

Fine structure of transition layer formed between NiAl melt and W substrate during self-propagating high-temperature synthesis

A. S. Shchukin[†], A. E. Sytshev

[†]shchukin@ism.ac.ru

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS, 8 Academician Osipyan st., 142432, Chernogolovka, Russia

Ni-Al intermetallic was joined to a tungsten substrate by using the technique of SHS welding. A transition layer with complex gradient structure about 400 μm thick was found to contain W based dendrites, pseudo-binary NiAl-W eutectic, and the precipitates of W containing phase below 50 nm in their size. In order to better understand the morphology of the transition layer, acid leaching with 4% HCl – 3% H₂O₂ aqueous solution was used to remove a NiAl layer from the burned sample, leaving intact the W based phases and W. The presence of the symmetry axes of the first, second, and third order in the dendrites is indicative of a low crystallization rate. In leached samples, the transition zone exhibited the presence of the branching bundles of W containing fibers around 10 μm long and 50 nm in diameter. On the surface of leached samples, there were the columnar dendrites oriented normally to the surface and the globules of the W based phase (80–86 at. % W, 16–14 at. % Ni and 0–4 at. % Al). The above structure of the transition zone explains strong joining between the W substrate and SHS produced NiAl.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis (SHS), NiAl, W, dendrites, nanofiber.

Тонкая структура переходной зоны, образующаяся между расплавом NiAl и подложкой из W при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе

Щукин А. С.[†], Сычëв А. Е.

[†]shchukin@ism.ac.ru

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
ул. Академика Осипяна 8, 142432, Черноголовка, Россия

В работе были проведены эксперименты по взаимодействию W подложки с расплавом на основе Ni-Al в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При соединении W-подложки с интерметаллидом NiAl в процессе СВС происходит формирование градиентного сварного соединения толщиной около 400 мкм. При исследовании микроструктуры переходного слоя в нём обнаружены дендриты фазы на основе W, псевдобинарная эвтектика NiAl-W, содержащая преципитаты W-содержащей фазы размером менее 50 нм. Для выявления тонких структурных составляющих переходной зоны было применено химическое травление в смеси 4% HCl + 3% H₂O₂, которое позволяет удалить интерметаллидную наплавку на основе NiAl с W-подложки. В основном химическое травление позволяет вытравить интерметаллидную матрицу NiAl, не взаимодействуя с W фольгой и фазами на основе W. В переходной зоне обнаружены дендриты W-содержащей фазы, имеющие оси 1, 2 и 3 порядков, что указывает на медленную скорость кристаллизации расплава. В результате химического травления в переходной зоне были обнаружены тонкие структурные составляющие в виде интенсивно ветвящихся пучков W-содержащих волокон, состоящих из нитей длиной около 10 мкм и толщиной 50 нм. На поверхности W подложки обнаружены столбчатые дендриты, растущие перпендикулярно к её поверхности, и глобулярные выделения фазы на основе W (80 ÷ 86 ат. % W, 16 ÷ 14 ат. % Ni и 0 ÷ 4 ат. % Al). Подобная 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.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), NiAl, W, дендриты, нанонити.

1. Введение

Исследования фазообразования в тройной системе Ni-Al-W [1, 2] показали, что эвтектические сплавы NiAl-W могут использоваться в качестве основы для получения NiAl нанопористых фольг, вольфрамовых наноразмерных нитей и проволок [3–6]. Метод направленной кристаллизации Бриджмена для получения эвтектических сплавов NiAl-W с последующим электрохимическим селективным вытравливанием либо вольфрамовых монокристаллических нанонитей, либо интерметаллидной матрицы применялся в работах [1–6].

Экспериментальные и теоретические исследования процесса кристаллизации эвтектических сплавов [7–15] показали, что изменяя условия кристаллизации (скорость роста, температурный градиент) можно управлять структурой эвтектики — толщиной эвтектических волокон и расстоянием между ними. Слишком большая или слишком малая скорость роста приводит к образованию ячеистой или вырожденной структуры, т.е. с сильно различающейся микроструктурой в разных зёрнах одного образца [16, 17], поэтому скорость роста при направленной кристаллизации варьируется в небольшом диапазоне. При фиксированной скорости роста толщина волокон и расстояния между ними будут меньше при большем температурном градиенте [15].

В [18, 19] показано, что при бомбардировке ионами гелия на поверхности W образуется структура типа «пуха» состоящая из наноразмерных волокон и дендритов; такая поверхность обладает почти нулевой отражающей способностью и применяется в гелиотехнике и токамаках.

Ранее было обнаружено, что на границе раздела между NiAl и W в дисперсно-упрочнённом композиционном материале NiAl-W, полученном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), происходит реактивная диффузия с предположительным образованием интерметаллидов W_2Ni и WNi [20, 21]. В работе [22] после длительного отжига при $900^\circ C$ образцов системы Ni-Al-W различного состава были обнаружены интерметаллиды NiW и Ni_4W .

Для псевдобинарной системы NiAl-W эвтектическая точка соответствует 1,5 ат. % W при $1664^\circ C$ [1, 23]. Эта температура близка к температуре СВС-реакции в системе Ni-Al, которая составляет примерно $1638^\circ C$ [24], что недостаточно для плавления тугоплавких металлов, таких как W, имеющего температуру плавления $3422^\circ C$. При горении системы Ni-Al в режиме СВС образуется большое количество жидкой фазы, а растворение W в расплаве Ni-Al определяется диффузионными процессами на границе раздела твёрдое – жидкость и временем остывания продукта реакции. Растворимость W в жидком Ni достигает 17,5 ат. % при температуре $1510^\circ C$ [25], и W в жидком Al около 15 ат. % при температурах выше $1300^\circ C$ [26, 27].

В работе [28] исследована структура переходной зоны, формирующейся в процессе СВС при взаимодействии расплава Ni-Al с металлической подложкой W. Были обнаружены дендриты W и псевдобинарная эвтектика на основе NiAl, содержащая преципитаты W-содер-

жащей фазы размером около 50 нм.

Данная работа посвящена исследованию тонкой структуры переходной зоны с применением химического травления для выявления структурных составляющих.

2. Методика эксперимента

Для проведения экспериментов использовали металлическую подложку в виде вольфрамовой фольги толщиной 200 мкм и порошки Ni — ПНЭ и Al — АСД-1. W фольгу предварительно очищали спиртом, запрессовывали в смесь порошков Ni + Al эквимолярного состава в виде прямоугольной таблетки размером 30×13 мм и массой 5 г (рис. 1). Эксперименты проводили в среде Ar при давлении 1 атм с приложением к образцам нагрузки 6,65 кПа. При помощи нагревательного столика производили предварительный нагрев исходного образца до температуры $510 \pm 10^\circ C$ с последующим инициированием СВС-реакции при помощи электрической спирали. Подогрев нагревательного столика отключали через 60 сек после начала СВС реакции.

С целью исследования тонкой структуры синтезированного материала, образцы разрезали, шлифовали, а затем подвергали химическому травлению в смеси 4% HCl + 3% H_2O_2 в течение 70 часов с последующей промывкой в дистиллированной воде и высушиванием.

Микроструктурные исследования синтезированных образцов проводились на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA Plus с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

В результате СВС-реакции сформировалось плотное сварное соединение фольги W с образовавшимся в процессе химической реакции интерметаллидом на основе NiAl. Область сварного соединения представляет собой переходную зону толщиной $200 \div 400$ мкм (рис. 2с) в которой обнаружены дендритная псевдобинарная эвтектика NiAl-W, дендриты фазы на основе W, а так же интерметаллидная фаза Ni_3Al содержащая W (примерно до 3,5 ат. %).

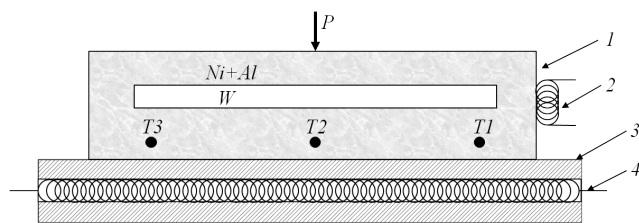


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — таблетка из Ni + Al с запрессованной W фольгой; 2 — поджигающая спираль; 3 — графитовая подложка; 4 — нагревающая спираль; T1, T2, T3 — термопары; P — нагрузка.

Fig.1. Scheme of experiment. 1 — sample of Ni + Al with pressed W foil; 2 — initiating spiral; 3 — graphite substrate; 4 — heating spiral; T1, T2, T3 — thermocouples; P — loading.

Химическое травление позволило отделить W подложку от интерметаллидного покрытия на основе NiAl, а так же 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 тонкие структурные составляющие в виде W-содержащих волокон, сформированных в объёме материала в виде пучков нитей (рис. 2а, б) длиной до 5 ÷ 10 мкм и толщиной около 50 нм. Пучки эвтектических волокон растут разнонаправленно. Каждый пучок волокон имеет центр кристаллизации и преимущественное направление роста в пределах одной полусферы. В процессе роста 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 [29], происходит ветвление затвердевающих ячеек, как «саморегуляция» для уменьшения расстояния между соседними ячейками вследствие изменения градиента концентрационного переохлаждения.

В переходной зоне обнаружены дендриты фазы на основе W. По данным энерго-дисперсионного анализа дендриты содержат до 16 ат. % Ni и до 4 ат. % Al.

Формирование дендритов происходит по всей толщине переходной зоны. Для вольфрама, как металла с ОЦК-решёткой, основной формой дендритов являются дендриты с направлением роста $\langle 111 \rangle$. На рис. 2д по-

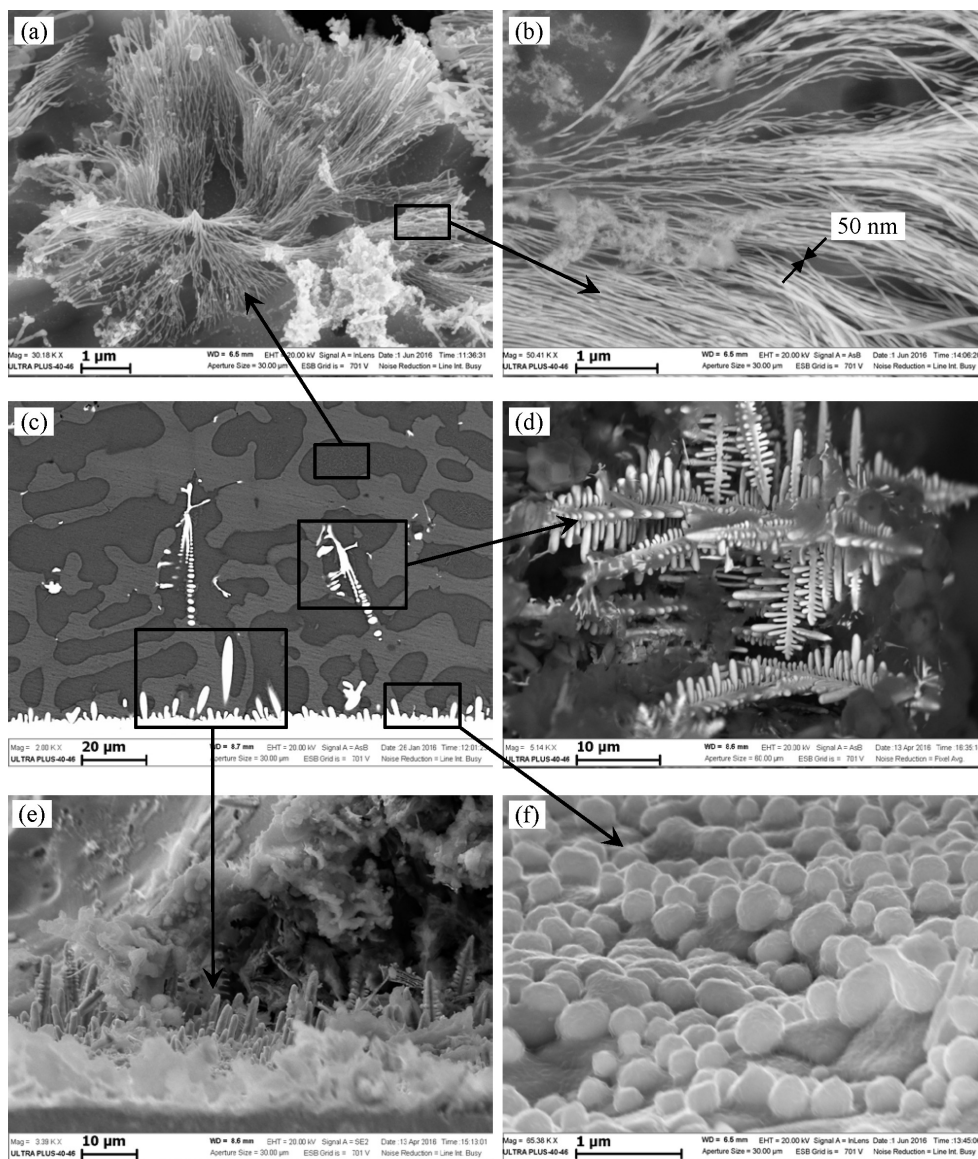


Рис. 2. (а, б) — пучки волокон, вытравленные из эвтектики NiAl-W; (с) — микроструктура сварного соединения между W фольгой и интерметаллидом NiAl до травления; (д) — дендриты в переходном слое после травления; (е, ф) — глобулярные и дендритоподобные образования на поверхности W фольги после травления.

Fig. 2. SEM images of the bundles of fibers etched from NiAl-W eutectic (a, b); welded joint section between W foil and NiAl intermetallide before etching (c); dendrites in the transition layer after etching (d) and globular and dendritic-like formations on the W surface of the foil after etching (e, f).

казаны 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.

В результате СВС-реакции произошла модификация поверхности W подложки с образованием на её поверхности глобулярных выделений и столбчатых дендритов (рис. 2e, f). Рост дендритов происходит перпендикулярно поверхности раздела твёрдое-жидкость независимо от ориентации кристаллов в приповерхностном слое подложки [29]. Так как при высокой скорости роста возможно изменение направления роста в сторону предпочтительного кристаллографического направления ($\langle 100 \rangle$ для металлов с кубической решёткой), дендриты на поверхности W фольги имеют преимущественно нормальную ориентацию к поверхности подложки. Высота дендритов на поверхности W фольги достигает 30 мкм.

Помимо дендритов на поверхности W фольги присутствует обильное глобулярное декорирование (рис. 2f, поверхность W фольги после травления). Субмикронные глобулярные образования на поверхности W подложки имеют размер около $200 \div 500$ нм. Состав (рис. 3) приповерхностного слоя подложки — до 5 ат. % Ni в W, а приповерхностных дендритов такой же, как и свободных дендритов в переходной зоне (до 16 ат. % Ni и до 4 ат. % Al). Подобная 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 нами ранее в работах [20, 21], где было обнаружено образование глобул на поверхности частиц W в процессе СВС порошковой смеси Ni-Al-W.

4. Выводы

1. Исследована тонкая структура переходной зоны в слоевой системе NiAl-W состоящая из пучков наноразмерных волокон и дендритов на основе W.

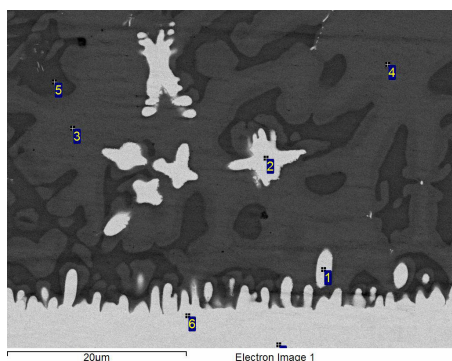


Рис. 3. Микроструктура сварного соединения между W и NiAl до травления и результаты энерго-дисперсионного микроанализа, ат.%.
Fig. 3. SEM image of welded joint section between W foil and NiAl intermetallic before etching and appropriate EDS data (at. %).

2. Показана возможность модификация структуры поверхности W подложки с помощью СВС с последующим химическим вытравливанием, которое позволяет полностью удалить интерметаллидную наплавку с W подложки.

Благодарность/Acknowledgements. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература/References

1. S. Milenkovic, A. Schneider, G. Frommeyer. *Intermetallics*. **19**(3), 342–349 (2011), doi: 10.1016/j.intermet.2010.10.019
2. A.W. Hassel, A.J. Smith, S. Milenkovic. *Electrochimica Acta*. **52**(4), 1799–1804 (2006), doi: 10.1016/j.electacta.2005.12.061
3. A.W. Hassel, B. Bello-Rodriguez, A.J. Smith, Y. Chen, S. Milenkovic. *Phys. Status Solidi B*. **247**(10), 2380–2392 (2010), doi: 10.1002/pssb.201046433
4. S. Milenkovic, S. Drensler, A.W. Hassel. *Phys. Status Solidi A*. **208**(6), 1259–1264 (2011), doi: 10.1002/pssa.201000968
5. C. Fenster, A.J. Smith, A. Abts, S. Milenkovic, A.W. Hassel. *Electrochemistry Communications*. **10**(8), 1125–1128 (2008), doi: 10.1016/j.elecom.2008.05.008
6. V. Cimalla et al. *Journal of Nanomaterials*. **2008**, Article ID 638947 (2008), doi: 10.1155/2008/638947
7. C. Zener. *Trans. Met. Soc. AIME*. **167**, 550–595 (1946)
8. J.D. Hunt, K.A. Jackson. *Trans. Met. Soc. AIME*. **236**, 843–852 (1966)
9. K.A. Jackson, J.D. Hunt. *Trans. Met. Soc. AIME*. **236**, 1129–1141 (1966)
10. B.E. Sundquist. *Metall. Trans.* **4**, 1919–1934 (1973)
11. M. Hillert. *Acta Metall.* **30**, 1689–1696 (1982)
12. H.E. Cline. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 1098–1100 (1980), doi: 10.1063/1.91886
13. E. Brener, H. Müller-Krumbhaar, D. Temkin. *Europhysics Letters*. **17**(6), 535–540 (1992), doi: 10.1209/0295-5075/17/6/010
14. K. Kassner. *Pattern formation in diffusion-limited crystal growth*. Singapore: World Scientific. (1996), doi: 10.1142/9789812832023

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

15. S. Milenkovic, A. W. Hassel, A. Schneider. *Nano Letters*. **6**(4), 794–799 (2006), doi: 10.1021/nl0514238
16. S. Milenkovic, A. Coelho, R. Caram. *Journal of Crystal Growth*. **211**(1-4), 485–490 (2000), doi: 10.1016/S0022-0248(99)00783-6
17. S. Milenkovic, R. Caram. *Journal of Materials Processing Technology*. **143–144**, 629–635 (2003), doi: 10.1016/S0924-0136(03)00449-7
18. S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima, S. Kajita. *Plasma and Fusion Research: Rapid Communications*. **1**, 51 (2006), doi: 10.1585/pfr.1.051
19. Yu. V. Martynenko, M. Yu. Nagel'. *Plasma Physics Reports*. **38**(12), 996–999 (2012), doi: 10.1134/S1063780X12110074
20. A. E. Sytshev, D. Vrel, Yu. R. Kolobov, D. Yu. Kovalev, E. V. Golosov, A. S. Shchukin, S. G. Vadchenko. *Int. Journal of SHS*. **22**(2), 110–113 (2013), doi: 10.3103/S1061386213020118
21. A. E. Sytshev, D. Vrel, Yu. R. Kolobov, I. D. Kovalev, E. V. Golosov, A. S. Shchukin, S. G. Vadchenko. *Композиты и наноструктуры*. **2**, 51–58 (2013). (in Russian) [A. E. Сычев, D. Vrel, Ю. Р. Колобов, И. Д. Ковалев, Е. В. Голосов, А. С. Щукин, С. Г. Вадченко. *Композиты и наноструктуры*. **2**, 51–58 (2013).]
22. P. Brož, J. Buršík, Z. Stará. *Monatshefte für Chemie*. **136**(11), 1915–1920 (2005), doi: 10.1007/s00706-005-0391-y
23. K. Kornienko, V. Kublii, O. Fabrichnaya, N. Bochvar. Al-Ni-W (Aluminium — Nickel — Tungsten). In: *Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry*. (2005), doi: 10.1007/10915998_34
24. V. I. Itin, Yu. S. Naiborodenko. *High-temperature synthesis of intermetallic compounds*. Tomsk: Tomsk. Univ. (1989) 214 p. (in Russian) [В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко. *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*. 1989. 214 с.]
25. N. P. Lyakishev. *Constitution diagrams of binary metallic systems*. Moscow: Mashinostroenie. **3–1**, (1996) 872 p. (in Russian) [Н. П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. М.: Машиностроение. **3–1**, 1996. 872 с.]
26. N. P. Lyakishev. *Constitution diagrams of binary metallic systems*. Moscow: Mashinostroenie. **1**, (1996) 992 p. (in Russian) [Н. П. Лякишев *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. М.: Машиностроение. **1**, 1996. 992 с.]
27. *ASM Handbook*. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams. (1992) 1741 p.
28. A. S. Shchukin, S. G. Vadchenko, A. E. Sytshev. *Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings*. **2**, 72–78 (2017). (in Russian) [А. С. Щукин, С. Г. Вадченко, А. Е. Сычев. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. **2**, 72–78 (2017).]
29. M. C. Flemings. *Solidification processing*. McGraw-Hill Book Company, New York. (1974)