок 4.3б) показал, что в состав покрытия входит интерметаллид NiAl, Mo, и отсутствуют металлы Ni и Al, что указывает на полноту химического превращения в процессе термообработки. Исследование микроструктуры поперечных шлифов термообработанных образцов показало (рисунок 4.7), что покрытие частично отслаивается вследствие значительного различия в коэффициентах температурного расширения подложки и покрытия. Структура покрытия представляет собой композит ламинатного типа, состоящий из вытянутых интерметаллидных частиц и оксидных прослоек. Однако, при рентгенофазовом анализе оксидных фаз обнаружено не было, так же как и при РФА образцов после механической активации, что может быть связано с их малым содержанием в покрытии. Частицы Mo, присутствующие в покрытии, не претерпели заметных изменений в результате ТО.



Точки	Mo	Ni	Al	O
1	97,6	0	2,4	0
2	94,4	2,7	2,9	0
3	93,6	3,2	3,2	0
4	0	46,2	48,9	4,9
5	0	51,8	43,2	5,0
6	0	17,8	37,2	45,0
7	0	15,8	34,8	49,4
8	0	56,4	29,8	13,8

Рисунок 4.7 - Микроструктура поперечного шлифа покрытия на образцах после ТО (а, б) и результаты энерго-дисперсионного анализа для рисунка (б), ат. %.

4.3. Нанесение покрытия из NiAl на Mo подложку, подвергнутой МА-обработке

Mo-подложки с нанесённым методом механической активации покрытием на основе смеси (Ni+Al), которые были получены в п. 4.1, запрессовывали в реакционную смесь порошков Ni и Al (50/50 масс.) в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой 10 мм при давлении прессования 3 тонны. Полученные прессованные заготовки поджимали сверху пуансоном массой 4,5 кг. СВС реакцию инициировали при помощи графитовой ленты на воздухе по методике, описанной в п. 2.3.5. Внешний вид прореагировавшего образца показан на рисунке 4.8а. Образец представляет собой пористый интерметаллид, прочно

соединённый с Мо-подложкой в виде цилиндра. Для проведения исследования микроструктуры переходной зоны между Мо-подложкой и (Ni-Al)-наплавкой изготавливали поперечный шлиф образца (рисунок 4.8б).

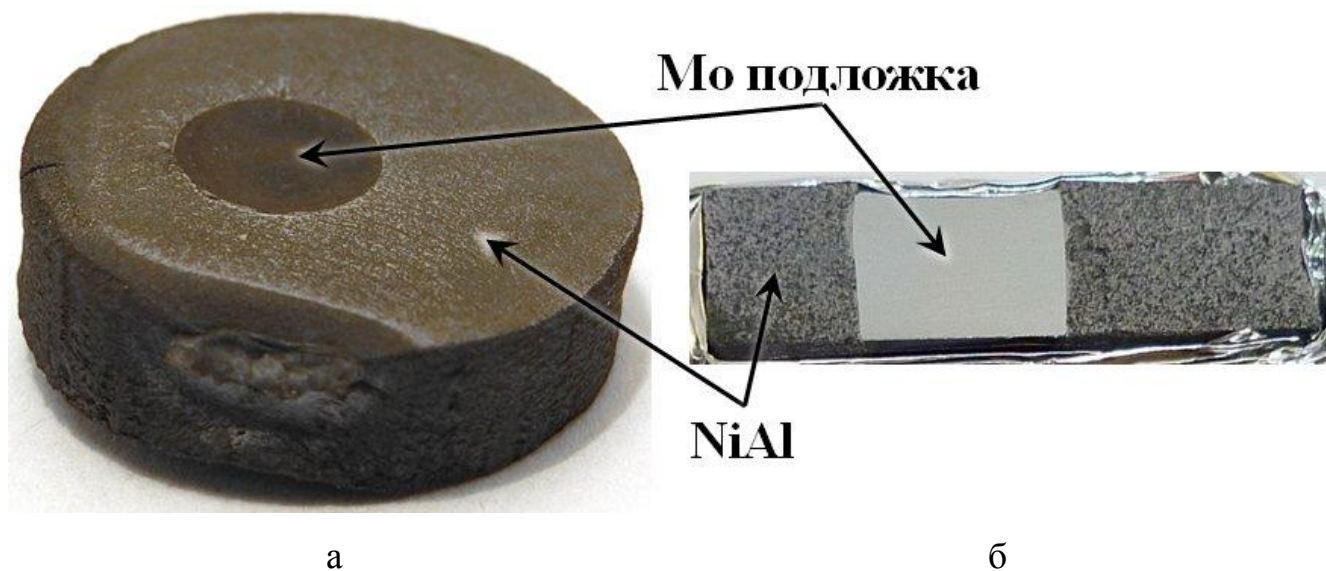


Рисунок 4.8 - Внешний вид образца после СВС (а) и его поперечное сечение (б).

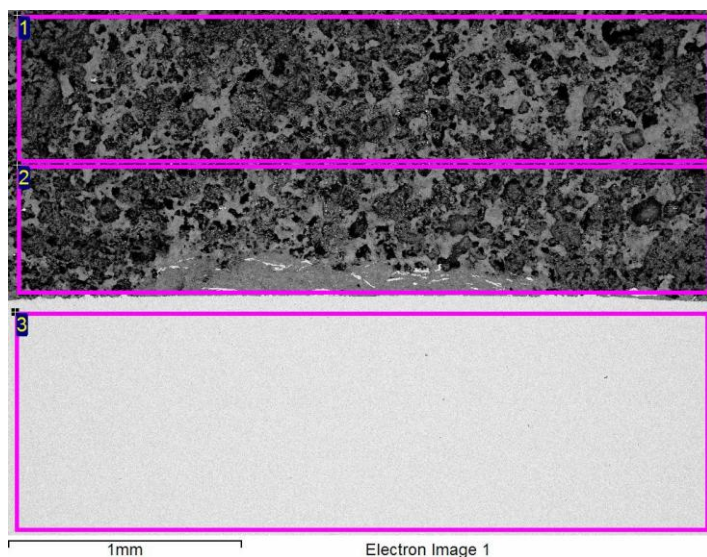
Исследование микроструктуры поперечного шлифа (рисунки 4.9 и 4.10) показало, что образец структурно можно разделить на три основные зоны (рисунок 4.10а):

1. Мо цилиндрическая подложка в центре образца. Присутствие алюминия в результатах энерго-дисперсионного анализа Мо-подложки (рисунки 4.5÷4.10) вероятно связано с наклёпом при шлифовании, погрешностью энерго-дисперсионного анализа или изначальным содержанием Al в Мо подложках. Поверхность, контактирующая с покрытием, сохранила развитый рельеф и дефекты, которые образовались в результате механоактивационной обработки (рисунок 4.10б).

2. Наплавка на основе Ni-Al, вокруг Мо подложки, которая образовалась в результате СВС-реакции порошковой смеси (Ni+Al). Наплавка представляет собой пористый материал на основе интерметаллидов Ni_3Al и NiAl, а также содержит оксидные включения. На расстоянии около 1 мм от Мо подложки в покрытии

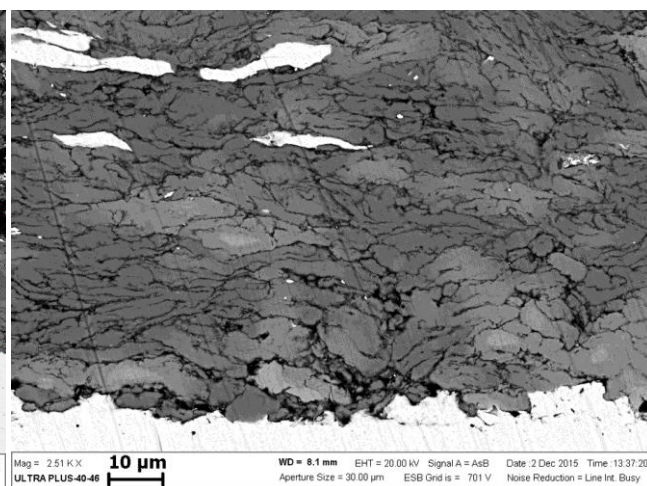
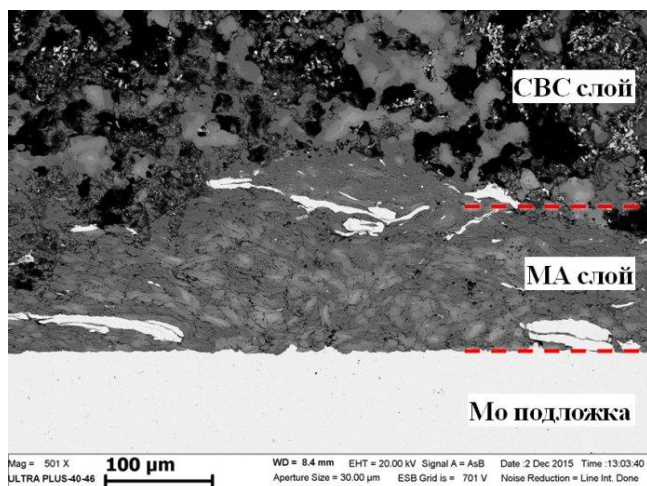
присутствует около 4 ат. % Мо, что свидетельствует о диффузии Мо из подложки и наклёпанного МА-слоя в материал покрытия.

3. Промежуточный МА-слой, который был предварительно нанесён на Мо цилиндр с помощью механоактивации (МА), после СВС реакции сформировал более плотный беспористый слой, чем основная наплавка Ni-Al (основа наплавленного слоя NiAl) (рисунок 4.10а). Промежуточный МА-слой состоит из вытянутых зёрен интерметаллидов Ni_3Al и NiAl нестехиометрического состава (рисунок 4.10в). Между интерметаллидными частицами внутри МА-слоя присутствуют прослойки из оксида алюминия, которые формируют характерную сеть между интерметаллидными частицами (чёрные прожилки на рисунках 4.10б и 4.10в), затрудняя процессы диффузии между отдельными частицами и мешая их слиянию. В условиях затруднённого перемешивания расплава сформировались интерметаллидные частицы различного состава от Ni_3Al до NiAl. Крупные частицы Мо, присутствующие в промежуточном слое, не претерпели изменений формы и размера. Мелкие частицы Мо заметно меняют свою форму и размер в результате диффузии Мо в интерметаллидную наплавку (рисунок 4.11). На рисунке 4.11а видно выделение преципитатов Мо по краям зёрен NiAl. На поверхности исходных Мо частиц и внутри зёрен NiAl обнаружены рекристаллизованные частицы Мо, что свидетельствует о растворении части Мо в расплаве Ni-Al, образующемся при СВС-реакции, и последующей кристаллизацией с выделением Мо-содержащей фазы в виде наноразмерных частиц.



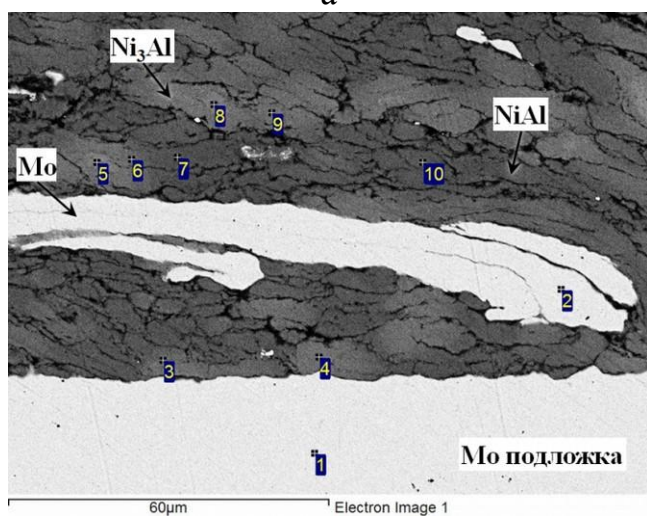
Области	Mo	Ni	Al	O
1	4,1	31,7	30,8	33,4
2	4,2	31,7	30,7	33,4
3	97,4	0	2,6	0

Рисунок 4.9 - Микроструктура поперечного шлифа покрытия на образцах после СВС и результаты энерго-дисперсионного анализа, ат. %.



а

б



Точки	Mo	Ni	Al
1	96,9	0	3,1
2	97,5	0	2,5
3	0	55,9	44,1
4	0	60,8	39,2
5	0	77,4	22,6
6	0	58,1	41,9
7	0	46,9	53,1
8	0	78,3	21,7
9	0	60,5	39,5
10	0	52,1	47,9

в

Рисунок 4.10 - Микроструктура поперечного шлифа покрытия на образцах после СВС (а-в) и результаты энерго-дисперсионного анализа для рисунка (в), ат. %.

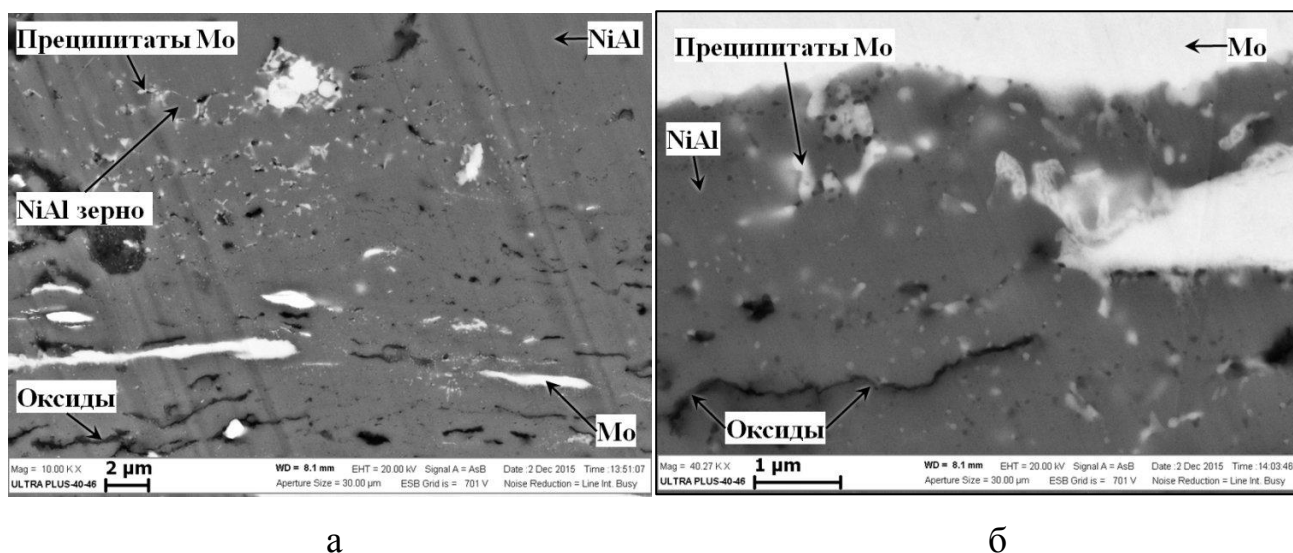


Рисунок 4.11 - Микроструктура поперечного шлифа покрытия на образцах после CBC (а, б).

4.4. Взаимодействие NiAl с Mo подложкой в виде фольги

Исходный образец цилиндрической формы, спрессованный из эквимольной смеси порошков Ni+Al диаметром 20 мм и высотой 10 мм, устанавливали на Mo фольгу толщиной 120 мкм. Эксперимент проводили по методике, описанной в п. 2.3.5 на воздухе. В результате CBC-реакции происходило соединение (сварка) Mo-фольги и прореагировавшего интерметаллидного образца.

Исследование микроструктуры поперечного шлифа синтезированного образца показало, что Mo фольга частично растворилась в интерметаллидной наплавке NiAl с образованием промежуточного слоя. Наличие жидкой фазы при горении системы Ni+Al обеспечивает диффузионное проникновение Mo в расплав, что приводит к уменьшению толщины Mo фольги (рисунок 4.12а). Как видно на рисунке 4.12б в некоторых местах Mo фольга растворяется почти полностью, приводя к образованию сквозных отверстий (трещин) и растеканию расплава (Ni-Al) через них на нижнюю поверхность Mo-фольги. Промежуточный слой толщиной около 100÷200 мкм имеет в своём составе 9,6 ат. % Mo (см. рисунок 4.12в) и нестехиометрический NiAl с небольшим избытком Ni, который является твёрдым раствором замещения, поскольку Ni способен замещать Al в

кристаллической решётке NiAl [9]. Такой состав очень близок к известной эвтектической точке 10 ат. % Mo в псевдобинарной системе NiAl-Mo [111]. Структура переходного слоя представляет собой ячейки (колонии) стержневидной эвтектики размером от 30 до 100 мкм, которые содержат субмикронные разветвлённые волокна Mo.

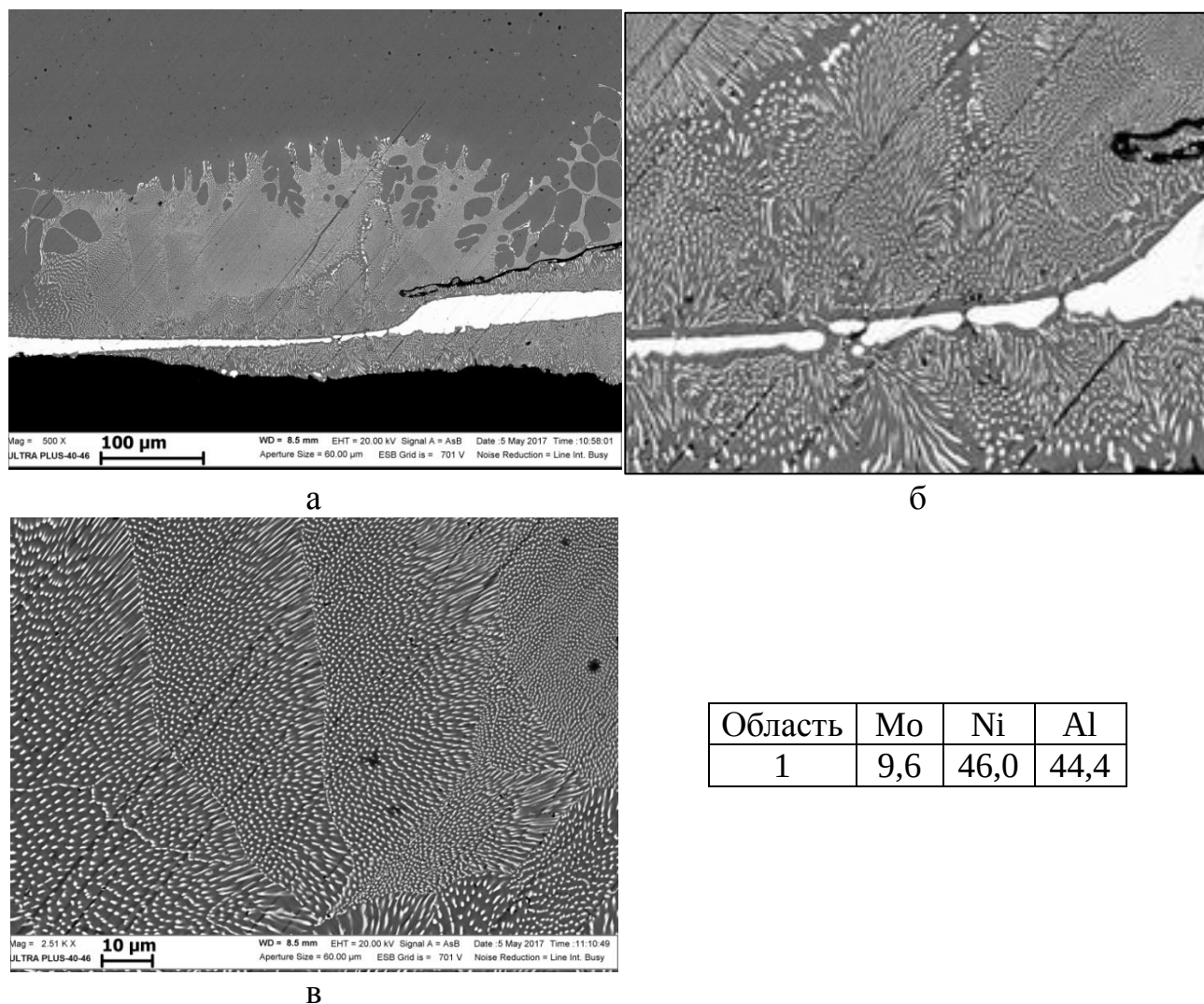


Рисунок 4.12 - Микроструктура поперечного шлифа (а, б), эвтектические ячейки (в) и результат энерго-дисперсионного анализа для рисунка (в), ат. %.

Псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo при кристаллизации разделяется на две твёрдые фазы, образуя геометрически регулярную структуру (рисунок 4.12в) [179]. Микроструктура эвтектики формируется путем одновременного роста в расплаве обеих эвтектических фаз с общим фронтом кристаллизации. В

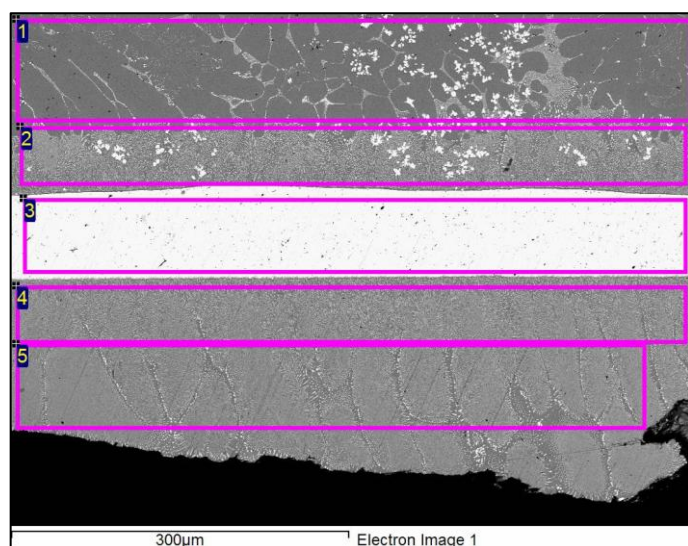
переходной области эвтектика формируется в виде ячеистой структуры, что может быть объяснено дестабилизацией фронта кристаллизации вследствие высокой скорости кристаллизации расплава [47, 180, 181] и присутствием третьего компонента в области роста эвтектики [182], например, кислорода, так как в переходной области обнаружено присутствие оксидной фазы.

Наибольшая толщина Мо-фольги после взаимодействия с расплавом Ni-Al составляет около 100 мкм (рисунок 4.13а). Переходная зона может иметь более сложное строение – на рисунке 4.13а представлен участок, на котором верхняя переходная зона имеет два различающихся слоя – области 1 и 2. Ближайший к Мо-фольге слой толщиной до 100 мкм (область 2 на рисунке 4.13а и рисунок 4.13б) содержит 14,1 ат. % Мо и имеет следующие структурные составляющие:

1. Тонкий слой на основе фазы NiAl толщиной около $1 \div 2$ мкм на поверхности Мо-фольги (на рисунке 4.13б обозначен, как «NiAl слой»). При этом поверхность Мо-фольги остаётся гладкой, без характерных глобулярных выделений, которые были обнаружены при аналогичных экспериментах с W-фольгой и описанны в Главе 3.

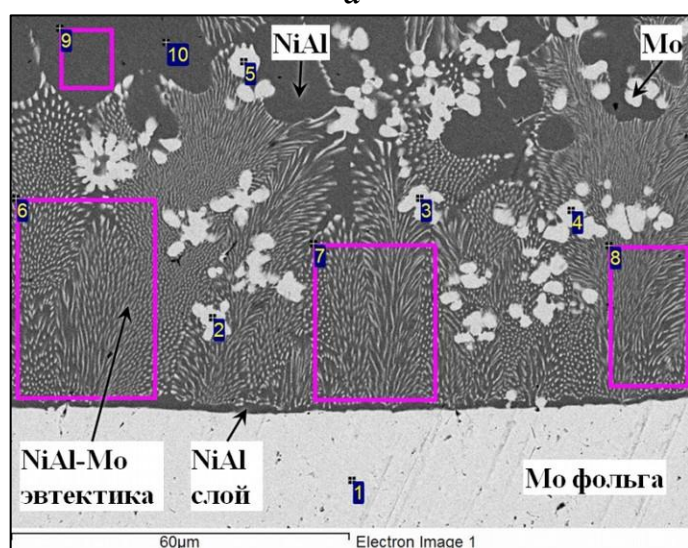
2. Псевдобинарная эвтектика на основе системы NiAl-Mo (области $6 \div 8$ на рисунке 4.13б). При этом интерметаллид NiAl имеет отклонение от стехиометрического состава в сторону Ni. Содержание Мо в эвтектических ячейках достигает $10,3 \div 11$ ат. %, что выше эвтектической точки в псевдобинарной эвтектики NiAl-Mo (10 ат. %). Что в свою очередь может быть связано с отклонением NiAl от стехиометрии и присутствием Мо в фазе NiAl в виде твёрдого раствора, или с особенностью расположения эвтектических волокон [179] в областях ($6 \div 8$) на анализируемом поперечном сечении образца (рисунок 4.13б). Толщина волокон составляет около $300 \div 400$ нм.

3. Зародыши дендритов (точки $2 \div 5$ на рисунке 4.13б) на основе Мо, содержащие около 4 ат. % Ni и 2,5 ат. % Al и представляющие собой как отдельные округлые частицы размером $2 \div 7$ мкм, так и крестообразные дендриты с осями первого и второго порядка.



а

Области	Mo	Ni	Al
1	5,1	48,6	46,3
2	14,1	44,2	41,7
3	97,1	0,5	2,4
4	10,1	45,7	44,2
5	9,4	46,8	43,8



б

Точки и области	Mo	Ni	Al
1	97,9	0,3	1,8
2	94,0	3,5	2,5
3	93,8	3,4	2,8
4	93,3	4,0	2,7
5	93,2	4,7	2,1
6	11,0	45,0	44,0
7	10,8	45,5	43,7
8	10,3	45,3	44,4
9	0,7	51,2	48,1
10	0,6	50,5	48,9

Рисунок 4.13 - Микроструктура поперечного шлифа (а, б) и результаты энерго-дисперсионного анализа, ат. %.

Следующий слой переходной зоны (область 1 на рисунке 4.13а) имеет толщину до 1 мм. Диффузионный перенос интенсифицируется конвективными потоками расплава Ni-Al во время СВС процесса, что также наблюдалось визуально при покадровом анализе высокоскоростной видеозаписи экспериментов. Особенностью области 1 (рисунок 4.13а) является формирование псевдобинарной эвтектики NiAl-Mo в пространстве между дендритами NiAl. В этой области так же присутствуют округлые зародыши дендритов Mo-содержащей фазы. Дендриты NiAl (область 9 и точка 10 на рисунке 4.13б) содержат до 0,7 ат. % Mo. При этом дендриты NiAl содержат внутри преципитаты Mo (светлая

фаза) размером менее 50 нм (рисунок 4.14б). Согласно фазовой диаграмме псевдобинарной системы NiAl-Mo (рисунок 4.15) концентрация растворённого в NiAl молибдена с понижением температуры уменьшается, что может приводить к подобному выделению преципитатов внутри дендритов и зёрен NiAl. Преципитаты расположены в виде хаотически направленных цепочек из отдельных частиц, что может быть объяснено тем, что атомы Mo, занимающие положения между узлами в кристаллической решётке NiAl [9], накапливаются и выпадают вдоль дислокаций и границ кристаллитов [183].

На нижней поверхности Mo фольги (области 4, 5 на рисунке 4.13а) в результате растекания NiAl расплава, сформировалось покрытие на основе NiAl, насыщенное молибденом. Расплав закристаллизовался с образованием ячеек псевдобинарной эвтектики NiAl-Mo, расположенных почти перпендикулярно к поверхности Mo фольги, при этом содержание Mo близко к эвтектической точке, а в составе NiAl имеется избыток Ni около 1,5÷3,0 ат. %.

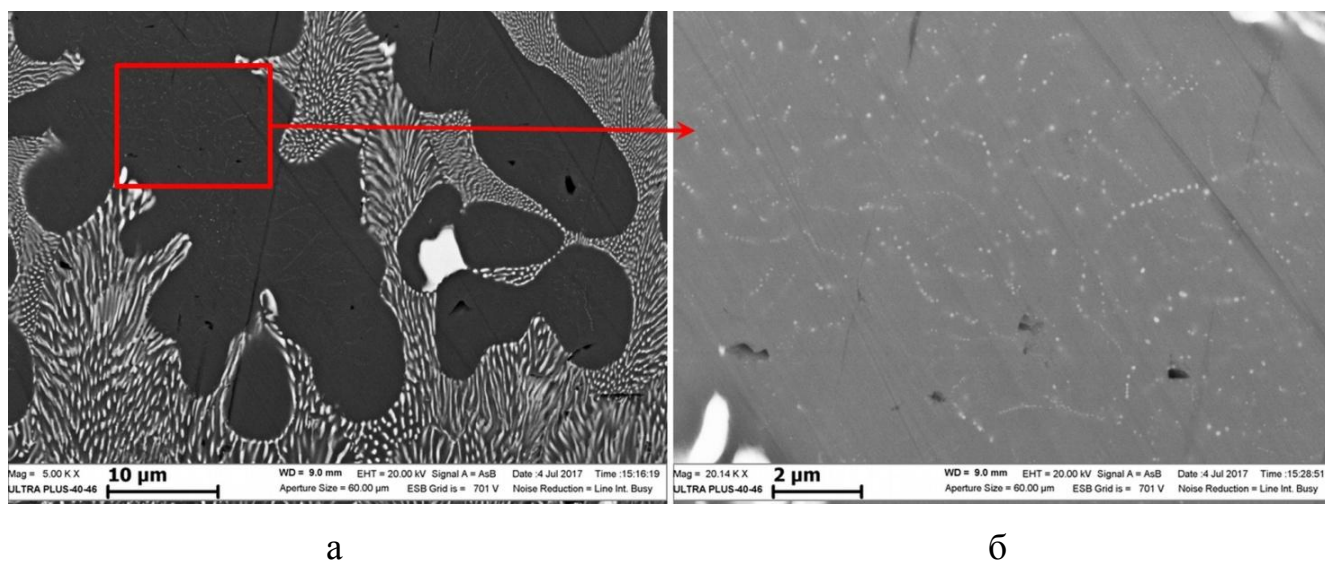


Рисунок 4.14 - Микроструктура шлифа, демонстрирующая формирование преципитатов Mo внутри дендритов NiAl (а, б).

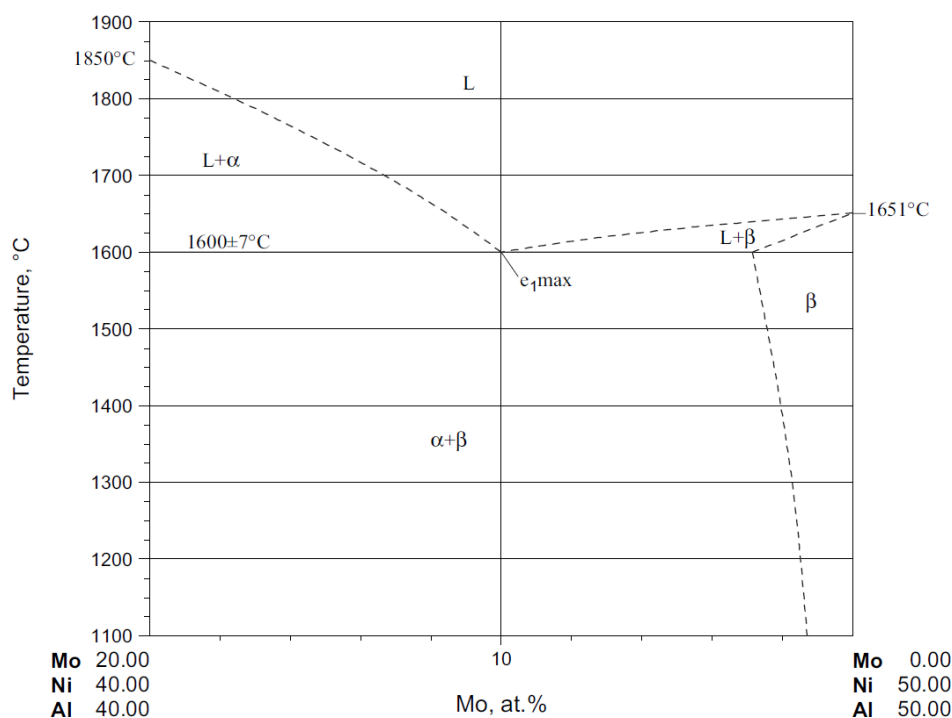


Рисунок 4.15 - Фазовая диаграмма псевдобинарной системы NiAl-Mo [111].

Растворение Mo в расплаве Ni-Al, который образуется в результате СВС-реакции, осуществляется путем свободного перехода атомов Mo с поверхности подложки в жидкую фазу с последующим диффузионным и конвективным переносом их от межфазной границы в объём расплава. Перенос Mo в объём расплава протекает относительно медленно, и при остывании происходит кристаллизация расплава заэвтектического состава вблизи Mo подложки (до 14 ат. % Mo), поэтому в переходной области присутствуют как псевдобинарная эвтектика NiAl-Mo, так и зародыши дендритов Mo-фазы. Температура равновесия псевдобинарной системы $L \leftrightarrow \text{NiAl}(\beta) + \text{Mo}(\alpha)$ равна $1600 \pm 7^\circ\text{C}$, эвтектическая точка равна 10 ат. % Mo, максимальная растворимость Mo в NiAl фазе менее 4 ат. %. [111, 124].

4.5. Двустороннее взаимодействие NiAl с Mo подложкой в виде фольги

Для двустороннего соединения Mo-фольги с интерметаллидой наплавкой NiAl, Mo-фольгу толщиной 120 мкм помещали между двумя цилиндрическими реакционными образцами диаметром 20 мм, высотой 10 мм, прессованными из эквимольной порошковой смеси (Ni+Al). Эксперименты проводили по методике,

описанной в п. 2.3.5 на воздухе. Оба реакционных образца поджигали одновременно графитовой лентой.

Исследование поперечного шлифа полученного образца показало, что толщина фольги уменьшилась в среднем до 90 мкм (рисунок 4.16а). Между Мо-фольгой с обеих сторон и интерметаллидом NiAl сформировался промежуточный слой толщиной около 200÷500 мкм. Ближайшая к Мо фольге зона промежуточного слоя толщиной 30÷40 мкм (рисунки. 4.16б и 4.16в) однородна по всей длине фольги и содержит следующие структурные компоненты:

1. зёрна и дендриты NiAl (точки 9, 10 на рисунке 4.16в) по составу близкие к стехиометрии и содержащие 0,5÷0,6 ат. % Мо в виде преципитатов;

2. зёрна Мо-содержащей фазы размером 1÷3 мкм (точки 3÷6 на рисунке 4.16в), содержащие около 5 ат. % Ni и 3 ат. % Al;

3. псевдобинарную эвтектику NiAl-Мо (области 7, 8 на рисунке 4.16в), в которой NiAl близок к стехиометрическому составу, а Мо присутствует в заэвтектическом количестве около 13 ат. %;

4. субмикронные зёрна оксидных фаз на основе оксида алюминия (точки 11, 12 на рисунке 4.16в), которые формируются по краям зёрен NiAl и Мо.

Аналогично предыдущему эксперименту по одностороннему соединению Мо фольги с интерметаллидом NiAl поверхность Мо фольги осталась гладкой, кристаллизации Мо-содержащих фаз на её поверхности не происходит, кроме того между поверхностью Мо-фольги и эвтектикой NiAl-Мо присутствует микронный слой NiAl, отделяющий Мо-фольгу от эвтектических структур.

На расстоянии более 40 мкм от верхней поверхности Мо-фольги промежуточный слой имеет волнообразный характер (рисунок 4.16а), что, возможно, связано с конвективными потоками в расплаве Ni-Al, которые способствуют переносу растворённого Мо из области насыщения в область низкой концентрации, тем самым увеличивая ширину промежуточного слоя. В этой области Мо присутствует преимущественно в виде псевдобинарной эвтектики NiAl-Мо между дендритами NiAl и в виде отдельных зёрен Мо-содержащей фазы.

Оксидные фазы по границам зёрен и дендритов NiAl присутствуют по всему объёму образца, что может быть связано с проведением эксперимента на воздухе, а также наличием кислорода в составе исходных порошков.

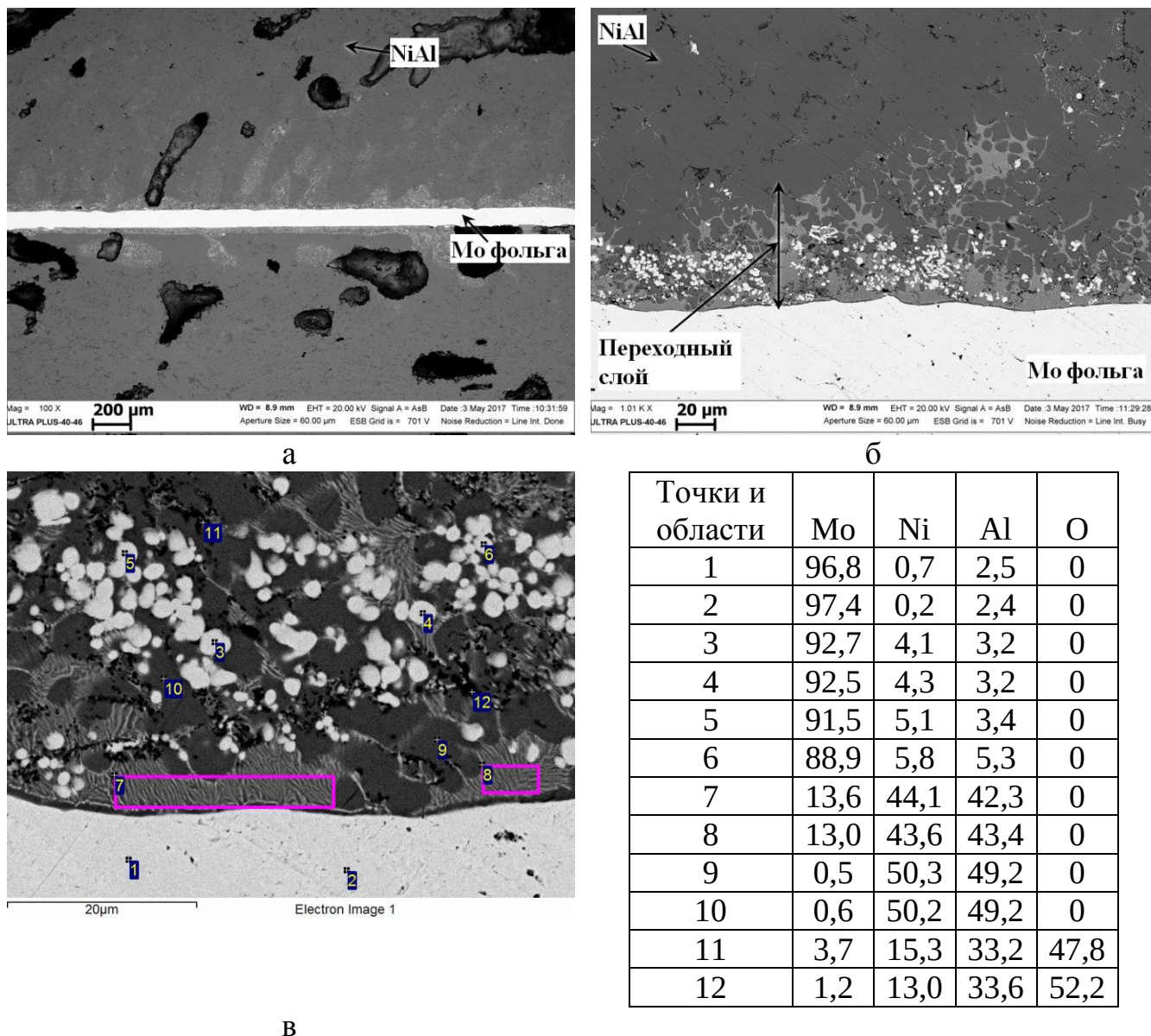


Рисунок 4.16 - SEM поперечного шлифа и результаты энерго-дисперсионного анализа для рисунка (в), ат. %.

4.5.1. Измерение микротвёрдости переходной зоны NiAl/Mo

Проведены измерения микротвёрдости в области переходной зоны. Полученные значения представлены на рисунок 4.17. Величина микротвёрдости переходной зоны Mo/NiAl показывает более высокие значения (2860 МПа), чем

микротвёрдость интерметаллида NiAl (2360 МПа) и Mo фольги (1830-1990 МПа), что указывает на упрочнение интерметаллида NiAl за счёт растворения в нём Mo, образования псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo и образованию наноразмерных преципитатов Mo-фазы в дендритах NiAl, зёрен Mo-содержащей фазы и оксидной фазы. Как правило, увеличение твёрдости коррелирует с увеличением предела прочности на сжатие.

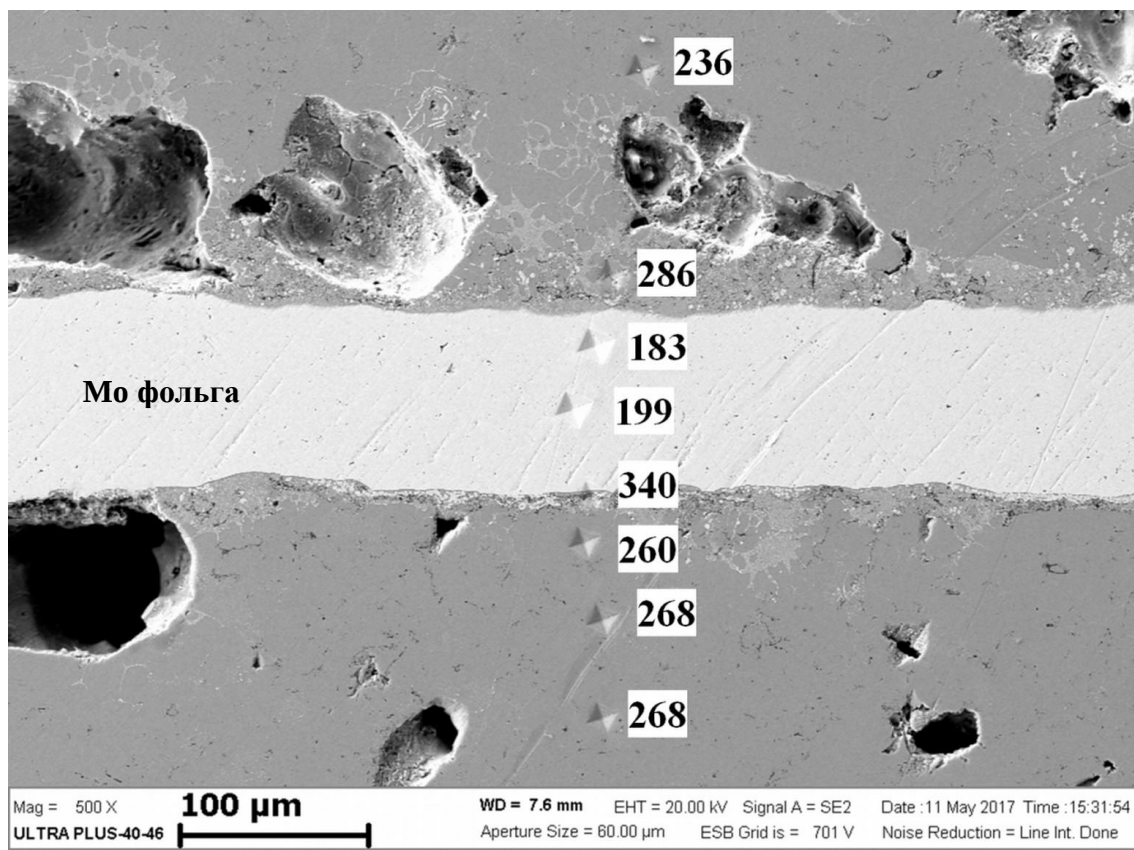
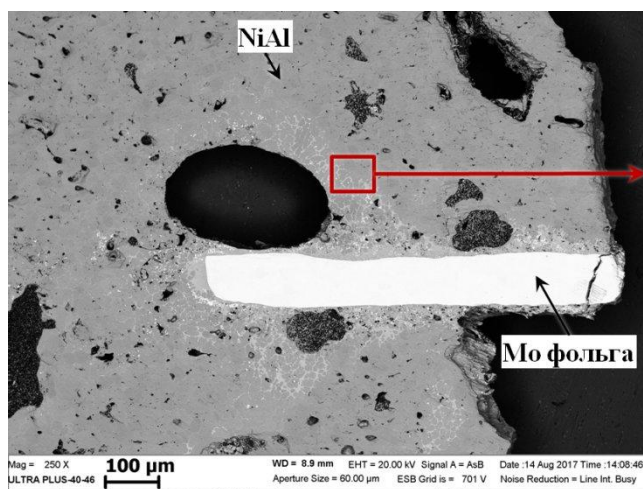


Рисунок 4.17 - Значения микротвёрдости в переходной зоне, H_V , кг/мм²,
P=50 г.

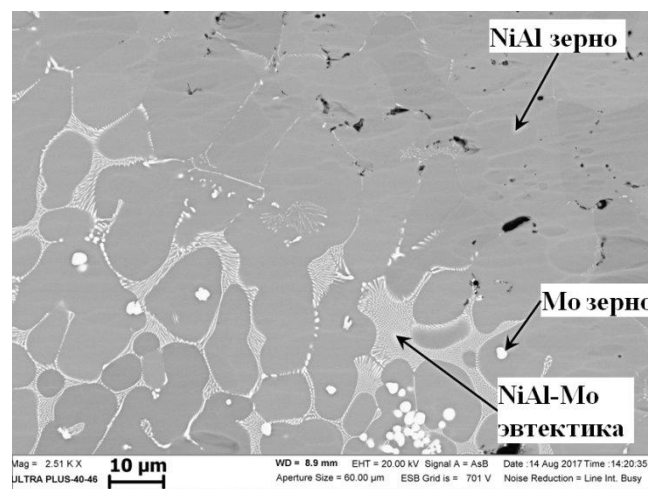
4.5.2. Исследование структурных элементов переходной зоны NiAl/Mo

Для исследования тонкой структуры переходной области методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) был изготовлен микрошлиф образца (рисунок 4.18а). При исследовании шлифа при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM) были выявлены те компоненты, что уже описаны выше в разделах 4.4 и 4.5: зёрна и дендриты NiAl, зёрна Mo-содержащей фазы и псевдобинарная эвтектика NiAl-Mo в межзёренном и междендритном

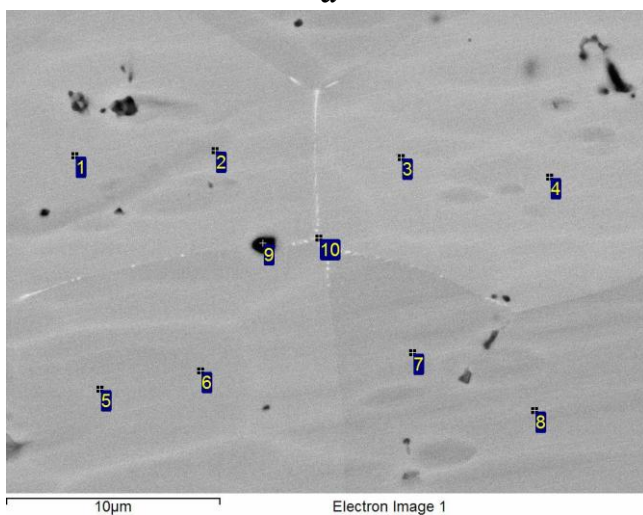
пространстве (рисунок 4.18б). В области, не относящейся к переходной, т. е. там, где отсутствует молибден в виде псевдобинарной эвтектики или преципитатов внутри зёрен и дендритов NiAl, обнаружено присутствие молибдена по границам зёрен NiAl и на тройных стыках (рисунок 4.18в). Это может свидетельствовать о диффузии Mo в NiAl по зернограничному механизму. Выделений преципитатов Mo внутри зёрен и дендритов NiAl, образующих соответствующие границы и тройные стыки, не обнаружено.



а



б



в

Точки	Mo	Ni	Al	C
1	0	50,7	49,3	0
2	0	53,2	46,8	0
3	0	50,6	49,4	0
4	0	51,1	48,9	0
5	0	52,2	47,8	0
6	0	50,3	49,7	0
7	0	51,2	48,8	0
8	0	51,5	48,5	0
9	0	11,5	3,3	85,2
10	1,4	50,4	48,2	0

Рисунок 4.18 - Микроструктура шлифа (а-в) для последующего исследования на ТЕМ и результат энерго-дисперсионного анализа для рисунка (в), ат. %.

При исследовании переходной зоны NiAl/Mo, содержащей ячейки стержневидной эвтектики (рисунки 4.18а и 4.18б), на просвечивающем

электронном микроскопе (ТЕМ) были обнаружены волокнообразные формирования на основе Мо, находящиеся в матрице NiAl и расположенные как вдоль поверхности шлифа (область 1 на рисунке 4.19а), так и поперёк поверхности шлифа (область 3 на рисунке 4.19б и рисунок 4.19в). Толщина Мо-волокон составляет около 100 нм. Энерго-дисперсионный микроанализ показал наличие до 1 ат. % молибдена в матрице NiAl (область 2 на рисунке 4.19а и область 5 на рисунке 4.19б), что свидетельствует о наличии растворённого Мо и интерметаллиде NiAl.

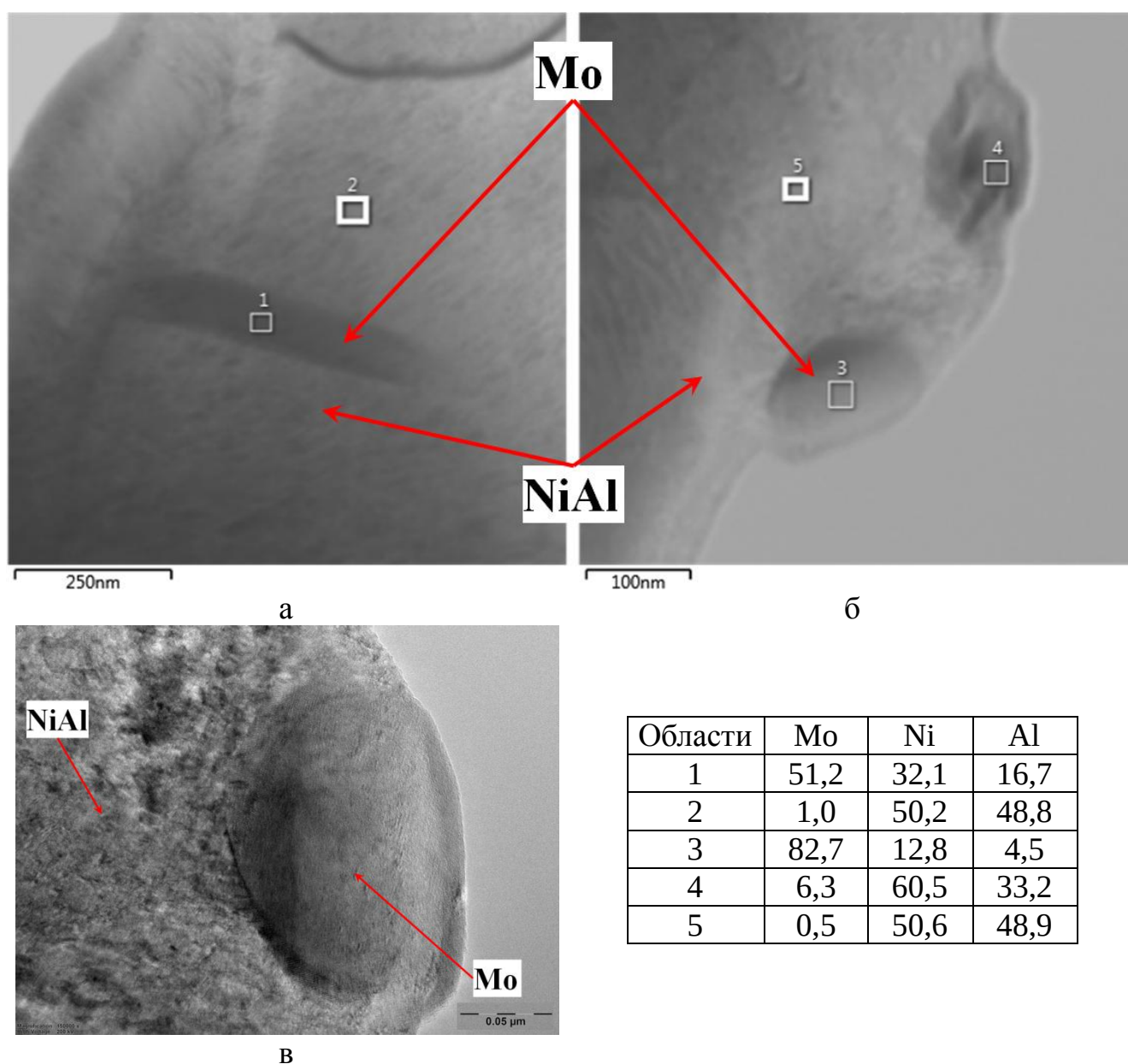


Рисунок 4.19 - ТЕМ фотографии Мо волокон в NiAl матрице (а-в) и результаты энерго-дисперсионного анализа для рисунков (а) и (б), ат. %.

Mo и NiAl имеют кубическую решётку с параметрами 3,147 Å и 2,887 Å соответственно, т. е. соотношение параметров кристаллических решёток Mo и NiAl составляет около 1,09 [184], что указывает на вероятную некогерентность или полуккогерентность интерфейса между NiAl-матрицей и Mo-волокнами [185]. Однако, при исследовании на ТЕМ (рисунок 4.20) было обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo волокна и NiAl матрицы. Это может быть связано с тем, что Mo волокно и NiAl матрица не являются чистыми, что вносит искажение в их кристаллические решетки, способствуя их сопряжению. Согласно проведённому энерго-дисперсионному анализу (рисунок 4.19б) в составе Mo-волокна присутствует 12,8 ат. % Ni и 4,5 ат. % Al, а в NiAl матрице, которая имеет отклонение от стехиометрии в сторону большего содержания Ni, присутствует до 1 ат. % Mo. В работе [185] при исследовании эвтектических сплавов системы NiAl-Mo в составе Mo-волокон обнаружено 4 ат. % Ni и 10 ат. % Al. Согласно [186], атомные радиусы Mo, Ni и Al равны 1,45, 1,35 и 1,25 Å соответственно. Замещение части атомов Mo на атомы Ni и Al приводит к уменьшению параметров кристаллической решётки Mo. Согласно [57] молибденовые волокна, находящиеся внутри NiAl матрицы, имеют меньший параметр кристаллической решётки, чем Mo-волокна, вытравленные из NiAl матрицы, т. е. кристаллическая решетка Mo находится под воздействием напряжений сжатия внутри матрицы NiAl. Наличие растворённых Ni и Al в Mo-волокне, а так же тот факт, что волокно сжато матрицей NiAl, возможно и приводит к уменьшению параметров кристаллической решётки Mo в волокнах.

В работе [187] показано увеличение параметра кристаллической решётки сплавов на основе NiAl при введении Mo до 6 ат. %, что, однако, не устраняет появления дислокации на границе Mo-волокна и NiAl-матрицы вследствие несоответствия кристаллических решёток. Увеличение параметра кристаллической решётки происходит вследствие того, что атомы Mo не замещают позиции Ni и Al, а занимают промежуточные положения между атомами Ni и Al в решётке интерметаллида [9].

Таким образом, можно предположить, что изменение параметров

кристаллических решёток Мо-волокна и NiAl-матрицы вследствие образования твёрдых растворов может приводить к наблюдаемому на рисунке 4.20 равенству параметров кристаллических решёток волокна и матрицы. Согласно [188] эпитаксиальное сопряжение (ориентированное нарастание) разных кристаллических решёток возможно при различии параметров решёток до $10\div 12\%$, однако, такое утверждение было сделано на основе изучения роста осаждаемых плёнок. Следует отметить, что на рисунке 4.20 наблюдается нелинейное искажение кристаллической структуры в области NiAl матрицы на границе с волокном, что возможно свидетельствует о наличии механических напряжений в решётке.

Согласно фазовым диаграммам [111, 160] в Мо растворяется незначительное количество Ni (около 0,1 ат. %), однако же, в нашем исследовании и в работе [185] обнаружено значительно большее количество Ni в Мо-волокне.

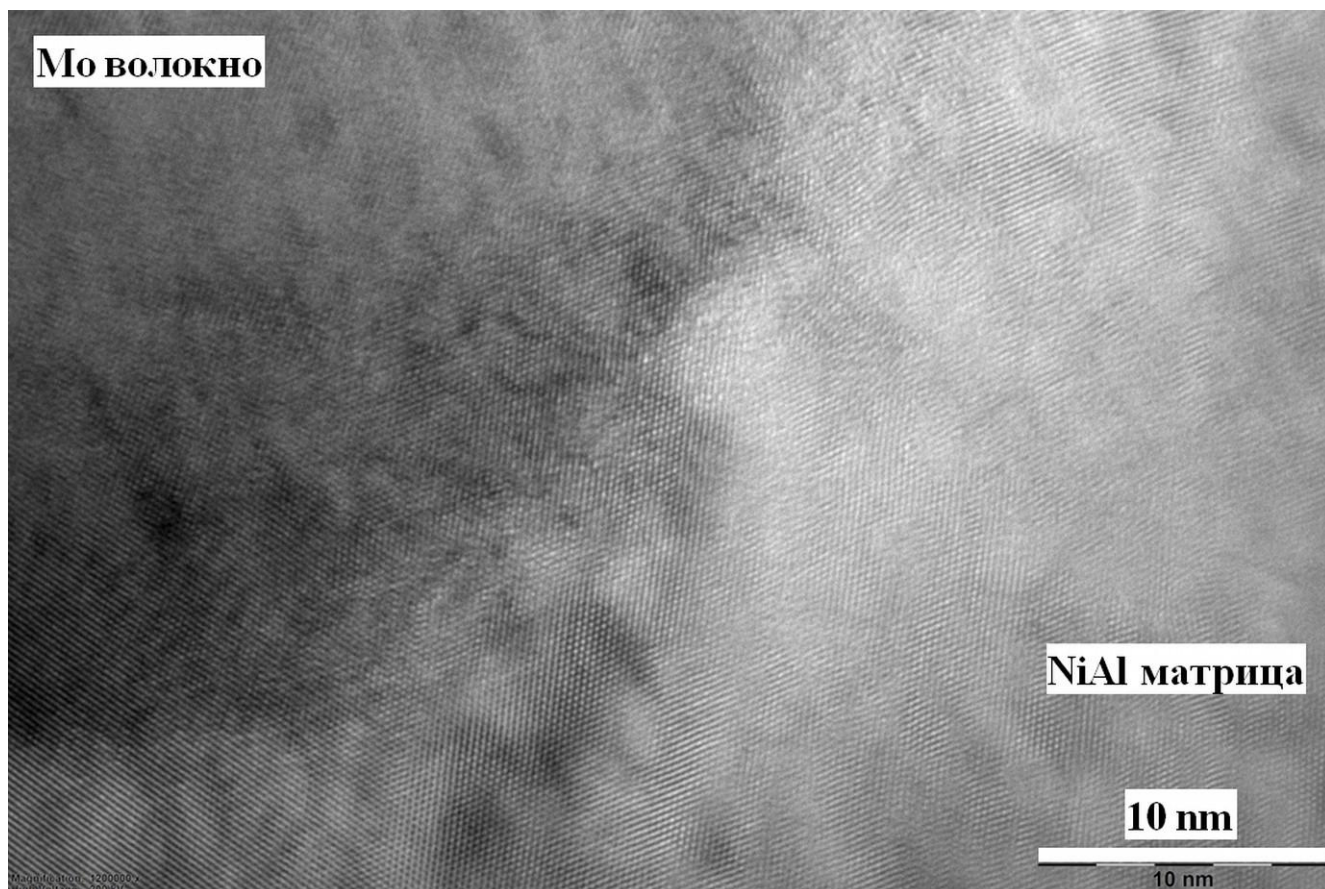


Рисунок 4.20 - ТЕМ фотография сопряжения кристаллических решеток Мо волокна и NiAl матрицы.

4.5.3. Исследование поверхности излома переходной зоны NiAl/Mo

Исследование поверхности излома образцов, полученных в п. 4.5 показало, что в переходной области NiAl/Mo наблюдается разрушение ячеек псевдобинарной эвтектики (рисунок 4.21). Отчётливо виден характерный для хрупкого излома рельеф NiAl-матрицы и следы пластической деформации Мо-волокон толщиной около 100 нм. Молибденовые волокна вытягиваются при деформации, при этом их толщина в области разрушения уменьшается на порядок (рисунок 4.21г), что указывает на упрочняющее действие присутствующих в объёме интерметаллидной матрицы молибденовых структурных составляющих.

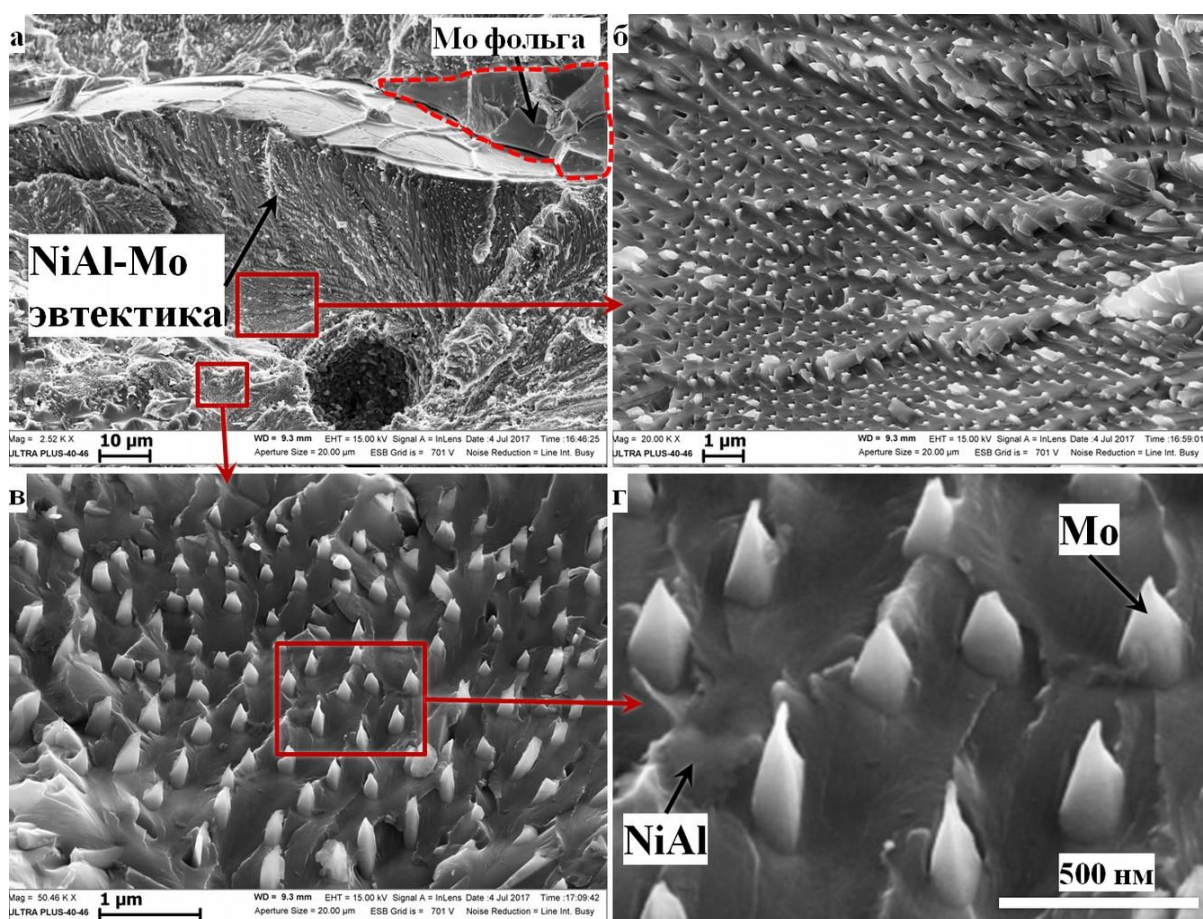


Рисунок 4.21 - Микроструктура излома переходной зоны между Мо фольгой и интерметаллидом NiAl.

4.5.4. Химическое травление переходной зоны Mo/NiAl

Для исследования тонкой структуры переходной зоны Mo/NiAl в синтезированных образцах (п. 4.4 и 4.5) проводили химическое травление по

методике, описанной в п. 2.4.1. В результате избирательного химического травления из образцов была удалена интерметаллидная NiAl-матрица, при этом остались не затронутыми компоненты на основе Мо (фольга, эвтектические волокна и зёрна). Было обнаружено, что на поверхности Мо-фольги присутствуют разветвлённые пучки Мо нитей (рисунки 4.22а и 4.22б). Длина пучка составляет около 50 мкм, а толщина отдельной Мо-нити составляет примерно $100 \div 300$ нм. При этом пучки Мо-нитей расположены преимущественно перпендикулярно Мо-подложке. Мо-нити (волокна) в виде разветвлённых пучков образуются в результате ячеистой кристаллизации псевдобинарной стержневидной эвтектики NiAl–Мо. Также обнаружены округлые зёрна Мо (рисунки 4.22в и 4.22г) размером около 2 мкм, в которые «врастают» эвтектические волокна. Можно сделать предположение, что такие морфологические особенности Мо волокон способствуют упрочнению интерметаллидной матрицы.

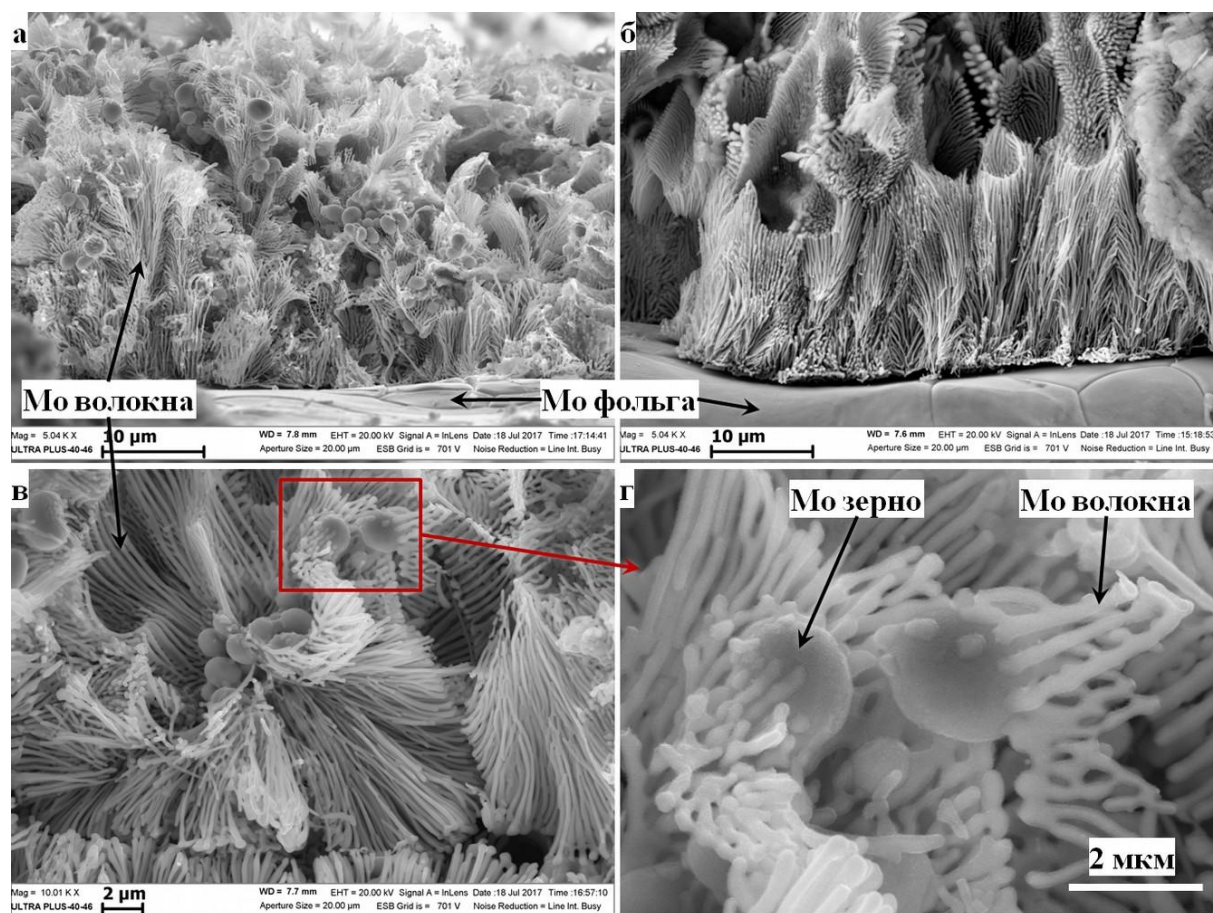


Рисунок 4.22 - Микроструктура переходной зоны Mo/NiAl после химического травления.

Выводы по Главе 4

1. Показана возможность нанесения покрытия из реакционной порошковой смеси (Ni+Al) на поверхность Мо подложки с помощью метода механической активации (МА).

2. Показана возможность соединения Мо подложки с интерметаллидом NiAl методом СВС без плавления подложки. Обнаружено, что между подложкой и наплавкой образуется промежуточный слой, основным компонентом которого является ячеистая стержневидная псевдобинарная эвтектика NiAl–Мо, состоящая из разветвлённых нитей Мо толщиной около 100 нм и матрицы NiAl.

3. Установлено, что величина микротвёрдости переходной зоны Мо/NiAl показывает более высокие значения (2860 МПа), чем микротвёрдость интерметаллида NiAl (2360 МПа) и Мо фольги (1830-1990 МПа), что указывает на упрочнение интерметаллида NiAl за счёт растворения в нём Мо, образования псевдобинарной эвтектики NiAl–Мо и образованию наноразмерных преципитатов Мо-фазы в дендритах NiAl. При механическом разрушении образца Мо-нити в эвтектических ячейках подвергаются заметной пластической деформации.

4. Обнаружено сопряжение кристаллических решёток Мо-нити и NiAl-матрицы в псевдобинарной эвтектике NiAl–Мо при ТЕМ исследовании участка переходной зоны между Мо подложкой и NiAl наплавкой.

5. Выделены структурные составляющие на основе Мо в виде разветвлённых пучков нитей толщиной отдельной нити около 100 нм и длиной до 300 мкм с применением метода селективного химического травления в смеси HCl+H₂O₂ образцов содержащих псевдобинарную эвтектику NiAl–Мо в переходной зоне между Мо подложкой и NiAl наплавкой.

ГЛАВА 5. Взаимодействие интерметаллидов на основе Ni-Al с Ta в процессе СВС

Тантал (Ta) и сплавы на его основе широко применяются в металлургической и химической промышленности, ядерной энергетике и медицине. Актуальными задачами являются получение интерметаллидов тантала, сварка тантала с различными металлами с целью получения жаропрочных покрытий, сплавов и биметаллов. Тантал на воздухе окисляется уже при 280°C и для защиты от окисления на детали и изделия из тантала и его сплавов наносят алюминидные ($TaAl_3$) и силицидные ($TaSi_2 + SiO_2$) покрытия [189]. Интерметаллиды на основе Ni-Al обладают высокой сопротивляемостью к окислению, а так же высокими прочностными характеристиками. Таким образом, представляет большой практический и фундаментальный интерес исследование особенностей соединения Ta подложки с наплавкой из Ni-Al.

5.1. Нанесение покрытия из Ni-Al на Ta подложку методом механической активации

Для нанесения покрытий из Ni-Al на поверхность Ta методом механической активации (МА) использовали танталовые подложки (Alfa Aesar) в виде цилиндров (рисунок 5.1a) и порошки Ni (Alfa Aesar) и Al (Alfa Aesar). Порошки Ni и Al смешивали в соотношении (Ni+Al)–50×50 масс. %. МА обработку проводили по методике, описанной в п. 2.3.1. В результате МА обработки на поверхности Ta цилиндров сформировалось неравномерное покрытие из механоактивированной смеси порошков Ni+Al. Внешний вид исходного Ta цилиндра и после МА показан на рисунке 5.1. После механической активации масса Ta цилиндров уменьшилась в среднем на 5 %, но размеры увеличились, причём среднее увеличение размера на боковой стенке цилиндров составляет 25 мкм, а на торцевой 163 мкм. Рентгенофазовый анализ обработанных образцов показал, что покрытие на поверхности подложек содержит только исходные металлы, интерметаллидов после МА не обнаружено (рисунок 5.2).

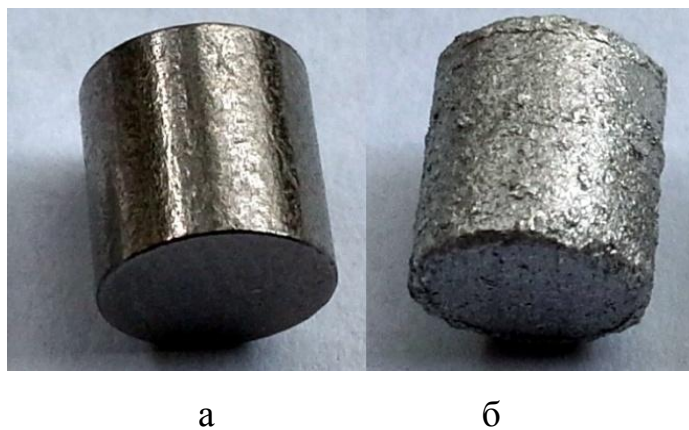


Рисунок 5.1 - Внешний вид образцов, (а) – исходный Ta цилиндр, (б) – после механоактивации.

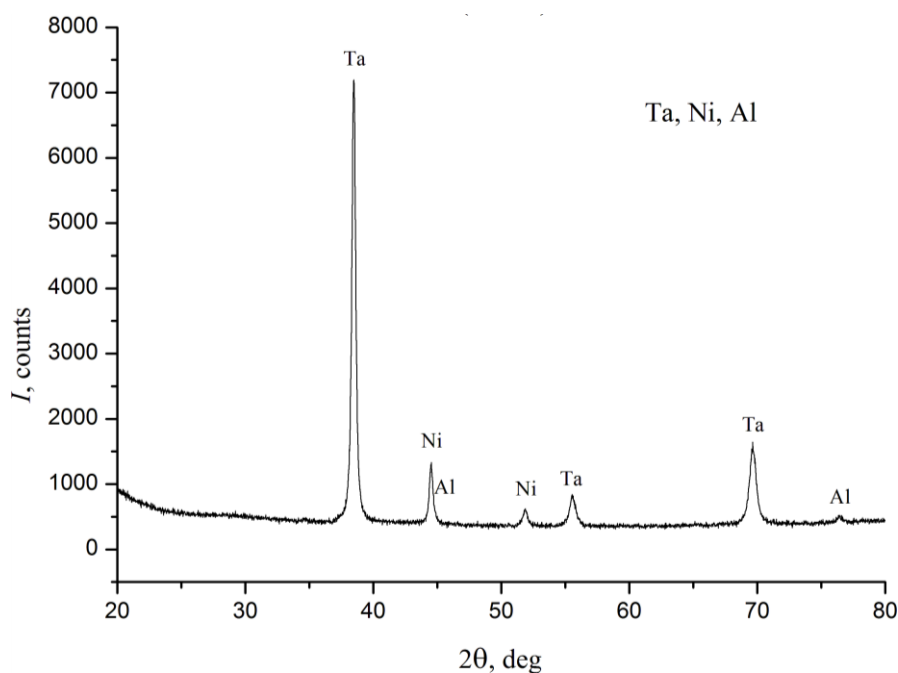
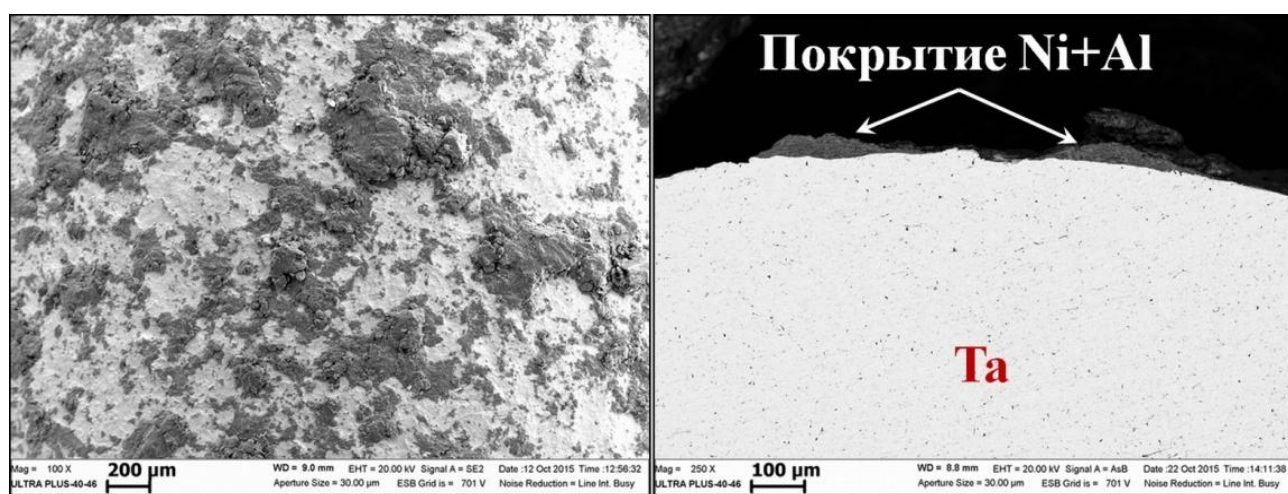


Рисунок 5.2 - Рентгенограмма с поверхности цилиндрического образца после механической активации.

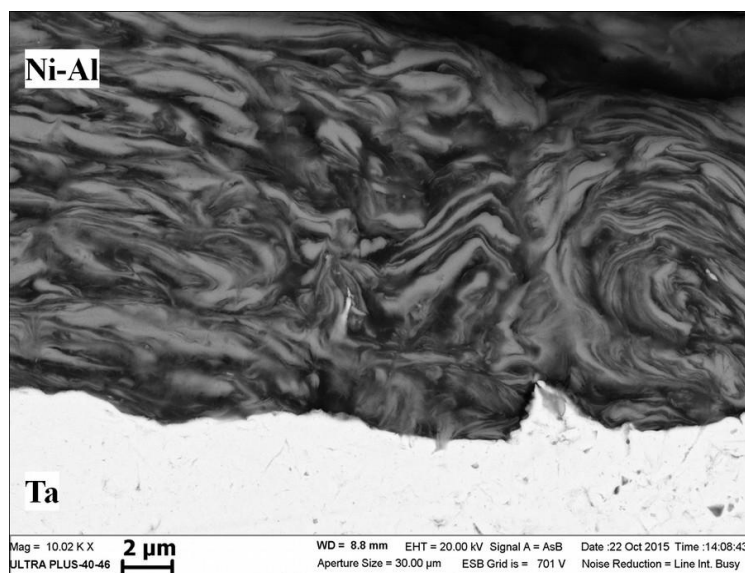
Микроструктурные исследования поверхности механообработанных Ta цилиндров показали (рисунок 5.3а), что покрытие занимает меньшую площадь, чем в случае Mo цилиндров (подложек) (см. п. 4.1), что вероятно связано с меньшей адгезией тантала к Ni и Al, чем молибдена. В покрытии присутствует лишь незначительное количество материала подложки в виде отдельных включений (рисунок 5.3б), в отличие от экспериментов с Mo подложкой (п. 4.1). Поверхность Ta подложки в областях без покрытия сильно деформирована. Потеря массы в результате МА свидетельствует о том, что в процессе обработки

происходит износ подложек и удаление поверхностных слоёв вместе с нанесённым покрытием. Таким образом, в процессе МА обработки с Ta подложки удаляется оксидный слой, незначительно увеличивается площадь поверхности и происходит наклёп некоторого количества смеси (Ni+Al). Покрытие имеет характерную для механоактивированных порошков слоистую структуру (рисунок 5.3в) [178]. Энерго-дисперсионный микроанализ показал наличие до 8 ат. % кислорода в отдельных локальных областях покрытия, что указывает на частичное окисление порошковой смеси во время механической активации.



а

б



в

Рисунок 5.3 - Микроструктура поверхности образца после МА (а), поперечного шлифа покрытия на Ta подложке после МА (б, в).

5.2. Нанесение покрытия из NiAl на Ta подложку, подвергнутую МА-обработке

Цилиндрические подложки из Ta с нанесённым МА-покрытием из смеси порошков Ni и Al, полученные в п. 5.1, запрессовывали в реакционную смесь порошков Ni и Al (50/50 масс.) в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой 10 мм при давлении прессования 3 тонны. Полученные прессованные заготовки поджимали сверху пуансоном массой 4,5 кг. СВС реакцию инициировали при помощи графитовой ленты на воздухе по методике, описанной в п. 2.3.5. Внешний вид прореагировавшего образца показан на рисунке 5.4а.

Для проведения микроструктурных исследований переходной зоны между Ta-подложкой и (Ni-Al)-наплавкой изготавливали поперечный шлиф образца (рисунок 5.4б). Как видно из рисунка 5.4б наиболее полный контакт танталовой подложки с интерметаллидным покрытием имеет место на торцевой поверхности цилиндра благодаря давлению пуансона. На боковой поверхности Ta цилиндра контакт с покрытием неплотный, вероятно вследствие значительной разницы в коэффициентах температурного расширения и усадки при охлаждении, а так же примесного газовыделения в процессе СВС, что препятствует формированию плотного контакта между расплавом и подложкой.

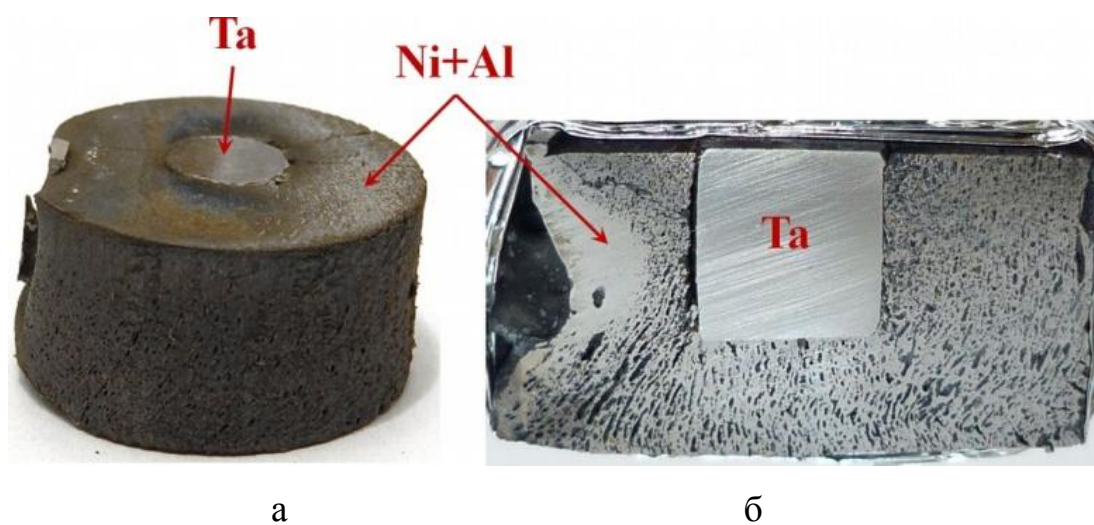


Рисунок 5.4 - Фотографии образца после СВС: (а) – внешний вид; (б) – поперечное сечение.

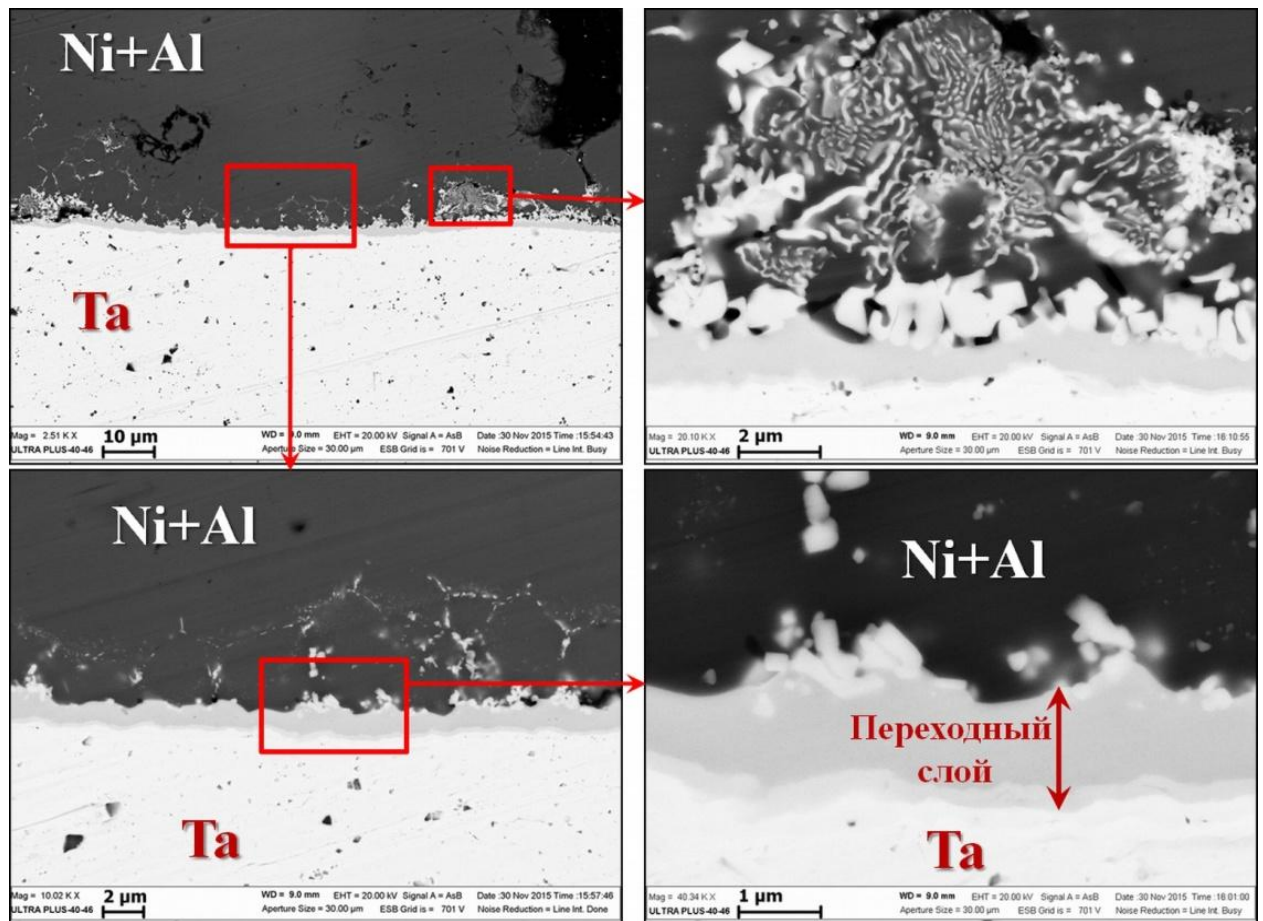


Рисунок 5.5 - Микроструктура переходного слоя между Ta подложкой и интерметаллидным покрытием из NiAl на торцевой стороне цилиндра.

Исследование микроструктуры поперечных шлифов полученных образцов показало, что между Ta подложкой и наплавкой из NiAl существует плотный контакт со стороны торцевой поверхности цилиндрической подложки (рисунок 5.5), на боковой поверхности цилиндрической подложки контакта с наплавкой почти нет. На краю торцевой поверхности, т. е. в месте сопряжения торцевой и боковой поверхностей, присутствует контакт подложки и наплавки (рисунок 5.6). Можно видеть, что при наличии контакта между интерметаллидом NiAl и Ta подложкой происходит формирование многослойной переходной зоны толщиной от 2 до 50 мкм, в которой можно выделить общие характерные компоненты в структуре переходных зон на разных участках:

1. Прилегающий к Ta подложке непрерывный слой толщиной около 0,5 мкм (точка 2 на рисунке 5.7, точки 3, 4 на рисунке 5.8). В соответствии с результатами

энерго-дисперсионного анализа, можно предположить, что состав этого слоя соответствует фазе $Ta_5Ni_2Al_3$, имеющей большое содержание Ta (около 50 ат. %).

2. Следующий слой имеет толщину от одного до нескольких десятков микрон и состоит из фазы Лавеса $TaNiAl$ (точки 3, 6 на рисунке 5.7 и точки 5, 6 на рисунке 5.8) и пластинчатой псевдобинарной эвтектики $NiAl$ - $TaNiAl$.

В процессе СВС образуется расплав $Ni+Al$, в котором растворяются поверхностные слои Ta подложки за счёт активной диффузии в жидкую фазу. При остывании сгоревшего образца в приповерхностном слое происходит кристаллизация интерметаллида $NiAl$ и тройных фаз. Одновременно с кристаллизацией продолжается диффузионный перенос Ta в переходный слой интерметаллидной наплавки. Можно предположить, что первый слой в переходной области, который вероятно представляет собой фазу $Ta_5Ni_2Al_3$, образуется как результат взаимодействия Ta и фазы Лавеса $TaNiAl$.

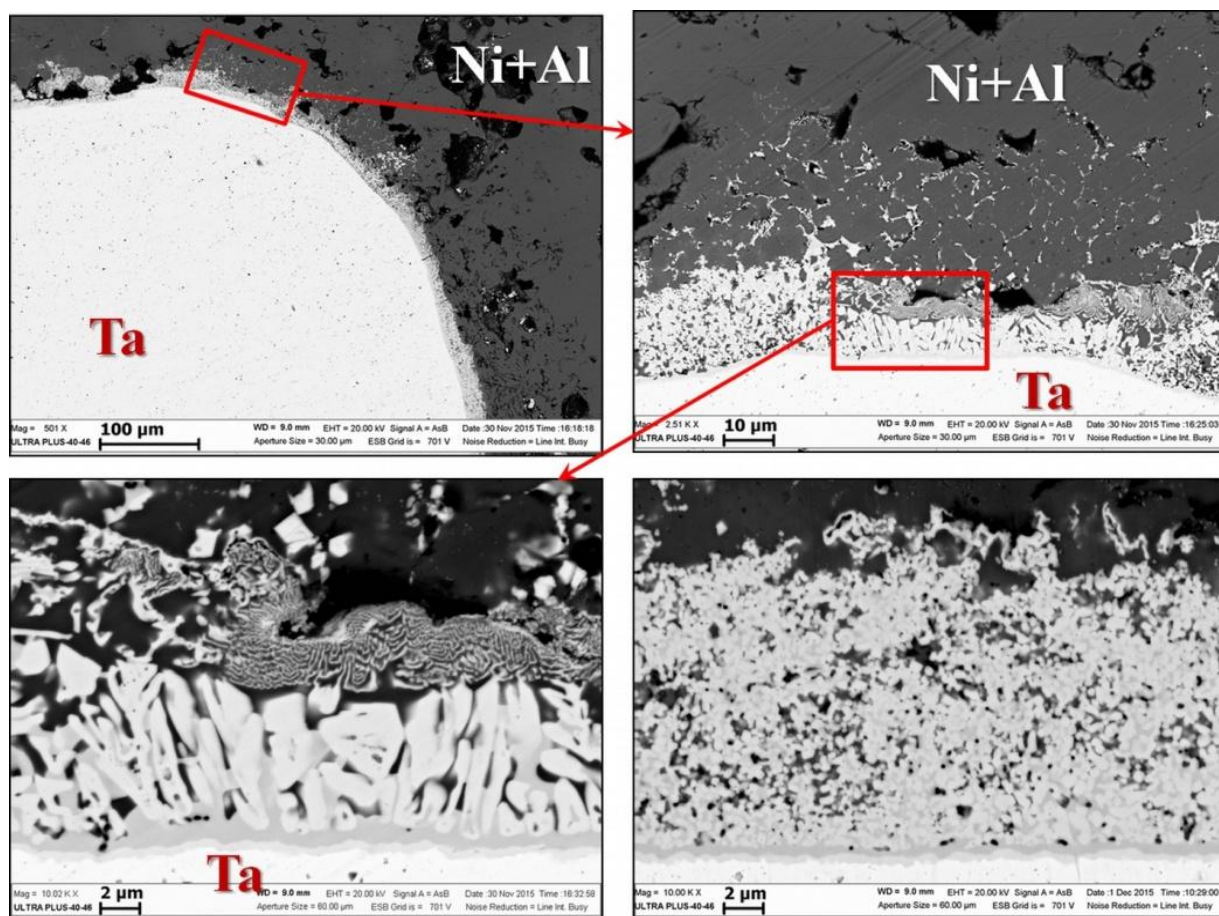
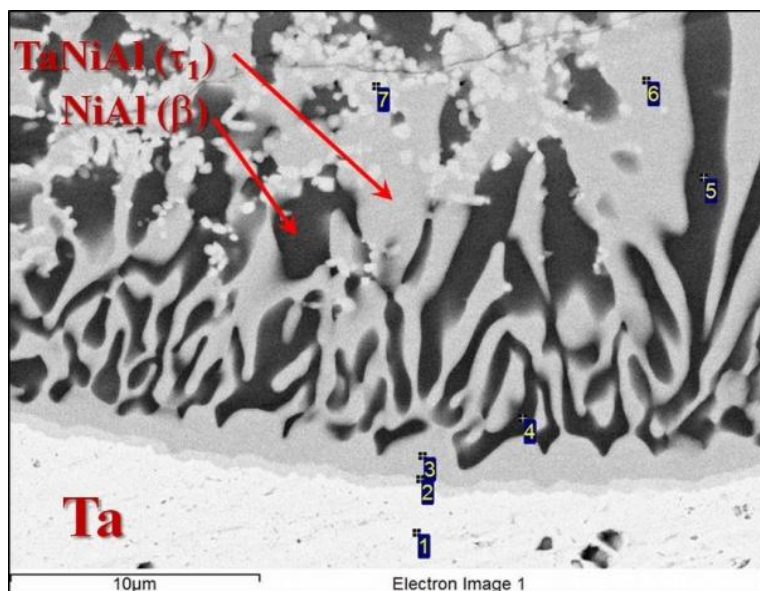
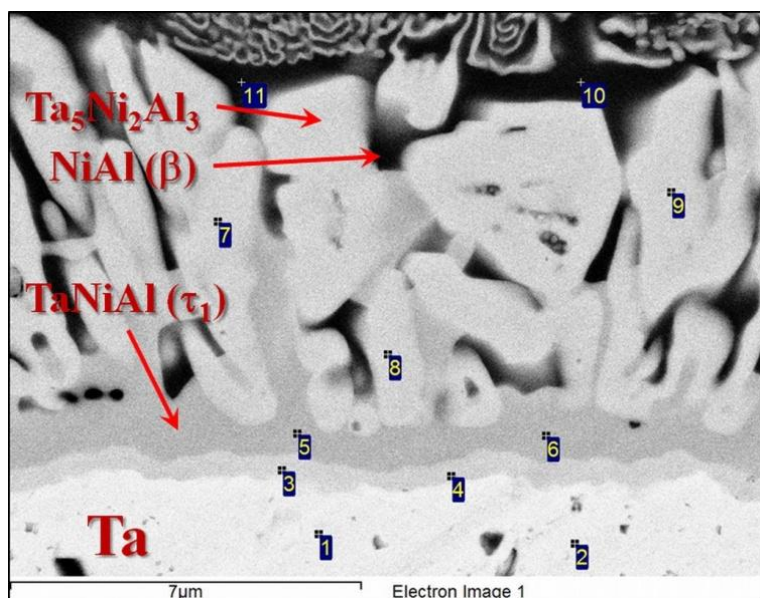


Рисунок 5.6 - Микроструктура переходного слоя между Ta подложкой и интерметаллидом на основе NiAl.



Точки	Ta	Ni	Al
1	100,0	-	-
2	46,5	27,9	25,6
3	34,6	33,0	32,4
4	5,9	49,0	45,1
5	3,7	49,1	47,2
6	36,1	37,6	26,3
7	44,7	33,1	22,2

Рисунок 5.7 - Энерго-дисперсионный анализ переходной зоны Ta/NiAl, ат. %.



Точки	Ta	Ni	Al
1	100,0	-	-
2	100,0	-	-
3	57,5	21,0	21,5
4	56,2	22,2	21,6
5	38,2	28,2	33,6
6	37,7	28,2	34,1
7	48,9	23,2	27,9
8	49,4	19,0	31,6
9	49,4	21,4	29,2
10	5,5	48,1	46,4
11	7,4	46,4	46,2

Рисунок 5.8 - Энерго-дисперсионный анализ переходной зоны Ta/NiAl, ат. %.

5.3. Взаимодействие NiAl с Ta подложкой в виде фольги

Образец цилиндрической формы, прессованный из эквимольной смеси порошков (Ni+Al), диаметром 20 мм и высотой 10 мм, устанавливали на танталовую фольгу (подложку) толщиной 120 мкм. СВС-эксперименты проводили на воздухе по методике, описанной в п. 2.3.5. В результате СВС-реакции между Ni и Al произошло образование интерметаллида NiAl и его соединение (сварка) с танталовой подложкой. Для проведения микроструктурных исследований изготавливали поперечные шлифы полученных образцов.

На рисунке 5.9 представлены микрофотографии поперечного шлифа переходной области между Ta фольгой и интерметаллидом NiAl. Переходный слой, сформировавшийся в результате взаимодействия расплава Ni-Al, образующегося в процессе СВС-реакции, с танталовой подложкой, имеет однородную структуру по всей зоне контакта подложки и наплавки. Толщина переходной области составляет 100÷200 мкм.

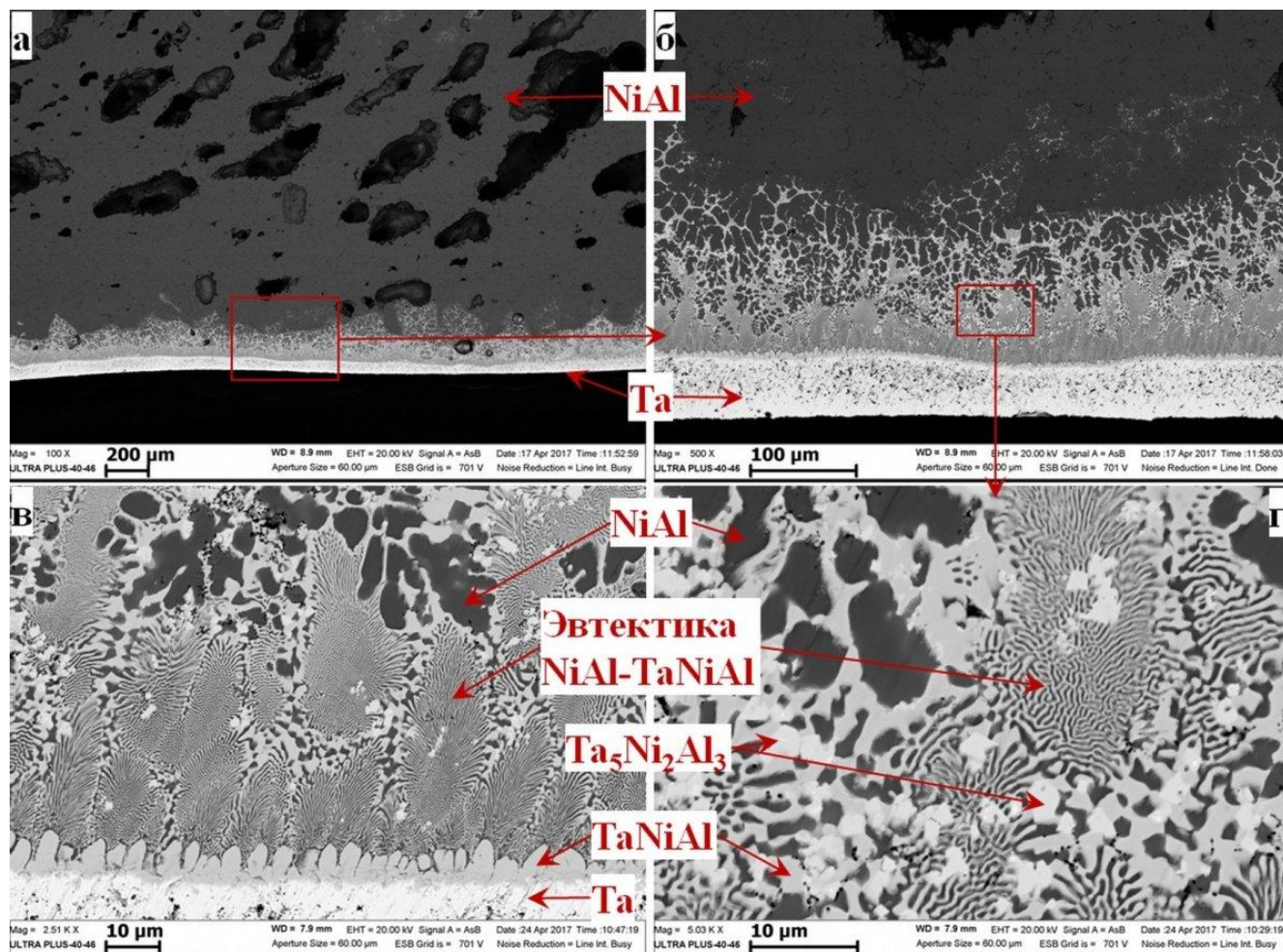


Рисунок 5.9 - Микроструктура переходной зоны между Ta фольгой и наплавкой на основе NiAl.

Переходную зону можно разделить на два структурно различающихся слоя (см. рисунки 5.9 и 5.10):

1. Прилегающего к Ta фольге слоя, состоящего из вытянутых зёрен на основе фазы Лавеса $TaNiAl$ размером около 10 мкм (рисунок 5.9в, точки 8÷11 на рисунке 5.10).

2. Слой, состоящего преимущественно из ячеек пластинчатой псевдобинарной эвтектики $NiAl-TaNiAl$ (рисунок 5.9г, области 6 и 7 на рисунке 5.10) и дендритов твёрдого раствора на основе $NiAl$ (точки 1 и 2 на рисунке 5.10), а так же зёрен фазы, состав которой близок к фазе $Ta_5Ni_2Al_3$ (рисунок 5.9г, точка 3 на рисунке 5.10).

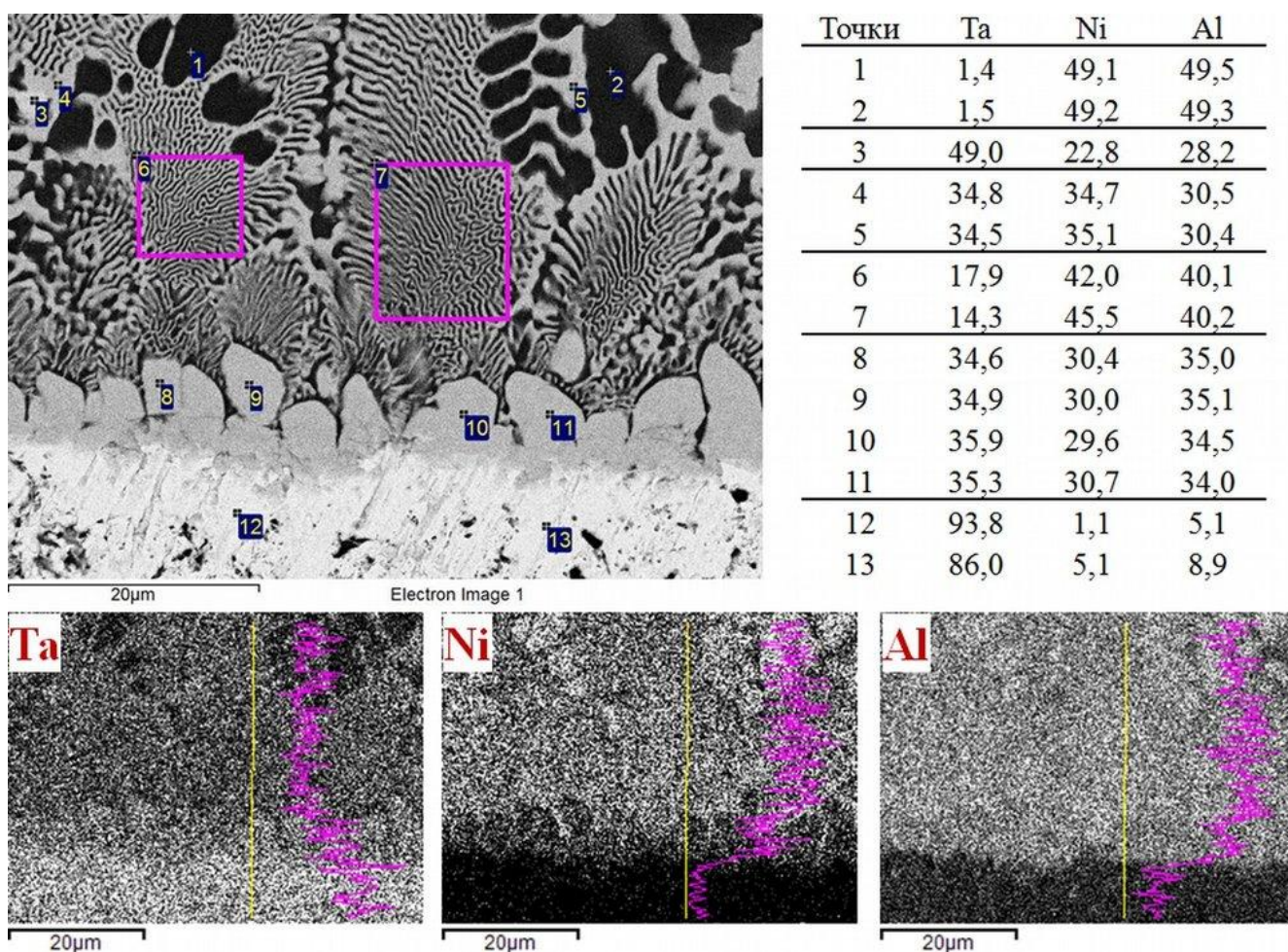


Рисунок 5.10 - Энерго-дисперсионный анализ переходной зоны между Ta фольгой и наплавкой на основе $NiAl$, ат. %.

На рисунке 5.11 представлено распределение элементов в переходной зоне. Можно видеть, что в результате взаимодействия с $Ni-Al$ расплавом танталовая фольга уменьшилась по толщине от 120 мкм до, примерно, 30 мкм. Ширина

переходной зоны, содержащей три элемента Ni, Al, Ta, составляет около 190 мкм. При этом наблюдается чёткая граница предельной диффузии тантала в расплав (Ni-Al).

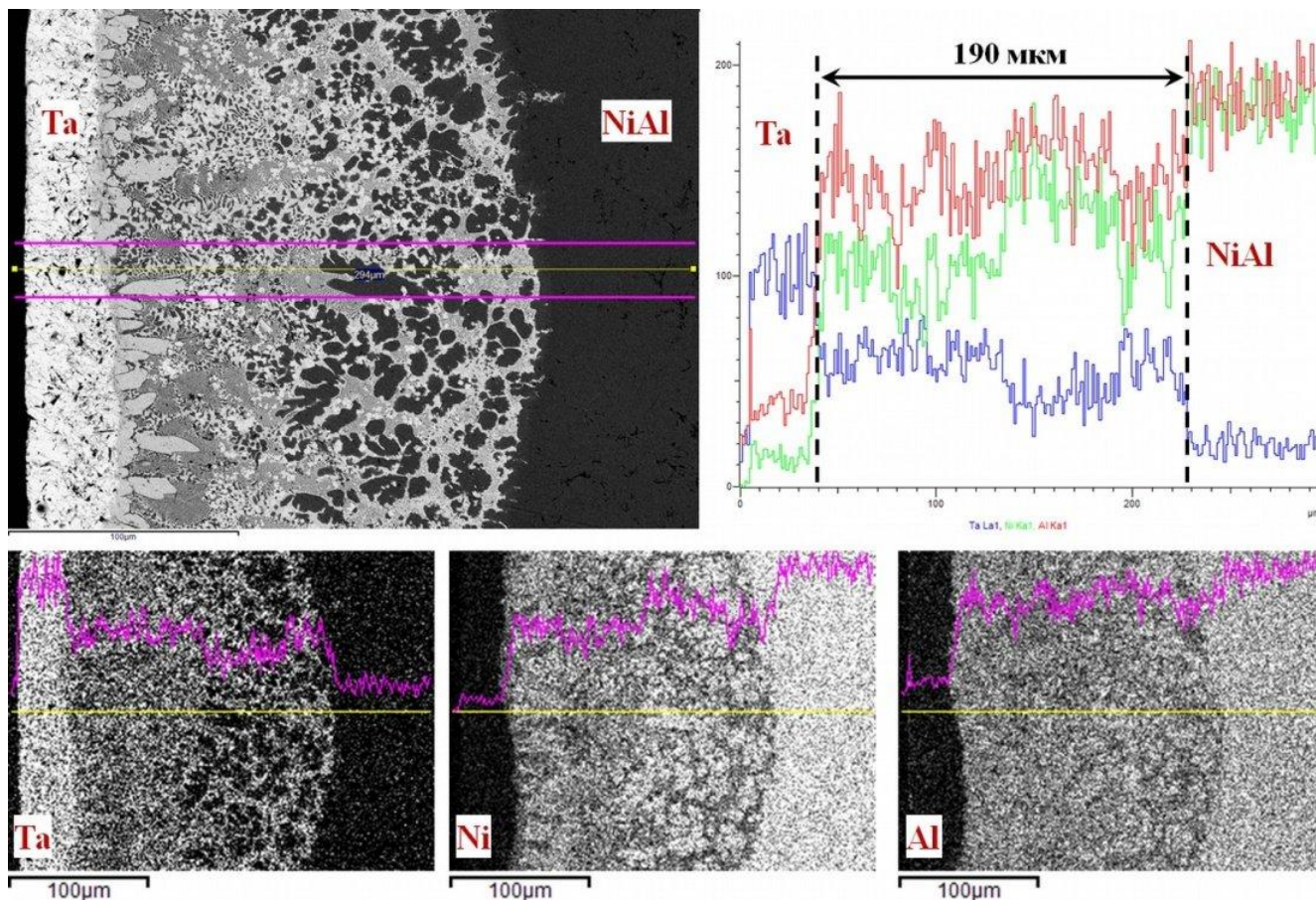


Рисунок 5.11 - Распределение элементов в переходной области Ta/NiAl и глубина диффузионного проникновения Ta в расплав NiAl.

Измерение микротвёрдости (рисунок 5.12) в зоне перехода из танталовой фольги в наплавленный интерметаллидный слой демонстрирует повышенные значения в слое, содержащем эвтектические ячейки на основе NiAl-TaNiAl (4850÷5570 МПа) по сравнению с интерметаллидом NiAl (до 3060 МПа). Данный результат свидетельствует о заметном влиянии Ta на увеличение прочностных свойств синтезированного материала вследствие образования тройных соединений различного состава и псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl.

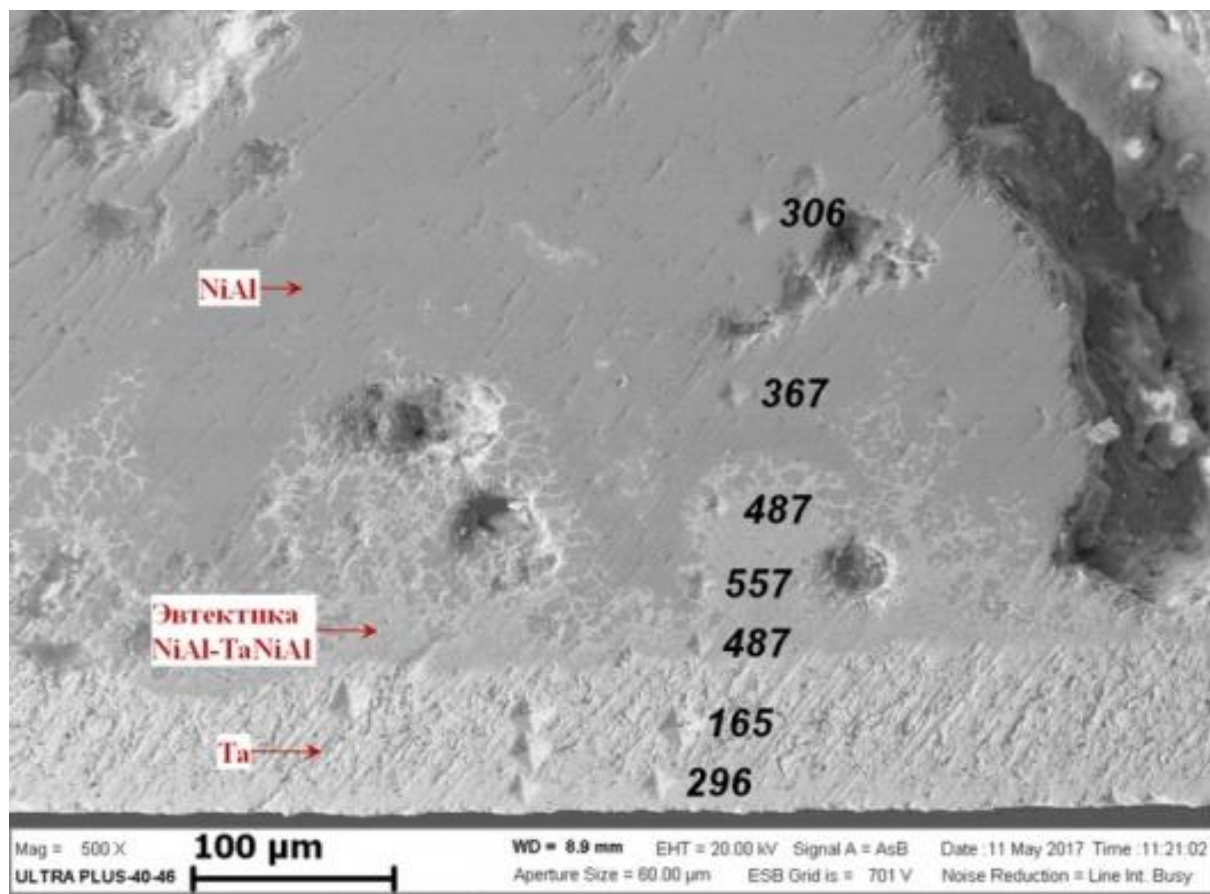


Рисунок 5.12 - Микротвёрдость H_{μ} переходной зоны Ta/NiAl, $P=50\text{г, кг/мм}^2$.

5.4. Двустороннее взаимодействие NiAl с Ta подложкой в виде фольги

Для двустороннего соединения танталовой фольги (подложки) с интерметаллидой наплавкой NiAl, Ta-фольгу толщиной 120 мкм помещали между двумя цилиндрическими реакционными образцами диаметром 20 мм, высотой 10 мм, прессованными из эквимольной порошковой смеси (Ni+Al). Эксперименты проводили по методике, описанной в п. 2.3.5 на воздухе. Оба реакционных образца поджигали одновременно графитовой лентой. В результате СВС-реакции происходило соединение (сварка) двух цилиндрических образцов между собой и с танталовой фольгой. Для исследования микроструктуры области соединения интерметаллидов NiAl с танталом изготавливали поперечные шлифы полученных образцов.

На рисунке 5.13 представлены микрофотографии шлифа образца, содержащего двухстороннее соединение танталовой фольги с интерметаллидом NiAl. Структура переходной зоны принципиально не отличается от образца с

односторонним соединением, описанным в п. 5.3, однако в некоторых местах наблюдается полное растворение танталовой фольги с образованием интерметаллидов. На однородных участках с двухсторонним соединением интерметаллида с танталовой фольгой (рисунок 5.13г) переходная область представляет собой многослойную структуру:

1. Непосредственно к танталовой фольге прилегает субмикронных слой толщиной около $0,2 \div 1,0$ мкм, присутствующий по всей её протяжённости и с обеих сторон. По результатам энерго-дисперсионного микроанализа этот слой (точки 3÷6 на рисунке 5.14) может быть отнесён к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$ с нестехиометрическим соотношением Ni и Al.

2. Следующий слой состоит из зёрен интерметаллида $TaNiAl$ столбчатой формы, растущих нормально и под углом к подложке (точки 7÷9 на рисунке 5.14). Средний размер зёрен составляет около 10 мкм, наблюдаются также вытянутые зёрна длиной до 50 мкм.

3. Наиболее широкой частью переходной зоны является слой, состоящий из ячеек пластинчатой псевдобинарной эвтектики $NiAl-TaNiAl$ (рисунок 5.13г), ширина которого составляет около 300 мкм с отдельными утолщениями до 500 мкм. Данный слой содержит так же зёрна и дендриты $NiAl$ и зёрна фазы с высоким содержанием тантала, состав которых близок к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$ (рисунок 5.13в).

Выделение примесных газов во время СВС-реакции [65] приводит к образованию высокой пористости и каверн (размер пор до 300 мкм) внутри интерметаллидного слоя $NiAl$ и переходной зоны $Ta/NiAl$.

Измерение микротвёрдости (рисунок 5.15) с двух сторон от танталовой фольги в зоне перехода в наплавленный интерметаллидный слой демонстрирует повышенные значения в слое, содержащем эвтектические ячейки на основе $NiAl-TaNiAl$ ($6130 \div 6770$ МПа) по сравнению с интерметаллидом $NiAl$ ($3170 \div 3960$ МПа). Высокая твёрдость обеспечивается за счёт упрочняющих свойств фазы Лавеса $TaNiAl$ [153].

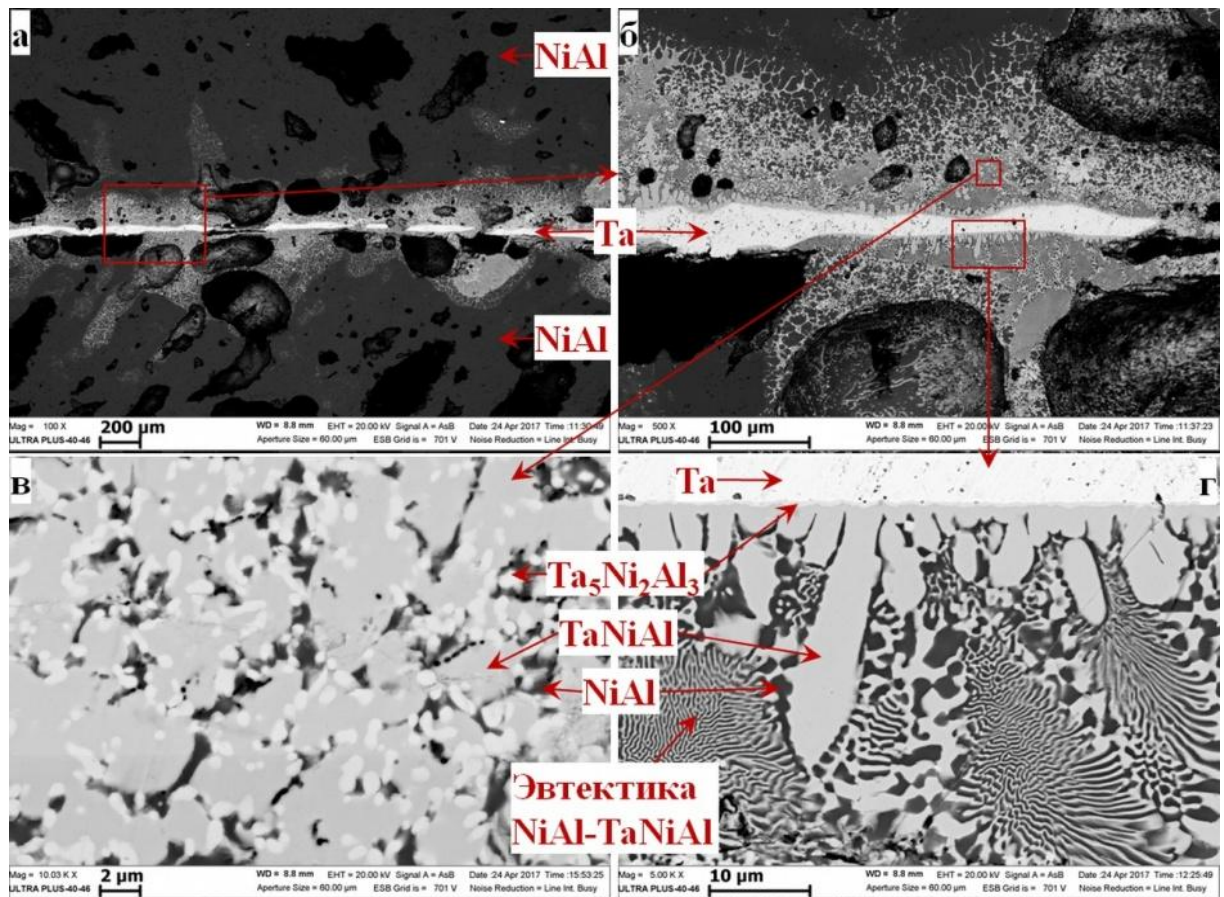


Рисунок 5.13 - Микроструктура переходной зоны между Ta фольгой и двухсторонней наплавкой из NiAl.

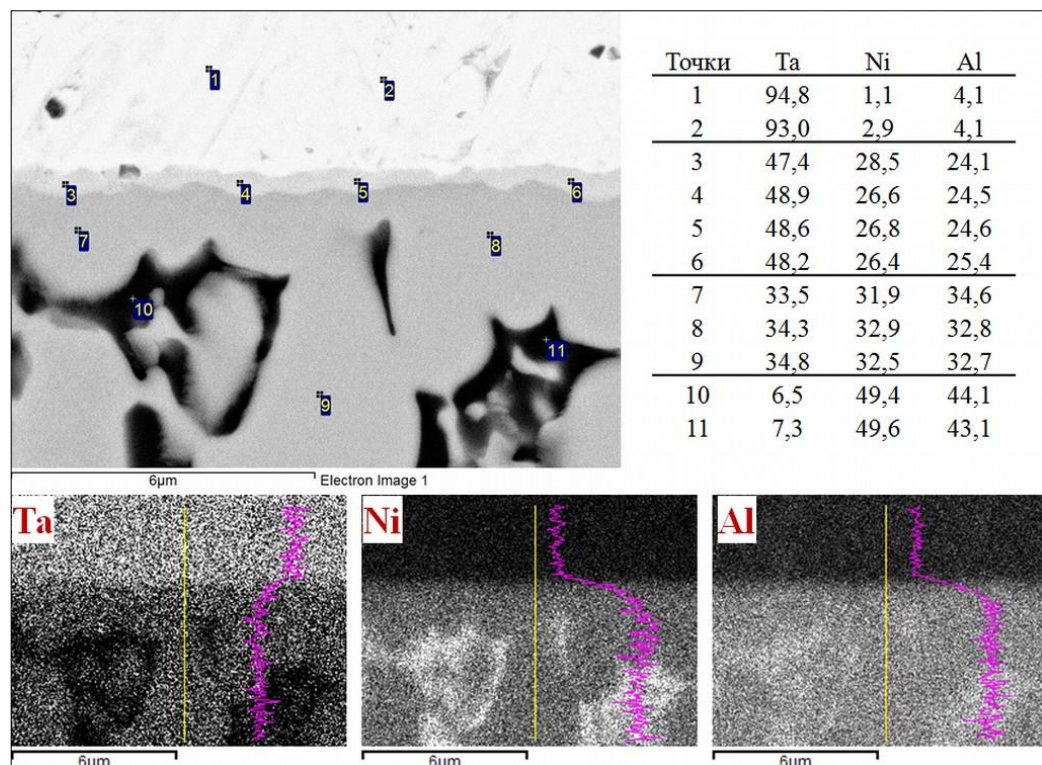


Рисунок 5.14 - Энерго-дисперсионный анализ переходной зоны Ta/NiAl, ат.%.

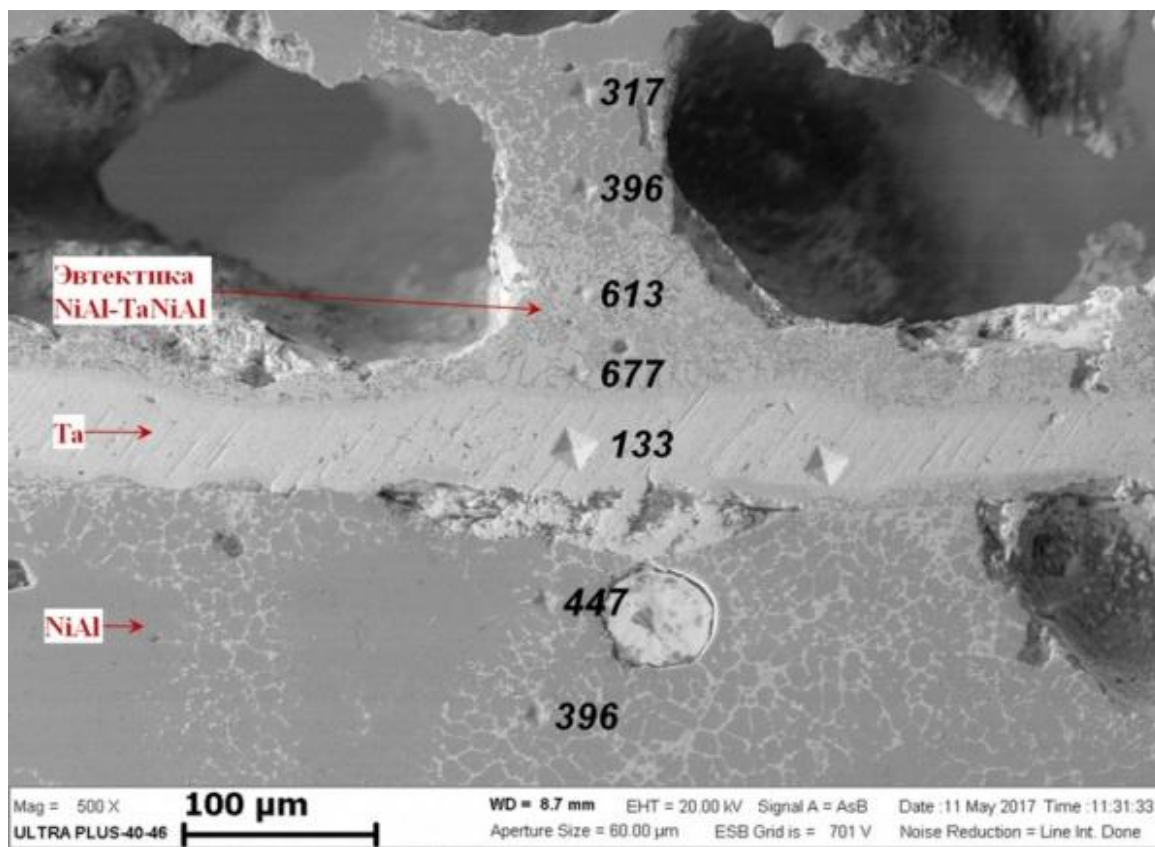


Рисунок 5.15 - Микротвёрдость H_μ переходной зоны, $P=50\text{г}$, кг/мм^2 .

5.5. Исследование переходной зоны Ta/NiAl

Для более детального исследования переходной зоны на образцах с двухсторонним соединением танталовой фольги с интерметаллидом NiAl был применён метод «косого» шлифа под малым углом к поверхности фольги [179]. Такой подход позволяет увеличить наблюдаемую ширину переходной зоны на шлифе. На рисунке 5.16 представлена схема такого образца и микрофотографии переходной зоны. Ширина ближайшего к танталовой подложке слоя увеличена более чем до 30 мкм, в то время как на поперечных шлифах она не превышает 1 мкм. Плоскость изготовленного сечения лежит в пределах переходной зоны, поскольку на исследуемом шлифе отсутствует слой, содержащий только наплавку из интерметаллида NiAl. Эвтектические ячейки в псевдобинарной эвтектике NiAl-TaNiAl при таком подходе отшлифованы в плоскости, перпендикулярной к направлению роста, в отличие от поперечных шлифов на рисунках 5.9-5.15, на которых эвтектические ячейки отшлифованы в плоскости, параллельной направлению роста.

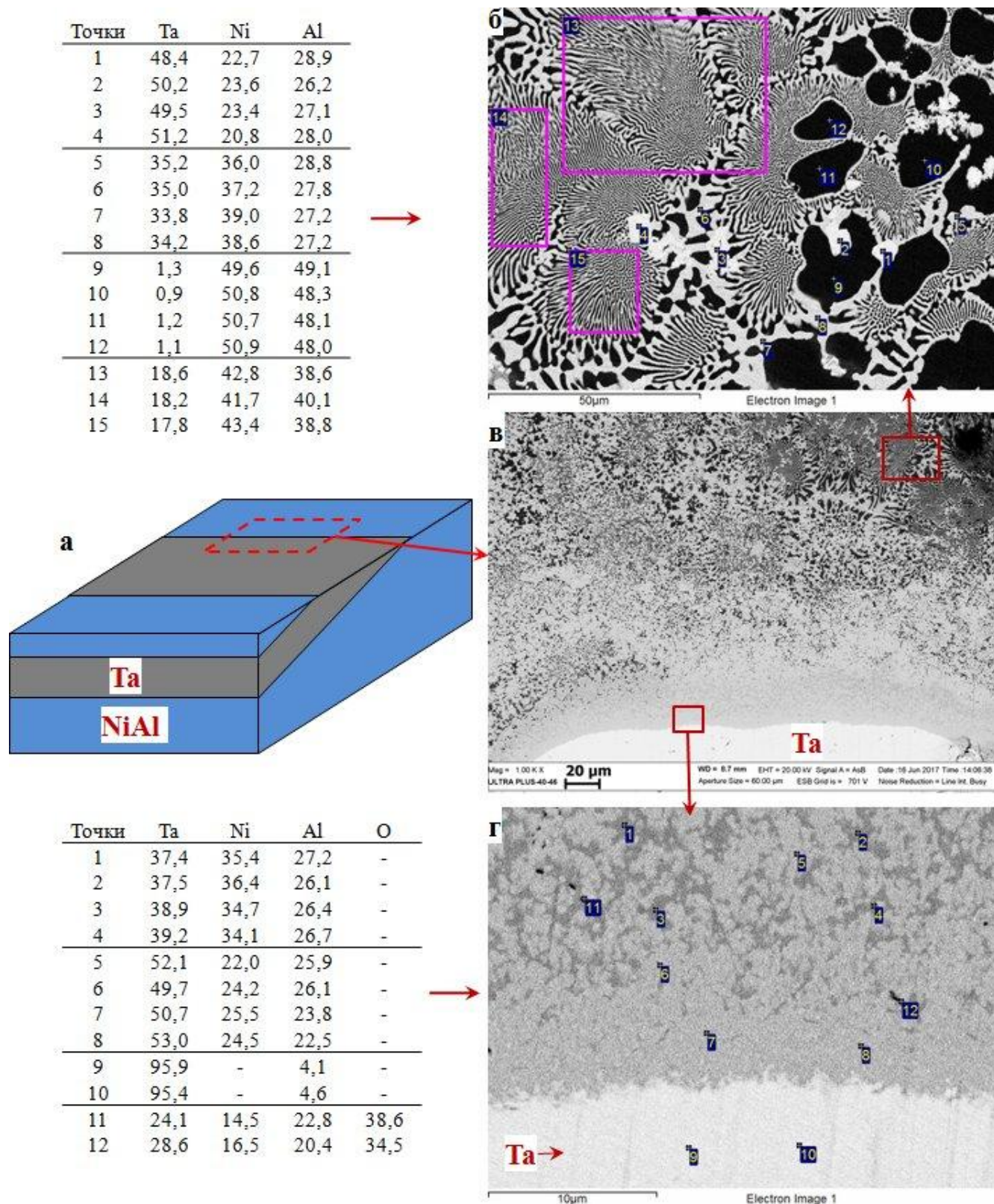


Рисунок 5.16 – Схема расположения поверхности «косого» шлифа (а) на образце, отшлифованного под малым углом к плоскости Ta подложки; микроструктура и энерго-дисперсионный анализ (ат. %) переходного слоя (б-г).

Измерение микротвёрдости переходной зоны Ta/NiAl (рисунок 5.17) показало высокую твёрдость танталовой подложки ($7340 \div 7600$ МПа), что может быть связано с малой толщиной слоя тантала и влиянием нижележащего интерметаллидного переходного слоя. Слой, предположительно содержащий тройной интерметаллид $Ta_5Ni_2Al_3$, демонстрирует более высокое значение микротвёрдости (8940 МПа), чем слой, состоящий из псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl (7600 МПа). Полученные значения микротвёрдости коррелируют с данными, полученными в предыдущих исследованиях, представленных на рисунках 5.12 и 5.15.

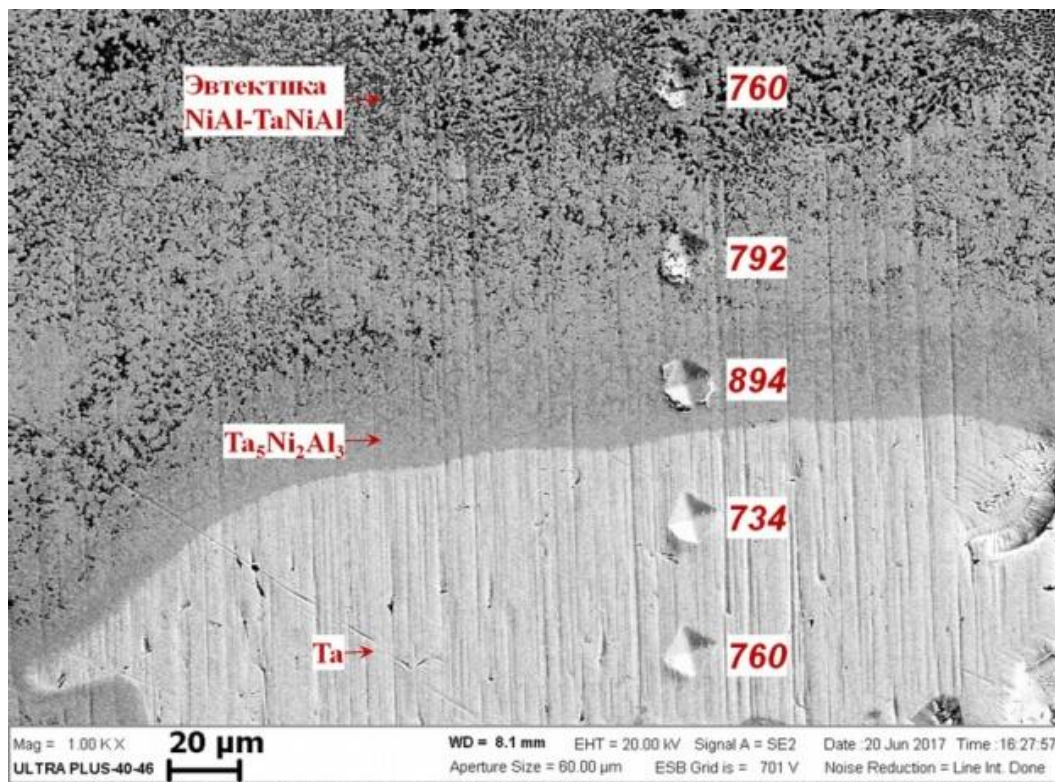


Рисунок 5.17 - Микротвёрдость H_μ переходной зоны Ta/NiAl, $P=100$ г, $кг/мм^2$.

Измеренный элементный состав псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl в переходной зоне равен (см. рисунки 5.10, 5.16б):

Ta в диапазоне $14,3 \div 18,6$ ат. %, среднее 17,4 ат. %,

Ni в диапазоне $41,7 \div 45,5$ ат. %, среднее 43,1 ат. %,

Al в диапазоне $38,5 \div 40,2$ ат. %, среднее 39,5 ат. %.

Полученные значения состава псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl

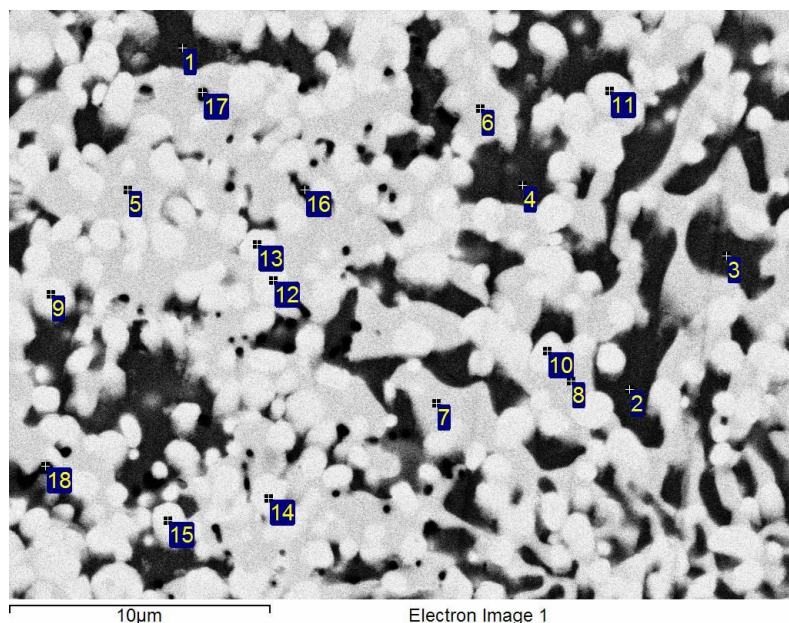
близки к литературным данным [35, 143, 151], согласно которым эвтектическая точка псевдобинарной системы NiAl-TaNiAl соответствует 15,5 ат. % Ta, 42,25 ат. % Ni и 42,25 ат. % Al при $T \approx 1550^\circ\text{C}$. Отклонения состава эвтектики от литературных значений может быть связано с нестехиометрическим соотношением элементов в интерметаллидах NiAl и TaNiAl.

Псевдобинарная эвтектика NiAl-TaNiAl имеет характерный паттерн (структуру) (см. рисунки 5.9в, 5.10, 5.13г, 5.16б). Он представляет собой эвтектические ячейки (колонии) размером $10\div 50$ мкм, в центре которых эвтектика имеет глобулярную структуру, ближе к границе ячеек структура приобретает характерную пластинчатую форму. При этом на границах между соседними эвтектическими ячейками происходит утолщение и слияние слоёв соответствующих фаз.

На рисунке 5.18 представлен фрагмент микроструктуры переходной зоны на расстоянии $50\div 150$ мкм от границы танталовой фольги. На данном участке присутствуют зёрна размером $0,5\div 1,0$ мкм со средним составом $\text{Ta}_{48,7}\text{Ni}_{24,3}\text{Al}_{27}$ (точки 9÷15 на рисунке 5.18), которые предположительно являются зёрнами фазы $\text{Ta}_5\text{Ni}_2\text{Al}_3$. Зёрна данной фазы окружены псевдобинарной эвтектикой NiAl-TaNiAl, причём фаза NiAl (точки 1÷4 на рисунке 5.18) имеет нестехиометрический состав с избытком Ni и содержит до 3,6 ат. % растворённого Ta. Фаза TaNiAl в эвтектике (точки 5÷8 на рисунке 5.18) также имеет нестехиометрический состав с избытком Ni и Ta. На данном участке присутствуют включения оксидов (точки 16÷18 на рисунке 5.18). Диффузия тантала, наиболее активно протекающая в течение существования жидкой фазы Ni-Al, образующейся в результате СВС-реакции, замедляется при естественном остывании расплава. При охлаждении сначала происходит кристаллизация зёрен фазы $\text{Ta}_5\text{Ni}_2\text{Al}_3$ и затем, при достижении эвтектической точки, происходит кристаллизация псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl в межзёренном пространстве в соответствии с реакцией [151]:



где L – жидкая фаза.



Точки	Ta	Ni	Al	O
1	3,3	51,0	45,7	0
2	3,1	51,3	45,6	0
3	3,6	51,4	45,0	0
4	3,2	51,4	45,4	0
5	34,8	34,2	31,0	0
6	35,1	36,2	28,7	0
7	34,7	36,9	28,4	0
8	35,0	35,2	29,8	0
9	46,5	26,3	27,2	0
10	50,0	23,2	26,8	0
11	47,3	25,4	27,3	0
12	48,7	25,0	26,3	0
13	51,5	23,5	25,0	0
14	48,6	22,1	29,3	0
15	48,0	24,5	27,5	0
16	10,4	23,9	26,7	39,0
17	8,3	12,7	23,3	55,7
18	5,4	16,7	25,5	52,4

Рисунок 5.18 - Энерго-дисперсионный анализ участка переходной зоны Ta/NiAl, ат. %.

На рисунке 5.19 представлен участок переходной зоны, находящейся на удалении от танталовой фольги более чем на 300 мкм, состоящий из следующих компонентов:

1. Первичных дендритов твёрдого раствора на основе NiAl (точки 1, 2 на рисунке 5.19), которые содержат до 1 ат. % Ta. Состав интерметаллида NiAl близок к стехиометрическому.

2. Псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl в междендритном пространстве, которая образуется по эвтектической реакции (1). Точки 5, 6 на рисунке 5.19 соответствуют нестехиометрической фазе Лавеса TaNiAl.

3. Фазы Геслера TaNi₂Al (точки 3, 4 на рисунке 5.19), которая контактирует как с первичными дендритами твёрдого раствора на основе NiAl, так и с фазой Лавеса TaNiAl, следовательно, её образование происходит при взаимодействии обогащённого танталом расплава с фазами NiAl и TaNiAl по следующим перитектическим реакциям [143]:

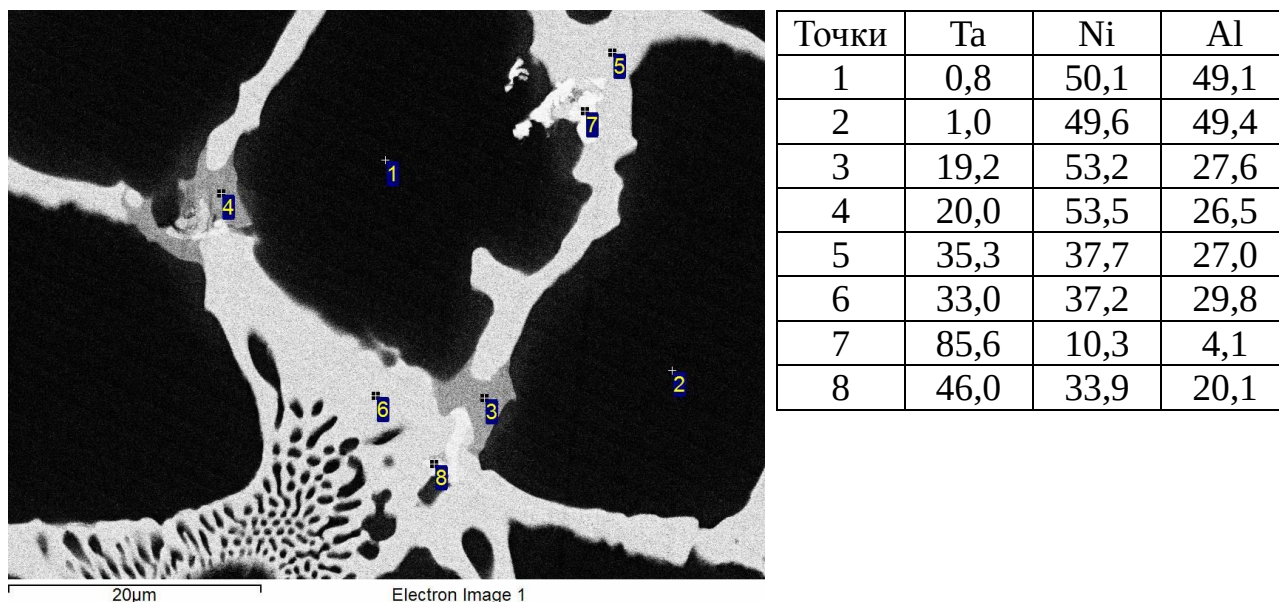


Рисунок 5.19 - Энерго-дисперсионный анализ участка, содержащего псевдобинарную эвтектику NiAl-TaNiAl.



Согласно [143] инвариантные бинарные реакции (1), (2) и (3) являются компонентами тройной перитектической реакции:



4. Преципитатов с высоким содержанием Ta (точки 7, 8 на рисунке 5.19). Поскольку растворимость Al в Ta при низких температурах не превышает 0,25 ат. % [3, 148] и растворимость Ni в Ta при низких температурах не более 3 ат. % [147, 160], то вероятно предположить образование интерметаллидов Ta_2Ni и Ta_2Al , которые формируются по перитектическим реакциям при взаимодействии первично выделившихся преципитатов Ta с расплавом Ni-Al. Также можно предположить образование твёрдых растворов интерметаллидов на основе Ta или тройных фаз с высоким содержанием тантала, например, $\text{Ta}_5\text{Ni}_2\text{Al}_3$ нестехиометрического состава.

Продольный шлиф синтезированного образца был исследован на времяпролётном вторично-ионном масс-спектрометре, с целью проведения элементного анализа при помощи травления поверхности положительно либо

отрицательно заряженными ионами. Предварительную очистку поверхности проводили с помощью ионного травления кислородом в течение 30 сек с площади 1×1 мм. Для анализа применяли импульсный пучок ионов висмута с энергией 25 кэВ. Для удаления поверхностных слоёв образца применяли травление ионами кислорода с энергией 2 кэВ, ток травления составлял порядка 120 нА, площадь травления 1000×1000 мкм. Зоны для проведения анализа размером 100×100 мкм и 50×50 мкм выбирали в переходной зоне на границе танталовой фольги. В процессе анализа происходит измерение интенсивности различных атомарных и кластерных вторичных ионов положительной полярности. Предварительные эксперименты показали, что положительные вторичные ионы, образующиеся при бомбардировке синтезированного материала ионами висмута после травления образца ионами кислорода, имеют большую интенсивность, чем отрицательные ионы. В качестве характеристических вторичных ионов для исследованных образцов были выбраны вторичные атомарные Ta, Ni и Al. На рисунке 5.20 показано пространственное распределение ионов Ta, Ni и Al в области анализа площадью 100×100 мкм. Хорошо видно глубокое проникновение тантала в интерметаллидный слой, снижение интенсивности тантала происходит в области шириной около 20 мкм и затем выходит на постоянное значение. В свою очередь, падение интенсивности распределения Al в переходном слое происходит в области шириной около 10 мкм, что указывает на диффузионные затруднения. Распределение Ni носит более широкий характер и имеет промежуточное плато, что может быть связано с образованием промежуточных интерметаллидных фаз.

На рисунке 5.21 представлены микрофотографии переходной зоны после ионного травления поверхности. Ионное травление привело к «проявлению» границ зёрен в танталовой фольге (см. рисунки 5.21а, 5.21в). На рисунках 5.21б и 5.21г наблюдается сильное различие в структурах поверхностей интерметаллида NiAl и тройных фаз на основе тантала $TaNiAl$ и $Ta_5Ni_2Al_3$. Поверхность зёрен тройных фаз гладкая, в то время как поверхность NiAl имеет сильно выраженный рельеф.

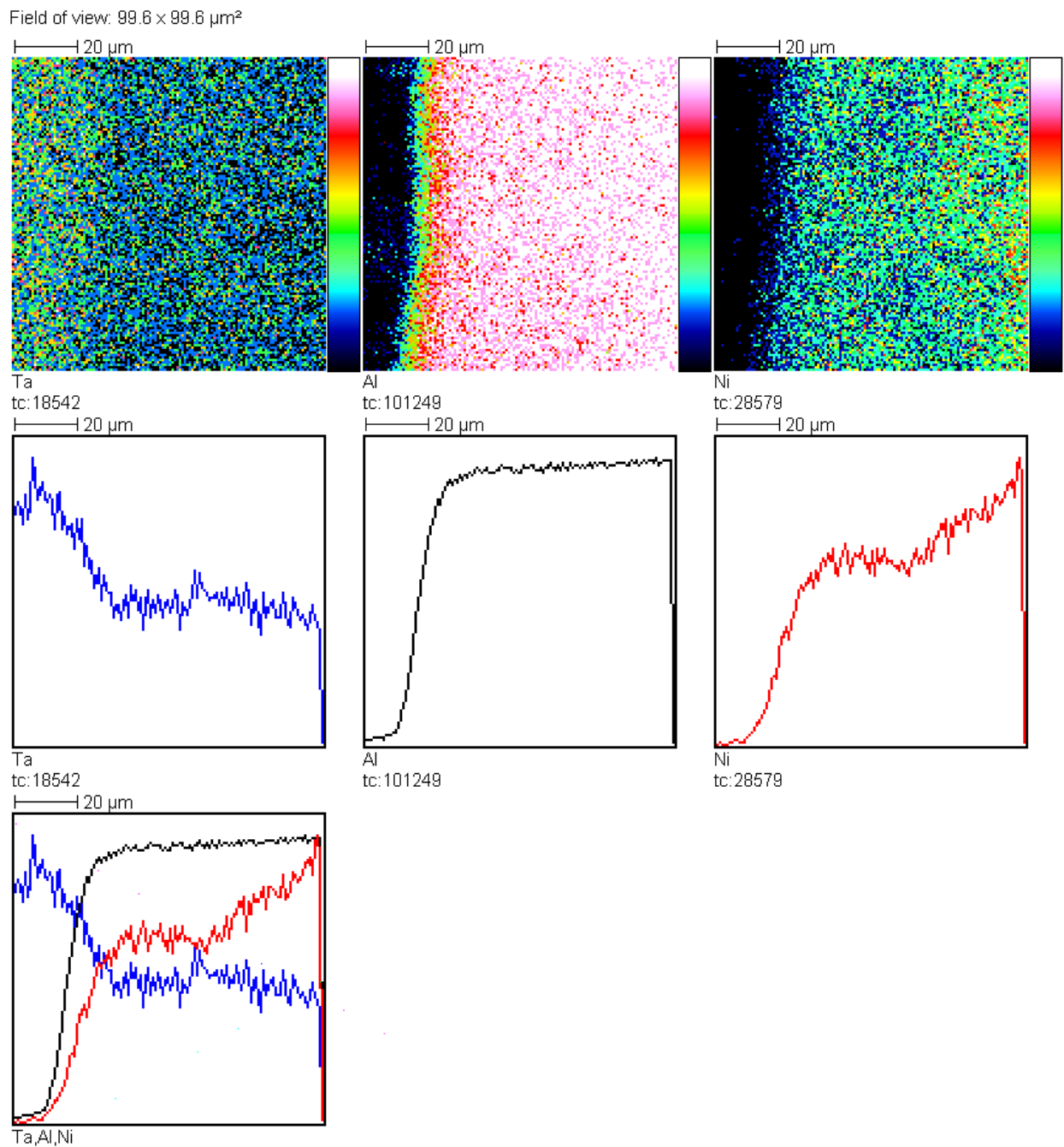


Рисунок 5.20 - Ионное распределение на участке переходной зоны Ta/NiAl
100×100 мкм. Танталовая подложка – слева.

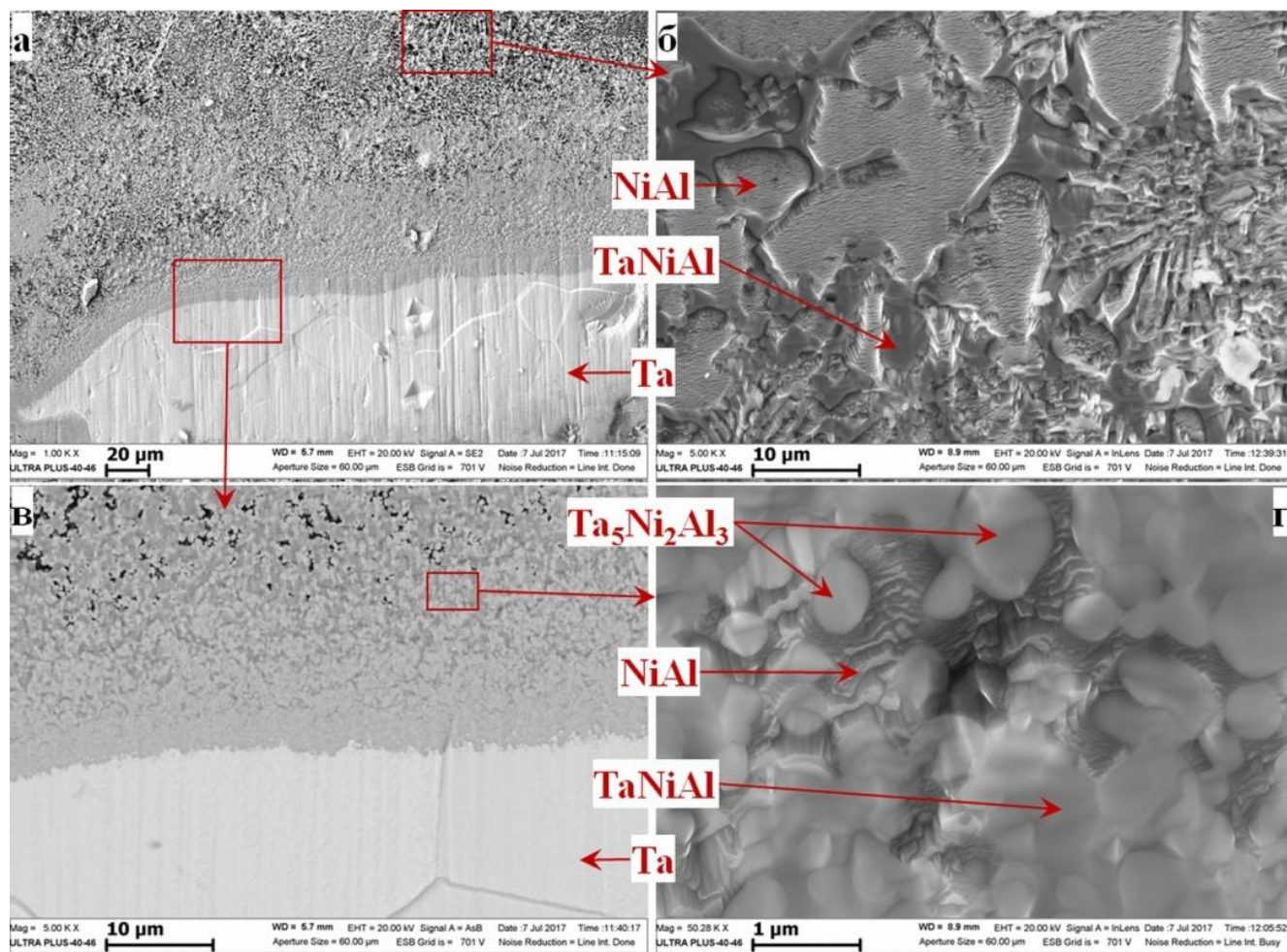


Рисунок 5.21 - Микроструктура поверхности образца после ионного травления на времяпролётном вторично-ионном масс-спектрометре (а-г).

В экспериментах по соединению танталовой фольги с интерметаллидом NiAl в процессе СВС обнаружена фаза с высоким содержанием Ta, по составу близкая к тройному интерметаллиду $Ta_5Ni_2Al_3$, который упоминается в работах [141, 150], но существование которого не подтверждено в работе [140]. В переходном слое между Ta фольгой и интерметаллидом NiAl «тяжёлая» тройная фаза присутствует преимущественно в двух различных по структуре состояниях:

1. Субмикронного слоя, прилегающего непосредственно к танталовой фольге, состав которого варьируется в следующих диапазонах:

Ta в диапазоне 46,5÷57,5 ат. %, среднее 50,8 ат. %,

Ni в диапазоне 21÷28,5 ат. %, среднее 25,1 ат. %,

Al в диапазоне 21,5÷26,1 ат. %, среднее 24,2 ат. %.

2. Зёрен размером от 1 до 10 мкм, находящихся в области псевдобинарной

эвтектики NiAl-TaNiAl, имеющих состав:

Ta в диапазоне 46,5÷51,5 ат. %, среднее 49,1 ат. %,

Ni в диапазоне 19÷26,3 ат. %, среднее 23,1 ат. %,

Al в диапазоне 25÷31,6 ат. %, среднее 27,8 ат. %.

Состав данной фазы, определённый методом энерго-дисперсионного микроанализа, отличается от стехиометрического состава предполагаемого интерметаллида $Ta_5Ni_2Al_3$. Несоответствие наблюдается, прежде всего, в соотношении Ni и Al, в то время как количество Ta примерно соответствует теоретическому значению, равному 50 ат. %. В случае субмикронного слоя, прилегающего непосредственно к танталовой фольге, количество Ni и Al примерно одинаково с немного более высоким содержанием Ni. В случае же зёрен, находящихся в области псевдобинарной эвтектики NiAl-TaNiAl, заметно более высокое содержание Al, чем Ni, и, соответственно, близкое сходство состава данного интерметаллида с предполагаемой фазой $Ta_5Ni_2Al_3$. Поскольку ранее тройной интерметаллид $Ta_5Ni_2Al_3$ экспериментально получен не был (отсутствуют данные в литературе и базах данных рентгенофазового анализа ICDD PDF-4), то не представляется возможным судить о его точном составе и возможной области гомогенности.

5.6. Химическое травление переходной зоны Ta/NiAl

Образцы с односторонним и двухсторонним соединением танталовой фольги с интерметаллидом NiAl, полученные в п. 5.3 и 5.4, были подвергнуты химическому травлению по методике, описанной в п. 2.4.1. Данный подход позволяет выявить тонкие структурные составляющие переходных зон и определить химическую стойкость интерметаллидов, образовавшихся в результате СВС-реакции.

На рисунке 5.22 представлены микрофотографии переходной зоны Ta/NiAl после химической обработки. Танталовая фольга, тройные интерметаллидные фазы TaNiAl и предположительная фаза $Ta_5Ni_2Al_3$ показали высокую стойкость к воздействию соляной кислоты в окислительной среде. Интерметаллид NiAl был

полностью удалён из наплавленного слоя и переходной зоны. Поверхность танталовой фольги после химической обработки почти полностью покрыта пористой губчатой структурой на основе фазы Лавеса $TaNiAl$ (рисунки 5.22а÷в), которая представляет собой результат селективного вытравливания $NiAl$ из псевдобинарной эвтектики $NiAl-TaNiAl$. Подобно микроструктурам, полученным на соответствующих поперечных сечениях (рисунок 5.13), микрофотографии образцов подвергнутых химическому травлению (рисунок 5.22б) показывают, что поверхность танталовой фольги покрыта зёрнами тройного интерметаллида $TaNiAl$. Между танталовой фольгой и слоем на основе интерметаллида $TaNiAl$ сформирован слой толщиной около $0,2 \div 1,0$ мкм с составом близким к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$ (рисунок 5.22г).

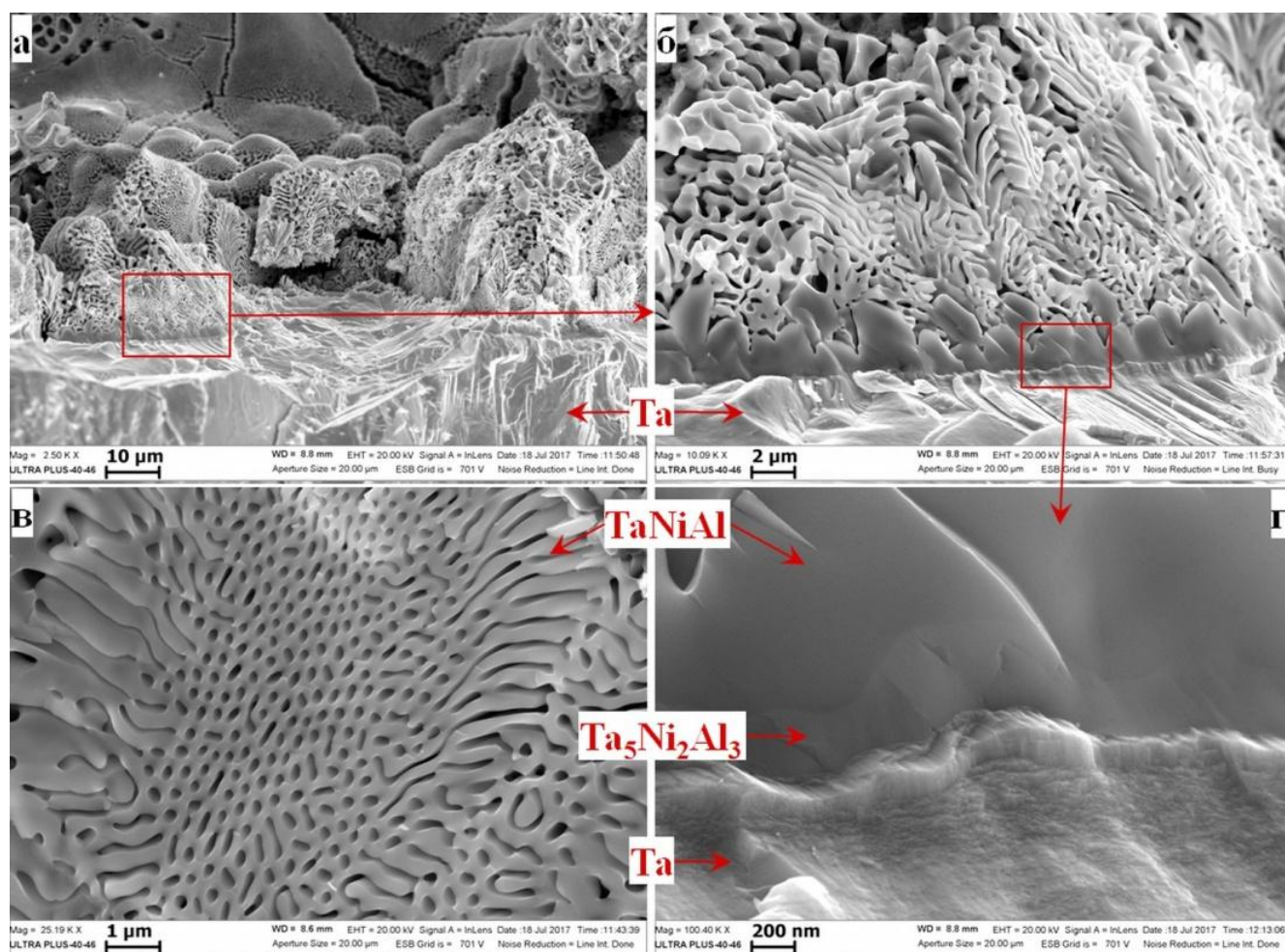


Рисунок 5.22 - Результат химического вытравливания $NiAl$ из переходной зоны $Ta/NiAl$.

Выводы по Главе 5

1. Показана возможность нанесения покрытия из реакционной порошковой смеси (Ni+Al) на поверхность танталовой подложки с помощью метода механической активации (МА).
2. Показана возможность соединения подложки из Ta с интерметаллидом NiAl методом СВС без плавления подложки.
3. Изучены структурные особенности переходной зоны, формирующейся между танталовой подложкой и наплавкой из интерметаллида NiAl в результате СВС-реакции. Обнаружено, что переходная зона Ta/NiAl имеет многослойное строение и содержит эвтектику NiAl-TaNiAl, столбчатые зёрна из фазы Лавеса TaNiAl и субмикронный слой по составу близкий к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$.
4. Показано, что с помощью метода селективного химического травления в смеси $HCl+H_2O_2$ можно отделить танталовую подложку от NiAl наплавки. В результате травления на поверхности подложки остаётся пористое покрытие из интерметаллида TaNiAl, что может быть использовано как метод модификации поверхности танталовых изделий.

Общие выводы по работе

1. Экспериментально обнаружена стадийность процесса горения реакционных порошковых смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 5 \text{ ат. \% W} + 1 \div 5 \text{ ат. \% NiO})$.

2. Показано, что в результате СВС-реакции в порошковых смесях Ni-Al-W при содержании W в количестве $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ на поверхности частиц W образуется глобулярное декорирование из субмикронных частиц интерметаллидов (предположительно W_2Ni и WNi). При добавлении в исходную реакционную смесь оксида никеля NiO в количестве $1 \div 5 \text{ ат. \%}$ глобулярного декорирования частиц W не происходит.

3. Показано, что композитные материалы (сплавы), полученные методом СВС из реакционных смесей составов $((\text{Ni}+\text{Al}) + 1 \div 5 \text{ ат. \% W})$, состоят из дендритов и зёрен интерметаллида NiAl и псевдобинарной эвтектики NiAl-W, которая содержит разветвлённые нановолокна W толщиной $25 \div 100 \text{ нм}$.

4. Выявлены и выделены структурные составляющие (пучки наноразмерных волокон и дендритов) из композитных материалов на основе системы Ni-Al-W с помощью метода селективного химического травления в смеси $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$. Продемонстрирована возможность получения наноразмерных нитей и волокон тугоплавких металлов (W, Mo) сочетанием методов СВС и химического травления, которые могут быть использованы при создании компонентов современных высокотехнологичных устройств.

5. Впервые показана возможность синтеза тяжелого сплава состава $90 \text{ масс. \% W} + 10 \text{ масс. \% (Ni+Al)}$ методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Синтезированный сплав обладает высокими физико-механическими свойствами: плотность - $15,7 \text{ г/см}^3$, предел прочности на сжатие $2400 \div 2600 \text{ МПа}$, микротвёрдость по Виккерсу - $4,8 \text{ ГПа}$.

6. Показана возможность нанесения покрытия из реакционной порошковой смеси (Ni+Al) на поверхность подложек из Ta и Mo с помощью метода механической активации (МА).

7. Показана возможность нанесения покрытий из интерметаллида NiAl на подложки из тугоплавких металлов W, Mo и Ta методом СВС без плавления

подложек.

8. Исследованы особенности строения переходных зон (сварных соединений), формирующихся при взаимодействии продуктов горения системы Ni-Al с подложками из тугоплавких металлов W, Mo и Ta. Общей характерной особенностью в структурах переходных зон является формирование псевдобинарных эвтектик из материалов наплавки и подложки: NiAl-W, NiAl-Mo и NiAl-TaNiAl для W, Mo и Ta подложек соответственно. Отличительной особенностью сварного соединения между подложкой из W и NiAl наплавкой является формирование на поверхности подложки обильного глобулярного декорирования в виде округлых зародышей дендритов фазы на основе W. В случае подложки из Mo подобного образования зародышей дендритов Mo-содержащей фазы на поверхности подложки не обнаружено. Характерной особенностью переходной зоны между Ta подложкой и NiAl наплавкой является многослойное строение, включающее эвтектику NiAl-TaNiAl, столбчатые зёрна из фазы Лавеса TaNiAl и субмикронный слой близкий по составу к соединению $Ta_5Ni_2Al_3$.

9. С помощью метода селективного химического травления отделены подложки из тугоплавких металлов W, Mo и Ta от NiAl наплавки с сохранением на их поверхностях характерных структурных составляющих: глобул и дендритов W-содержащей фазы на W подложке, пучков наноразмерных волокон из Mo на Mo подложке, пористое покрытие из интерметаллида TaNiAl на Ta подложке. Данный приём может быть использован для модификации поверхности изделий из соответствующих металлов.

10. Обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo-нити и NiAl-матрицы в псевдобинарной эвтектике NiAl-Mo при ТЕМ исследовании участка переходной зоны между Mo подложкой и NiAl наплавкой.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю к.т.н. Сычёву Александру Евгеньевичу за мотивацию к работе, помощь в проведении экспериментов, обсуждении результатов работы и написании научных работ.

Автор выражает огромную благодарность к.ф.-м.н. Вадченко Сергею Георгиевичу за обучение экспериментальным методикам, ценные наставления, помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Автор выражает огромную благодарность Сачковой Нине Викторовне за обучение методикам микроструктурных исследований.

Автор выражает благодарность Коновалихину С. В., Ковалёву Д. Ю., Рогачёву А. С. за ценные наставления и поддержку; Щербакову А. В. за помощь в проведении экспериментов; Логинову П. А. за помощь в проведении ТЭМ анализа; Беликовой А. Ф. за помощь в измерении микротвёрдости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni_3Al based intermetallic alloys — current stage and potential perceptivities // *Materials*. – 2015. – Т. 8. – №. 5. – С. 2537-2568.
2. Симс Ч. Т., Столофф Н. С., Хагель У. К. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок // М.: Металлургия. – 1995. – 890 с.
3. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. // М.: Машиностроение. – 1996. – Т. 1. – 992 с.
4. Predel B. Al-Ni (Aluminum - Nickel) // *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 12A. (Ac-Ag ... Au-Zr)*. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2006.
5. Okamoto H. Al-Ni (aluminum-nickel) // *Journal of phase equilibria*. – 1993. – Т. 14. – №. 2. – С. 257-259.
6. Ansara I., Dupin N., Lukas H. L., Sundman B. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system // *Journal of Alloys and Compounds*. - 1997. - Т. 247. - №. 1-2. - С. 20-30.
7. Yamamoto A., Tsubakino H. Al_9Ni_2 precipitates formed in an Al-Ni dilute alloy // *Scripta materialia*. – 1997. – Т. 37. – №. 11. – С. 1721-1725.
8. Kornienko K., Kublii V., Fabrichnaya O., Bochvar N. Al-Ni-W (Aluminium - Nickel - Tungsten) // *Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11A3*. - Springer, Berlin, Heidelberg. – 2005.
9. Косицын С. В., Косицына И. И. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля // *Успехи физики металлов*. – 2008. – Т. 9. – С. 195-258.
10. Noebe R. D., Bowman R. R., Nathal M. V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl // *International Materials Reviews*. – 1993. – Т. 38. – №. 4. – С. 193-232.
11. Singleton R. H., Wallace A. V., Miller D. G. Nickel Aluminide Leading Edge for a Turbine Vane. // *Summary of the Eleventh Refractory Composites Working Group Meeting*. – AFML-179. - 1966. – Т. 717. – С. 717-738.

12. Bowman R. R., Noebe R. D. Development of NiAl and NiAl-based composites for structural applications: a status report // Superalloys. The Minerals, Metals & Materials Society. – 1992. - C. 341-350.
13. Darolia R. NiAl alloys for high-temperature structural applications // The Journal of the Minerals. – 1991. – T. 43. – №. 3. – C. 44-49.
14. Lindblad N. R. A review of the behavior of aluminide-coated superalloys // Oxidation of Metals. – 1969. – T. 1. – №. 1. – C. 143-170.
15. Юм-Розери В. Введение в физическое материаловедение // М.: Металлургия. – 1965. - 204 с.
16. Darolia R., Lahrman D., Field R. The effect of iron, gallium and molybdenum on the room temperature tensile ductility of NiAl // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1992. – T. 26. – №. 7. – C. 1007-1012.
17. Noebe R. D., Cullers C. L., Bowman R. R. The effect of strain rate and temperature on the tensile properties of NiAl // Journal of materials research. – 1992. – T. 7. – №. 3. – C. 605-612.
18. Bowman R. R., Noebe R. D., Raj S. V., Locci I. E. Correlation of deformation mechanisms with the tensile and compressive behavior of NiAl and NiAl (Zr) intermetallic alloys // Metallurgical Transactions A. – 1992. – T. 23. – №. 5. – C. 1493-1508.
19. Reuss S., Vehoff H. Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – T. 24. – №. 6. – C. 1021-1026.
20. Aikin Jr. R. M. On the ductile-to-brittle transition temperature on MoSi₂ // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1992. – T. 26. - №. 7 - C. 1025-1030.
21. Pettit F. S. Oxidation mechanisms for Ni-Al alloys at temperatures between 900° and 1300° C // AIME Met. Soc. Trans. – 1967. – T. 239. – №. 9. – C. 1296-1305.
22. Grabke H. J. Oxidation of NiAl and FeAl // Intermetallics. – 1999. – T. 7. – №. 10. – C. 1153-1158.
23. Grabke H. J., Brumm M. W., Wagemann B. The oxidation of NiAl // Materials and Corrosion. – 1996. – T. 47. – №. 12. – C. 675-677.

24. Kuznetsov V. Aluminium–nickel–oxygen // Ternary Alloys. – 1993. – T. 7. – C. 434-440.
25. Hashizume R., Yoshinari A., Kiyono T., Murata Y., Morinaga M. Development of Ni-based single crystal superalloys for power-generation gas turbines // Superalloys 2004, - The Minerals, Metals & Materials Society. – 2004. - C. 53-62.
26. Gould J. E., Ritzert F. J., Loewenthal W. S. Preliminary investigations of joining technologies for attaching refractory metals to Ni-based superalloys // AIP Conference Proceedings. - Space Technology and Applications International Forum. – 2006. – T. 813. – C. 757-765
27. Lapin J., Marecek J., Kursá M. Effect of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of directionally solidified multiphase intermetallic Ni-Al-Cr-Ta-Mo-Zr alloy // Kovové materiály - Metallic Materials. - 2006. – T. 44. - №. 1. - C. 1-11.
28. Decker R. F. Strengthening Mechanisms in Nickel-Base Superalloys // Climax Molybdenum Company Symposium. - 1969.
29. Darolia R. Structural applications of NiAl // Journal of Materials Science & Technology. – 1994. - T. 10. - №. 3. – C. 157-169.
30. Walston W. S., Field R. D., Dobbs J. R., Lahrman D. F., Darolia R. Microstructure and high-temperature strength of NiAl alloys // Structural Intermetallics: Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics. - Minerals, Metals and Materials Society. - 1993. – C. 523-532.
31. Igarashi M., Senba H. High temperature deformation and oxidation resistance of NiAl based intermetallic compounds // Structural Intermetallics: Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics. - Minerals, Metals and Materials Society. - 1993. – C. 533-542.
32. Polvani R. S., Tzeng W. S., Strutt P. R. High temperature creep in a semi-coherent NiAl-Ni₂AlTi alloy // Metallurgical Transactions A. – 1976. – T. 7. – №. 1. – C. 33-40.
33. Sauthoff G. Intermetallic alloys-overview on new materials developments for

- structural applications in West Germany // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1990. – T. 81. – №. 12. – C. 855-861.
34. Whittenberger J. D., Reviere R., Noebe R. D., Oliver, B. F. Compressive strength of directionally solidified NiAl-NiAlNb intermetallics at 1200 and 1300 K // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – T. 26. - №. 6. – C. 987-992
 35. Johnson D. R., Chen X. F., Oliver B. F., Noebe R. D., Whittenberger J. D. Directional solidification and mechanical properties of NiAlNiAlTa alloys // *Intermetallics*. – 1995. – T. 3. – №. 2. – C. 141-152.
 36. Noebe R. D., Lerch B. A. Room temperature cyclic deformation behavior of cast and extruded NiAl // *NASA Lewis Research Center*. – 1992.
 37. Bowman R. R. Influence of Interfacial Characteristics on the Mechanical Properties of Continuous Fiber Reinforced NiAl Composites // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 1992. – T. 273. – C. 145.
 38. Walter J. L., Cline H. E. Stability of the directionally solidified eutectics NiAl-Cr and NiAl-Mo // *Metallurgical Transactions*. – 1973. – T. 4. – №. 1. – C. 33-38.
 39. Jujur I. N., Hanada S. Tensile properties of W/Ni₃Al composites at elevated temperatures // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – T. 192. – C. 848-855.
 40. Spindt C. A., Brodie I., Humphrey L., Westerberg E. R. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones // *Journal of Applied Physics*. - 1976. - T. 47. - №. 12. - C. 5248-5263.
 41. Zach M. P., Ng K. H., Penner R. M. Molybdenum nanowires by electrodeposition // *Science*. – 2000. - T. 290. - №. 5499. - C. 2120-2123.
 42. Zach M. P., Inazu K., Ng K. H., Hemminger J. C., Penner R. M. Synthesis of molybdenum nanowires with millimeter-scale lengths using electrochemical step edge decoration // *Chemistry of materials*. – 2002. – T. 14. – №. 7. – C. 3206-3216.
 43. Zhou J., Xu N. S., Deng S. Z., Chen J., She J. C., Wang Z. L. Large-area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides: synthesis and field emission properties // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15. - №. 21. – C. 1835-

1840.

44. Zhou J., Deng S., Gong L., Ding Y., Chen J., Huang J., Wang Z. L. Growth of large-area aligned molybdenum nanowires by high temperature chemical vapor deposition: synthesis, growth mechanism, and device application // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2006. - T. 110. - №. 21. - C. 10296-10302.
45. Hassel A. W., Bello-Rodriguez B., Milenkovic S., Schneider A. Electrochemical production of nanopore arrays in a nickel aluminium alloy // *Electrochimica Acta*. - 2005. - T. 50. - №. 15. - C. 3033-3039.
46. Hassel A. W., Bello-Rodriguez B., Smith A. J., Chen Y., Milenkovic S. Preparation and specific properties of single crystalline metallic nanowires // *Physica Status Solidi B*. - 2010. - T. 247. - №. 10. - C. 2380-2392.
47. Milenkovic S., Drenslar S., Hassel A. W. A novel concept for the preparation of alloy nanowires // *Physica Status Solidi A*. - 2011. - T. 208. - №. 6. - C. 1259-1264.
48. Milenkovic S., Schneider A., Frommeyer G. Constitutional and microstructural investigation of the pseudo-binary NiAl-W system // *Intermetallics*. - 2011. - T. 19. - №. 3. - C. 342-349.
49. Frankel D., Milenkovic S., Smith A. J., Hassel A. W. Nanostructuring of NiAl–Mo eutectic alloys by selective phase dissolution // *Electrochimica Acta*. - 2009. - T. 54. - №. 25. - C. 6015-6021.
50. Hassel A. W., Smith A. J., Milenkovic S. Nanostructures from directionally solidified NiAl–W eutectic alloys // *Electrochimica Acta*. - 2006. - T. 52. - №. 4. - C. 1799-1804.
51. Milenkovic S., Schneider A., Hassel A. W. Gold nanostructures by directional solid-state decomposition // *Gold Bulletin*. - 2006. - T. 39. - №. 4. - C. 185-191.
52. Chen Y., Milenkovic S., Hassel A. W. Arrays of iso-oriented gold nanobelts // *Nano letters*. - 2008. - T. 8. - №. 2. - C. 737-742.
53. Brittman S., Smith A. J., Milenkovic S., Hassel A. W. Copper nanowires and silver micropit arrays from the electrochemical treatment of a directionally solidified silver–copper eutectic // *Electrochimica Acta*. - 2007. - T. 53. - №. 2. -

C. 324-329.

54. Sprenger H., Richter H., Nickl J. J. Unidirectional solidification of Ni-Mo-Al eutectic alloys // *Journal of Materials Science*. – 1976. – Т. 11. – №. 11. – С. 2075-2081.
55. Milenkovic S., Drensler S., Hassel A. W. Downsizing of single crystalline high aspect ratio tungsten nanowires // *Physica Status Solidi A*. – 2015. – Т. 212. – №. 6. – С. 1223-1228.
56. Cimalla V., Röhlig C.-C., Pezoldt J., Niebelschütz M., Ambacher O., Brückner K., Hein M., Weber J., Milenkovic S., Smith A. J., Hassel A. W. Nanomechanics of single crystalline tungsten nanowires // *Journal of Nanomaterials*. – 2008. – Т. 2008. – С. 638947.
57. Bei H., Barabash R. I., Ice G. E., Liu W., Tischler J., George E. P. Spatially resolved strain measurements in Mo-alloy micropillars by differential aperture x-ray microscopy // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 93. – №. 7. – С. 071904.
58. Мержанов А. Г. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений. Авт. свид. № 255221 / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // заявка № 1170735. Бюлл. изобр; № 101971. - 1967.
59. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. АН СССР. - 1972. - Т. 204. - № 2. - С. 366-369.
60. Biswas A., Roy S. K. Comparison between the microstructural evolutions of two modes of SHS of NiAl: key to a common reaction mechanism // *Acta Materialia*. – 2004. – Т. 52. – №. 2. – С. 257-270.
61. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. – М.: Физматлит. - 2012. – 400 с.
62. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций // Диплом на открытие. – 1984 с приоритетом 05.06.1967. – №. 287.
63. Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings // *Combustion and plasma synthesis of high-temperature*

- materials. - New York: VCH Publishers. – 1990. – С. 1-53.
64. Письменская Е. Б., Рогачев А. С., Ковалев Д. Ю., Пономарев В. И. Механизм образования алюминидов меди в режиме теплового взрыва // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 12. – С. 1985 – 1990.
65. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений // Томск. Изд. Томского Унив-та. - 1989. – 210 с.
66. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // М.: Изд. Дом МИСиС. - 2011. - 377 с.
67. Рогачев А. С., Толочко Б. П., Ляхов Н. З., Шарафутдинов М. Р., Попков Н. А., Пирогов Б. Я., Письменская Е. Б. Особенности структурообразования моноалюминида никеля в волне безгазового горения // Кристаллография. - 2003. - Т. 48. - №3. - С. 511-513.
68. Trenkle J. C., Koerner L. J., Tate M. W., Gruner S. M., Weihs T. P., Hufnagel T. C. Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils // Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – №. 8. – С. 081903.
69. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. - 1980. - Т. 255. - №1. - С. 120-124.
70. Yuxhvid V. I. Modifications of SHS processes // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – Т. 64. – №. 7. – С. 977-988.
71. Yuxhvid V. I., Kachin A. R., Zakharov G. V. Centrifugal SHS surfacing of the refractory inorganic materials // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1994. – Т. 3. – №. 4. – С. 321-332.
72. Odawara O., Ikeuchi J. Ceramic composite pipes produced by a centrifugal exothermic process // Journal of the American Ceramic Society. - 1986. - Т. 69. - №. 4. – С. 80-81.
73. Kachin A. R., Yuxhvid V. I. SHS of cast composite materials and pipes in the field of centrifugal forces // International Journal of Self-Propagating High-

- Temperature Synthesis. - 1992. - Т. 1. - №. 1. - С.169-171.
74. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Shtansky D. V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // International Materials Reviews. - 2017. - Т. 62. - №. 4. - С. 203-239.
 75. Юхвид В. И. Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного расплава с металлической основой // Изв. АН СССР. Металлы. – 1988. – №. 6. – С. 130-135.
 76. Patil K. C., Hedge M. S., Rattan T., Aruna S. T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications. – New Jersey: World Scientific. - 2008. – 362 с.
 77. Deshpande K., Mukasyan A. S., Varma A. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties // Chemistry of materials. – 2004. – Т. 16. – №. 24. – С. 4896-4904.
 78. Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - №. 1. - С. 52-71.
 79. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA Powder and Particle Journal. – 2002. – Т. 20. – С. 144-158.
 80. Кочетов Н. А. Горение и характеристики механически активированной смеси Ni+ Al. Влияние массы и размера измельчающих тел (шаров) // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – №. 7. – С. 49-54.
 81. Shkodich N. F., Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Moskovskikh D. O., Sachkova N. V., Rouvimov S. S., Mukasyan A. S. Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 617. – С. 39-46.
 82. Шкодич Н. Ф., Рогачев А. С., Вадченко С. Г., Ковалев И. Д., Непалушев А. А., Рувимов С. С., Мукасян А. С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu-Ti под действием высокоэнергетической механической обработки // Известия высших учебных заведений.

- Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – №. 2. – С. 14-21.
83. Браун А., Вестбрук Дж. Методы получения интерметаллидов. Интерметаллические соединения // М.: Металлургия. – 1970. - С. 197-232.
84. Bystrzycki J., Varin R. A. Microstructure and microtexture in powder-extruded monolithic NiAl and NiAl-HfC alloy // Intermetallics. - 1998. - Т. 6. - №. 4. - С. 277-289.
85. Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Ушаков В. П., Маслов В. М. Безгазовое горение смеси металлов и самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов // Известия вузов. Физика. - 1973. - №. 6. - С. 145–146.
86. Подергин В. А., Неронов В. А., Яровой В. Д., Маланов М. Д. Синтез алюминидов некоторых переходных металлов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. - 1975. - С. 118–127.
87. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24. – №. 3. – С. 67-74.
88. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I, Термодинамический анализ // Порошковая металлургия. - 1982. - №. 12. - С. 4-9.
89. Болдырев В. В., Александров В. В., Корчагин М. А., Толочко Б. П., Гусенко С. Н., Соколов А. С., Шеромов М. А., Ляхов Н. З. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения // Докл. АН СССР. 1981. - Т. 259. №. 5. - С. 1127-1129.
90. Wong J., Larson E. M., Holt J. B., Waide P. A., Rupp B., Frahm R. Time-resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions // Science. – 1990. – Т. 249. – №. 4975. – С. 1406-1409.
91. Ponomarev V. I., Kovalev I. D., Kovalev D. Y., Konovalikhin S. V., Kochetov N. A. SHS in the Ni-Al system: A TRXRD study of product patterning //

- International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Т. 23. – №. 2. – С. 101-105.
92. Астапов И. А., Гостищев В. В., Теслина М. А., Ри Э. Х. Получение покрытий из композиционных материалов NiAl-Mo и NiAl-MoW методом магнетронного распыления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2016. – Т. 13. - №. 3. – С. 343-347.
 93. Raghavan V. Al-Ni-Ta (Aluminum-Nickel-Tantalum) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2006. – Т. 27. – №. 4. – С. 405-407.
 94. Budberg P. B. Study of Alloys of the Ternary System Nickel-Aluminum-Tungsten // Russ. J. Inorg. Chem., USSR. – 1958. – Т. 3. – С. 694-698.
 95. Gulyaev B. B., Grigorash E. F., Efimova M. N. Solidification range of nickel alloys // Metal Science and Heat Treatment. – 1978. – Т. 20. – №. 11. – С. 914-917.
 96. Nash P., Fielding S., West D. R. F. Phase equilibria in nickel rich Ni–Al–Mo and Ni–Al–W alloys // Metal science. – 1983. – Т. 17. – №. 4. – С. 192-194.
 97. Novikova M. B., Budberg P. B. Phase state of cast alloys in Ni-NiAl-W system // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally. – 1986. – С. 104-108.
 98. Udovskii A. L., Alekseeva Z. M., Lukovkin A. I. Phase equilibrium diagram of the nickel-aluminum-tungsten system in the range 1200-2000°C , for the concentration region Ni-Ni_{0,5}Al_{0,5}W // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1986. – Т. 288. - №. 4. – С. 935-939.
 99. Udovskii A. L., Oldakovskii I. V., Moldavskii V. G. Theoretical and experimental studies of phase equilibria in the Ni–NiAl–W system in the range of 900–1500°C // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally. – 1991. – Т. 4. – С. 112-123.
 100. Jia C. C., Ishida K., Nishizawa T. Partition of alloying elements between γ (Al), γ' (L12) and β (B2) phases in Ni-Al base systems // Metallurgical and Materials Transactions A. - 1994. - Т. 25. - №. 3. - С. 473-485.
 101. Прима С. Б. Изотермический разрез диаграммы состояния системы W-Ni-Al в области W-Ni-NiAl при 1200 градусах Цельсия // Стабильные и метастабильные фазы в материалах. – Киев: ИПМ. - 1987. – С. 97-105.

102. Arbuzov M. P., Kachkovskaya E. T., Khaenko B. V. Structural X-ray diffraction study of the compound Ni_3Al alloyed with Ti, Cr and W // *Physics of Metals and Metallography*. – 1966. – T. 21. – №. 6. – С. 854-857.
103. Ochial S., Oya Y., Suzuki T. Alloying behaviour of Ni_3Al , Ni_3Ga , Ni_3Si and Ni_3Ge // *Acta Metallurgica*. – 1984. – T. 32. – №. 2. – С. 289-298.
104. Mishima Y., Ochiai S., Suzuki T. Lattice parameters of Ni (γ), Ni_3Al (γ') and Ni_3Ga (γ') solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements // *Acta metallurgica*. – 1985. – T. 33. – №. 6. – С. 1161-1169.
105. Alekseeva Z. M. Al-Ni-W (Aluminium-Nickel-Tungsten) // MSIT Ternary Evaluation Program, in MSIT Workplace. – 1993.
106. Sytshev A. E., Vadchenko S. G., Shchukin A. S. SHS in mechanoactivated Ni-Al-W blends: Some structural aspects // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2013. – T. 22. – №. 3. – С. 166-169.
107. Sytshev A. E., Vrel D., Kolobov Yu. R., Kovalev D. Yu., Golosov E. V., Shchukin A. S., Vadchenko S. G. Combustion synthesis in the Ni-Al-W system: Some structural features // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2013. – T. 22. – №. 2. – С. 110-113.
108. Сычев А. Е., Vrel D., Колобов Ю. Р., Ковалев И. Д., Голосов Е. В., Щукин А. С., Вадченко С. Г. Особенности структуро и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Композиты и наноструктуры*. – 2013. - №. 2. - С. 51-58.
109. Pfautsch H. The System Aluminium-Molybdenum-Nickel // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1925. – T. 19. – №. 4. – С. 125-127.
110. Roentgen P., Koch W. Influence of Heavy Metals on Alloys of Aluminium // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1933. – T. 25. – С. 182-185.
111. Korniyenko K., Kublii V. Al-Mo-Ni (Aluminium - Molybdenum - Nickel) // *Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11A3*. Springer, Berlin, Heidelberg. – 2005. – С. 166-196.
112. Guard R. W., Smith E. A. Constitution of nickel-base ternary alloys. // *J. Inst. Met.* – 1959-1960. – T. 88. – С. 283-287.

113. Bagaryatskii Y. A., Ivanovskaya L. E. Equilibrium Diagram for Ni-NiAl-Mo Alloys // *Doklady Akad. Nauk SSSR*. - 1960. – T. 132. – C. 339-342
114. Raman A., Schubert K. On the crystal structure of some alloy phases related to TiAl_3 , III, investigations in several T-Ni-Al and T-Cu-Al alloy systems // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1965. – T. 56. – C. 99-104.
115. Jackson M. R., Walter J. L. Superalloy eutectic composites with the VIA refractory elements – Cr, Mo, W // *Superalloys-Metallurgy and Manufacture*, AIME, N.Y. – 1976. – C. 341-350.
116. Aigeltinger E. H., Bates S. R., Gould R. W., Hren J. J., Rhines F. N. Phase equilibria in rapidly solidified nickel rich Ni-Mo-Al alloys // *Rapid solidification processing: Principles and technologies*. – 1978. – C. 291-305.
117. Pearson D. D., Lemkey F. D. Solidification and Properties of γ/γ' - αMo Ductile/Ductile Eutectic Superalloy // *Proc. Conf. Solidification and Casting of Metals*. – 1979. – C. 526-532.
118. Wakashima K., Hoguchi K., Suzuki T., Umekawa S. Reinvestigation of phase equilibria in the system Ni-Al-Mo and its implication to the elevated temperature stability of γ/γ' $\alpha\text{-Mo}$ aligned eutectics // *Acta metallurgica*. – 1983. – T. 31. - №. 11. – C. 1937-1944.
119. Kovacova K., Kristin J. Morphological properties of γ/γ' - αMo eutectic composite material // *Kovove Mater*. – 1984. – T. 22. – №. 3. – C. 347-356.
120. Kovacova K. Undirectional Solidification of Ni-Al-Mo Alloy // *Journal of crystal growth*. – 1984. – T. 66. – №. 2. – C. 426-430.
121. Miracle D. B., Lark K. A., Srinivas V., Lipsitt H. A. Nickel-aluminum-molybdenum phase equilibria // *Metallurgical Transactions A*. – 1984. – T. 15. – №. 3. – C. 481-486.
122. Nash P. Ni-base intermetallics for high temperature alloy design // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 1984. – T. 39. – C. 423-427.
123. Maslennikov S. B., Udovskii A. L., Burova N. N., Rodimkina V. A. The Ni-Al-Mo phase diagram in the 1300-2000°C range // *Russ. Metall*. – 1986. – №. 1. – C. 203-209.

124. Maslennikov S. B., Rodimkina V. A. Phase equilibria of the Ni-Al-Mo system for the Ni-NiAl-Mo composition range // Russ. Metall. – 1986. – №. 3. – C. 215-220.
125. Maslennikov S. B., Burova N. N., Rodimkina V. A. Ni-NiAl-Mo phase diagram in the 1200-700°C temperature range // Russ. Metall. – 1988. – №. 6. – C. 179-185.
126. Hong Y. M., Nakajima H., Mishima Y., Suzuki T. The γ solvus surface in Ni-Al-X (X= Cr, Mo, and W) ternary systems // ISIJ International. – 1989. – T. 29. – №. 1. – C. 78-84.
127. Hong Y. M., Mishima Y., Suzuki T. Accurate determination of γ' solvus in Ni-Al-X ternary systems // MRS Online Proceedings Library Archive. - 1988. - T. 133. – C. 429-440.
128. Maslennikov S. B., Rodimkina V. A. Phase changes in alloys of the system Ni-NiAl-Mo // Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. – 1989. – T. 1. – C. 194-198.
129. Mishima Y., Hong Y. M., Suzuki T. Determination of the γ solvus surface in Ni-Al-X ternary systems // Materials Science and Engineering: A. - 1991. - T. 146. - №. 1-2. - C. 123-130.
130. Grushko B., Mi S., Highfield J. G. A study of the Al-rich region of the Al-Ni-Mo alloy system // Journal of alloys and compounds. – 2002. – T. 334. – №. 1-2. – C. 187-191.
131. Pryakhina L. I. Myasnikova K. P., Markiv V. Ya., Burnasheva V. V. Investigation of the molybdenum-nickel-aluminium ternary system // Phase Diagrams of Metal Systems, Nauka, Moscow. – 1971. – C. 112-116.
132. Markiv V. Ya., Burnashova V. V., Pryakhina L. L., Myasnikova K. P. Phase equilibria in the Mo-Ni-Al system // Russ. Metall. 1969. – №. 5. – C. 117-119
133. Virkar A. V., Raman A. Alloy chemistry of sigma (β U)-related phases // Zeitschrift für Metallkunde. – 1969. – T. 60. – C. 594-600.
134. Kaufman L., Nesor H. Calculation of superalloy phase diagrams: Part II // Metallurgical Transactions. – 1974. – T. 5. – №. 7. – C. 1623-1629.
135. Kaufman L., Dinsdale A. T. Summary of the proceedings of the CALPHAD XXVII Meeting, 17-22 May 1998, Beijing, China // Calphad. – 1999. – T. 23. - №. 3-4. – C. 265-303.

136. Lu X. G., Cui Y., Jin Z. Experimental and thermodynamic investigation of the Ni-Al-Mo system // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1999. – T. 30. – №. 7. – C. 1785-1795.
137. Raghavan V. Al-Mo-Ni (Aluminum-Molybdenum-Nickel) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2006. – T. 27. – №. 4. – C. 393-396.
138. Saunders N. The Al-Mo system (aluminum-molybdenum) // Journal of Phase Equilibria. – 1997. – T. 18. – №. 4. – C. 370-378.
139. Kubaschewski O. Aluminum-Molybdenum-Nickel // Ternary Alloys. – 1993. – T. 7. – C. 199-218.
140. Palm M., Sanders W., Sauthoff G. Phase equilibria in the Ni-Al-Ta system // Zeitschrift für Metallkunde. – 1996. – T. 87. – №. 5. – C. 390-398.
141. Zakharov A. Aluminium-Nickel-Tantalum // Ternary alloys. Effenberg G. (Ed.) – 1993. – T. 7. – C. 483-497.
142. Miura S., Hong Y. M., Suzuki T., Mishima Y. Liquidus and solidus temperatures of Ni-solid solution in Ni-Al-X (X= V, Nb and Ta) ternary systems // Journal of Phase Equilibria. – 2001. – T. 22. – №. 3. – C. 345.
143. Johnson D. R., Oliver B. F. Ternary peritectic solidification in the NiAl-Ni₂AlTa-NiAlTa system // Materials Letters. – 1994. – T. 20. – №. 3-4. – C. 129-133.
144. Da Rocha F. S., Fraga G. L. F., Brandao D. E., Da Silva C. M., Gomes A. A. Specific heat and electronic structure of heusler compounds Ni₂TAl (T= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) // Physica B: Condensed Matter. – 1999. – T. 269. – №. 2. – C. 154-162.
145. Subramanian P. R., Miracle D. B., Mazdiasni S. Phase relationships in the Al-Ta system // Metallurgical Transactions A. – 1990. – T. 21. – №. 2. – C. 539-545.
146. Okamoto H. Ni-Ta (nickel-tantalum) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2000. – T. 21. – №. 5. – C. 497.
147. Predel B., Madelung O. Ni-Ta (Nickel-Tantalum) // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5I. (Ni-Np – Pt-Zr). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 1998.
148. Predel B. Al-Ta (Aluminum - Tantalum) // Landolt-Börnstein - Group IV Physical

- Chemistry 12A. (Ac-Ag ... Au-Zr). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2006.
149. Zhou S., Chen L. Q., MacKay R. A., Liu Z. K. Evaluation of the thermodynamic properties and phase equilibria of the ordered γ' and disordered γ phases in the Ni-Al-Ta system // MRS Online Proceedings Library Archive. – 2003. – T. 755. – C. 443-450.
 150. Villars P., Prince A., Okamoto H. Al-Ni-Ta. // Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. – ASM International. - 1995. – T. 4. – C. 4186-4192.
 151. Kuznetsov V. Al-Ni-Ta (Aluminium - Nickel - Tantalum) // Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11A3. - Springer, Berlin, Heidelberg. – 2005.
 152. Zeumert B., Sauthoff G. Intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. I. Basic properties // Intermetallics. - 1997. - T. 5. - №. 7. - C. 563-577.
 153. Machon L., Sauthoff G. Deformation behaviour of Al-containing C14 Laves phase alloys // Intermetallics. – 1996. – T. 4. – №. 6. – C. 469-481.
 154. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1995. – T. 4. - №. 4. – C. 351-362.
 155. Romankov S., Sha W., Kaloshkin S. D., Kaevitser K. Fabrication of Ti-Al coatings by mechanical alloying method // Surface and Coatings Technology. – 2006. – T. 201. – №. 6. – C. 3235-3245.
 156. Romankov S., Kaloshkin S. D., Hayasaka Y., Sagdoldina Z., Komarov S. V., Hayashi N., Kasai E. Structural evolution of the Ti-Al coatings produced by mechanical alloying technique // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 483. – №. 1-2. – C. 386-388.
 157. Merzhanov A. G. History and recent developments in SHS // Ceramics international. – 1995. – T. 21. – №. 5. – C. 371-379.
 158. Bautista C. S., Ferriere A., Rodríguez G. P., López-Almodovar M., Barba A., Sierra C., Vázquez A. J. NiAl intermetallic coatings elaborated by a solar assisted SHS process // Intermetallics. – 2006. – T. 14. – №. 10-11. – C. 1270-1275.

159. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Т. 337. – №. 1-2. – С. 221-225.
160. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. // М.: Машиностроение. – 1996. – Т. 3-1. – 872 с.
161. ASM Handbook Volume 3. Alloy Phase Diagrams // ASM international. - 1992. – Т. 3. – 1741 с.
162. Бокштейн Б. С. Внуков В. И., Голосов Е. В., Карпов М. И., Колобов Ю. Р., Коржов В. П., Родин А. О. Структура и диффузионные процессы в слоистых композитах системы Cu-Ti // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2009. – Т. 52. – №. 8. – С. 40-44.
163. Голосов Е. В., Колобов Ю. Р., Иванов М. Б. Карпов М. И., Внуков В. И., Коржов В. П., Лигачев А. Е. Фазообразование на межслойных границах многослойных композитов Cu-Ti и Cu-Ti(Nb) // *Материаловедение*. – 2009. - №. 11. - С. 19-24.
164. Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovalev D. Y., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Son S. F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: influence of mechanical activation // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Т. 405. – №. 2. – С. 778-784.
165. Poulsen K. E., Rubaek S., Langer E. W. A new intermetallic phase in the W-Ni system // *Scripta Metallurgica*. – 1974. – Т. 8. – №. 11. – С. 1297-1300.
166. Vladimirov A. B., Kajgorodov V. N., Klotsman S. M., Trakhtenberg I. Sh. Volume diffusion of cobalt and tungsten in nickel // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1978. – Т. 46. – №. 6. – С. 1232-1239.
167. Takahashi T., Minamino Y., Asada T., Jung S. B., Yamane T. Interdiffusion and size effects in Ni-base binary alloys // *Journal of High Temperature Society of Japan*. – 1996. – Т. 22. – №. 3. – С. 121-128.
168. Филатов В. М., Найбороденко Ю. С. О механизме горения никель-алюминиевых термитов // *Физика горения и взрыва*. - 1992. - №. 1. – С. 53-58.

169. Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Varma A. Volume combustion modes in heterogeneous reaction systems // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2002. – Т. 10. – №. 1. – С. 31-36.
170. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов // М.: МИР. – 1967. - 170 с.
171. Новикова М. Б., Будберг П. Б. Фазовое состояние литых сплавов системы Ni-NiAl-W // Металлы. - 1986. - №. 4. - С. 104-108.
172. Базылева О. А., Туренко Е. Ю., Шестаков А. В. Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава на основе интерметаллида NiAl // Труды ВИАМ. – 2014. – №. 9.
173. Sadiq S., West D. R. F. The coarsening of γ' particles in Ni-Ai-Mo-Ta and Ni-Al-Mo-W alloys // Scripta Metallurgica. - 1985. - Т. 19. - №. 7. - С. 833-837.
174. Flemings M. C. Solidification Processing // McGraw-Hill Book Company. – 1974. – 423 с.
175. Sytshev 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 // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 2009. – Т. 18. – №. 3. – С. 213-216.
176. Enzo S., Frattini R., Canton P., Monagheddu M., Delogu F. Neutron diffraction study of mechanically alloyed and in situ annealed Al₇₅Mo₂₅ powders // Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 87. – №. 6. – С. 2753-2759.
177. Enzo S., Frattini R., Canton P., Mulas G., Radaelli P. A study of Al-Mo alloys synthesized by mechanical treatment and annealed in-situ // Nanostructured Materials. – 1999. – Т. 12. – №. 1-4. – С. 547-550.
178. Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Kovalev D. Yu., Rouvimov S., Nepapushev A. A., Mukasyan A. S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni+ Al powder mixture // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Т. 577. – С. 600-605.
179. ASM Handbook Volume 9. Metallography and Microstructures // ASM International. – Т. 9. - 2004 – 2733 с.

180. Milenkovic S., Coelho A. A., Caram R. Directional solidification processing of eutectic alloys in the Ni–Al–V system // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Т. 211. – №. 1-4. – С. 485-490.
181. Milenkovic S., Caram R. Growth morphology of the NiAl–V in situ composites // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Т. 143. – С. 629-635.
182. Karma A., Plapp M. New insights into the morphological stability of eutectic and peritectic coupled growth // *The Journal of The Minerals*. – 2004. – Т. 56. – №. 4. – С. 28-32.
183. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: Учеб. пособие для техн. вузов // М.: Высш. школа. - 1982. - 528 с.
184. Villars P., Calvert L. D., Pearson W. B. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Volumes 1, 2, 3 // American Society for Metals, – 1985. – 3258 с.
185. Bei H., George E. P. Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy // *Acta Materialia*. – 2005. – Т. 53. – №. 1. – С. 69-77.
186. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости // М.: Диалог-МГУ. - 2000. - 292 с.
187. Cline H. E., Walter J. L., Koch E. F., Osika L. M. The variation of interface dislocation networks with lattice mismatch in eutectic alloys // *Acta Metallurgica*. – 1971. – Т. 19. – №. 5. – С. 405-414.
188. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. Современная кристаллография (в четырёх томах). Том 3. Образование кристаллов // М.: Наука. - Т. 3. – 1980. – 407 с.
189. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал. Металлургия чистых металлов и их сплавов // *Металлургия*. - 1968. – 312 с.
190. Shcherbakov V. A., Telepa V. T., Shcherbakov A. V. Fused TiC by electrothermal explosion under pressure // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2015. – Т. 24. - №. 4. – С. 251–252.

191. Телепа В. Т., Щербаков В. А., Щербаков А. В. Получение композита TiC–30 вес.% Fe методом электротеплового взрыва под давлением // Letters on materials. – 2016. - Т. 6. - №. 4. - С. 286-289.
192. Shcherbakov V. A., Gryadunov A. N., Telepa V. T., Shcherbakov A. V. Electrothermal explosion under pressure: Ti–C blends in porous electroconducting envelope // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – Т. 25. - №. 1. – С. 39–42.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акт испытаний образцов тяжелого сплава на основе вольфрама системы W-Ni-Al, полученных методом СВС технологии.

Настоящий Акт составлен по результатам совместных инициативных исследований АО НПО «Прибор» - Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова (ИСМАН). Исходя из практических задач, АО НПО Прибор была поставлена задача по определению возможности изготовления деталей/заготовок из тяжелого сплава на основе вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), для применения в изделиях специального назначения.

Для изготовления опытных образцов методом СВС-технологии АО НПО «Прибор» были поставлены ИСМАН порошки исходных материалов: вольфрама W 0,8 (0,6-1,0 мкм), никеля ПНК-УТ4 (менее 20 мкм) и алюминиевого сплава АСП-35AlSi10Mg (менее 50 мкм).

В рамках выполненных исследований ИСМАН разработал и получил композиционный материал на основе 90 об. % W + 10 об. % (Ni+Al), относящийся к категории «тяжелых сплавов», широко применяемых для изготовления различных деталей специального назначения: утяжелителей, электрических контактов, а также комплектующих продукции оборонной промышленности.

Образцы тяжелого сплава, содержащего 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al), были синтезированы в режиме СВС методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением с использованием исходных реагентов порошков вольфрама, никеля и алюминиевого сплава.

Проведенные микроструктурные исследования показали, что синтезированный тяжелый сплав состоит из равномерно распределённых по объёму зерен вольфрама W, окруженных связкой в виде тонких межзеренных прослоек или областей связки размером до 10 мкм на основе твердого раствора на основе никеля Ni и алюминия Al, а также небольшого количества кремния Si. В связке присутствуют незначительные количества примеси кремния, кислорода, магния, которые являются компонентами алюминиевого сплава АСП-35AlSi10Mg.

При металлографическом анализе выявлена вытянутая форма зёрен вольфрама. Деформация зёрен вольфрама обусловлена действием нагрузки (давление сжатия 96 МПа) при проведении ЭТВ.

На поверхности зерен вольфрама хорошо просматриваются контактные площадки (зоны контакта) между зёрнами, излом имеет в основном межзеренный характер.

В таблице 1 приведены физико-механические свойства синтезированного сплава. Синтезированный сплав практически беспористый.

Таблица 1.

Гидростатическая плотность, кг/м ³	15,7
Открытая пористость, %	не более 0,2
Прочность на сжатие, МПа	2430÷2600
Микротвёрдость Нц, МПа	4820

Выводы

1. В результате проведенного эксперимента показана возможность синтеза тяжелого сплава на основе вольфрама состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al) методом электротеплового взрыва (ЭТВ).
2. Синтезированный тяжелый сплав обладает высокими механическими свойствами: предел прочности при сжатии 2400÷2600 Мпа, предел текучести при сжатии 150 Мпа и микротвёрдость 4820 Мпа, что по уровню значений соответствует упрочненному тяжелому сплаву.
3. Результаты эксперимента показывают возможность получения заготовок из тяжелого сплава методом СВС-технологии за одну операцию с обеспечением высоких прочностных характеристик (на уровне упрочненного тяжелого сплава), что позволяет считать метод СВС более экономичным по сравнению с традиционным методом изготовления деталей путем прессования, спекания и деформационного упрочнения.
4. Целесообразно продолжить работы с целью повышения комплекса физико-механических характеристик и подготовки предложений для создания опытно-промышленной СВС-технологии изготовления деталей и заготовок из тяжелого сплава на основе вольфрама.

Начальник службы главного технолога-
главный технолог АО НПО Прибор, к.т.н.

А.Н. Свободов



**Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение**



**«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

12.12.2017	074626	2017143337
<i>Дата поступления</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ (дата регистрации) оригинал документа заявки 12 ДЕК 2017 074626-011117	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № (85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу	ВХОДЯЩИЙ №
☐ (86) (регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные национальным ведомством) ☐ (87) (номер и дата международной публикации международной заявки) ☐ (96) (номер первой заявки и дата ее подачи) ☐ (97) (номер и дата публикации первой заявки)	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (полный адрес, фамилия и инициалы или наименование адресата) 142432, Московская обл., Подгоспский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8, ИСМАН, отдел патентования и лицензирования Телефон: 8(496)5246332 Факс: 8(496)5246222 Адрес электронной почты: АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (заполняется при подаче заявки на секретное изобретение)	
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Способ изготовления наноразмерных нитей из вольфрама и молибдена в виде разветвленных пучков		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (с указанием юридического адреса, места жительства или места нахождения, названия страны и почтового индекса)) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), (RU), Черноголовка, Россия, 142432		ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1035006109753 КПП 503101001 ИНН 5031005368 СНИЛС ДОКУМЕНТ (серия, номер) КОД СТРАНЫ (если он установлен) RU
☐ изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: ☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком исполнитель работ (указать наименование) ☐ исполнителем работ по: ☐ государственному контракту ☐ муниципальному контракту заказчик работ (указать наименование) Контракт от №		☐ патентный поверенный ☐ представитель по доверенности ☐ представитель по закону
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ (указывается фамилия, имя, инициалы (последнее – при наличии) лица, назначенного заявителем своим представителем для ведения дела по получению патента от его имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности или являющегося таковым в силу закона)		

Общее количество документов в листах	58	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)	0	Киселева Е.А.
Количество платежных документов	1	
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются на сайте ФИПС по адресу «www.fips.ru» в разделе «Информационные ресурсы / Открытые реестры»		