



УДК: 539.234+669.017.3

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ НАГРЕВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ФОЛЬГ Al/Ti, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. И. Устинов, Л. А. Олиховская, Т. В. Мельниченко,
А. Е. Шишкин, Я. И. Матвиенко

Методами дифференциального термического анализа, рентгенодифракционными и сканирующей электронной микроскопии исследованы структурные превращения, происходящие при нагревании толстых многослойных фольг Al/Ti, полученных электронно-лучевым послойным осаждением компонент из паровой фазы. При повышении температуры от 350 до 650 °С в фольге происходит последовательное формирование интерметаллидных соединений системы Al-Ti, обогащенных титаном. На всех стадиях превращения (вплоть до 650 °С) структура фольги является гетерофазной.

Structural transformations proceeding during heating of thick multi-layer Al/Ti foils, produced by electron beam layer-by-layer deposition of components from a vapor phase, have been studied using methods of differential thermal analysis, X-ray diffraction methods and scanning electron microscopy. With increase in temperature from 350 up to 650 °C a successive formation of intermetallic compounds of Al/Ti system, enriched with titanium, is occurred in a foil. At all stages of transformation up to 650 °C temperature the foil structure is heterophase.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; многослойная фольга; фазовое превращение

Интерес к процессам, происходящим в многослойных системах, которые состоят из чередующихся слоев титана и алюминия, обусловлен возможностью использования их в качестве защитных покрытий [1–3], материалов для сварки [4, 5], компонент для изготовления композитов и т. п. [6–11]. В большинстве случаев исследования структурных превращений на границе раздела слоев титана и алюминия, которые приводят к образованию интерметаллидных фаз, выполнялись на слоистых структурах, составленных из отдельных титановых и алюминиевых фольг (ламинатные структуры), подвергшихся механической и термической обработке [6–16]. Достаточно большое количество работ посвящено изучению фазовых превращений в многослойных фольгах Ti/Al, полученных методами магнетронного напыления [4, 5, 17–23].

Результаты выполненных исследований показали, что независимо от типа объектов (ламинатные или осажденные многослойные структуры) нагрев инициирует процессы реакционной диффузии атомов компонент, в результате которых на границах раздела слоев алюминия и титана образуются соединения системы Al-Ti. Причем в большинстве случаев первой и единственной формирующейся фазой является соединение Al₃Ti [7–12, 17]. Некоторые исследователи сообщают, что при повышении температуры или увеличении времени отжига ламинатных структур [13, 15] и многослойных фольг, полученных магнетронным напылением [18], после-

дующие превращения приводят к формированию соединения AlTi.

Авторы работ [19, 20] установили, что на последовательность образования фаз в многослойных фольгах, полученных магнетронным напылением, может влиять период чередования слоев (сумма толщины одного слоя алюминия и одного слоя титана). Так, нагрев фольг с периодом до 200 нм приводит к формированию непосредственно соединения AlTi в фольгах с периодами 500 и 1000 нм, этому предшествует образование промежуточных фаз Al₃Ti и Al₂Ti. Одностадийный процесс образования фазы AlTi наблюдали также в том случае, когда период чередования слоев составлял 5 нм [21]. При увеличении периода до 500 нм формирование фазы AlTi происходило через промежуточные стадии, когда в образце обнаруживались одновременно фазы Al₃Ti и Ti₃Al.

Как показали исследования других многослойных систем, например фольг Al/Ni [24, 25], одним из факторов, определяющих путь и кинетику реакций при нагреве, является структура слоев (прежде всего размер зерен). Поскольку в осажденных слоистых системах средний размер зерен и толщина слоя приблизительно равны, то наблюдаемое различие в реакционных процессах, происходящих в Al/Ti фольгах с малыми и большими периодами слоев [19, 20], может быть обусловлено различной микроструктурой отдельных слоев. Известно, что характеристики структуры материала зависят от режима осаждения даже при использовании одного и того же способа получения конденсатов [26, 27]. Поэтому логично ожидать изменений в структуре слоев и, как следствие, наличия различий в процес-

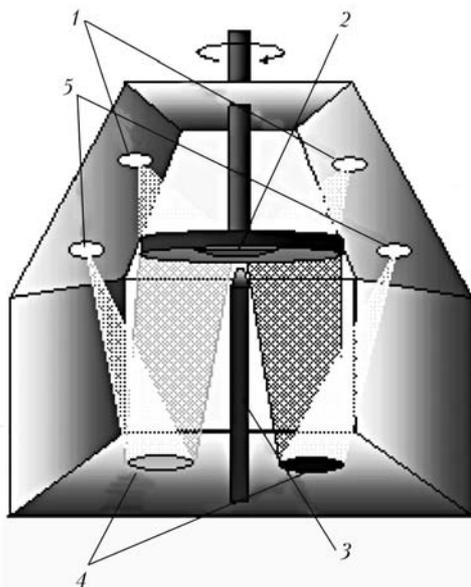


Рис. 1. Схема установки для получения многослойных фольг Al/Ti: 1 — нагревательные пушки; 2 — вращающаяся подложка; 3 — экран; 4 — мишени; 5 — испарительные пушки

сах синтеза интерметаллидов при использовании разных способов получения слоистых материалов.

При разработке технологии формирования слоистых материалов в виде фольг или покрытий ряд преимуществ, по сравнению с другими способами, имеет электронно-лучевое испарение и осаждение в вакууме паров чистых элементов [28]. Этот способ обеспечивает высокие (до 100 нм/с) скорости осаждения, что дает возможность получать толстые (до 200 мкм) фольги за короткое время, а также с высокой точностью контролировать соотношение химических элементов в фольге.

Учитывая вышеизложенное, актуальным представляется установление последовательности фазовых и структурных превращений в многослойных фольгах Ti/Al, полученных осаждением паровых фаз компонент. Эти результаты необходимы прежде всего для определения режимов термической обработки таких фольг, позволяющих сформировать структурные состояния на основании определенных интерметаллидов, и выявления влияния исходной структуры многослойных фольг на эти процессы.

В работе на примере многослойных фольг Ti/Al близкого к эквиатомному состава, отличающихся периодом чередования слоев титана и алюминия, были исследованы структурные превращения, обусловленные непрерывным нагревом этих фольг с постоянной скоростью при различной температуре.

Способы получения и исследования фольг. Исследованные фольги получены в установке, подробно описанной в предыдущих работах (например, [28]). Схема системы осаждения представлена на рис. 1. Слитки алюминия и титана помещали в две отдельные изложницы, охлаждаемые проточной водой, которые размещались в вакуумной камере, разделенной на две части непроницаемым экраном. Непрерывные паровые потоки, полученные с помощью электронно-лучевых пушек из слитков алюминия и

титана, осаждались на подложку, вращающуюся над экраном вокруг вертикального вала. Благодаря непроницаемому экрану паровые потоки алюминия и титана попадали только на ту часть подложки, которая находилась над соответствующим слитком. Вращение подложки обеспечивало последовательное осаждение слоев алюминия и титана на подложку, толщина которых определялась соотношением плотности парового потока и скоростью вращения подложки. Общая толщина фольги зависела от времени процесса осаждения и варьировалась от 10 до 100 мкм.

До начала осаждения слоев алюминия и титана на подложку осаждался слой CaF_2 , что давало возможность впоследствии легко отделить фольгу от подложки. Давление в камере при осаждении поддерживалось на уровне менее $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки в процессе осаждения составляла 170... 200 °С. Интенсивность испарения обеспечивала скорость осаждения 50 нм/с.

Для характеристики изменений, происходящих в образцах фольг при нагревании, использовались методы дифференциального термического анализа (ДТА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгендифракционный.

Исследования методом ДТА выполняли на установке ВДТА-8 [29]. При этом использовался так называемый метод с разбавителем [30], в качестве разбавителя применялась медная фольга толщиной 100 мкм. Из осажденной фольги Al/Ti вырезали образцы размером 10×10 мм, которые помещали между медными пластинками. Этот пакет нагревали в установке ДТА в гелии до заданной температуры с постоянной скоростью 50 °С/мин.

После измерений методом ДТА, выполненных для одного из образцов фольги в исходном состоянии, другие образцы нагревались при тех же условиях в установке для ДТА до нескольких выбранных температур, при необходимости их выдерживали при этих температурах в течение заданного времени, а затем охлаждали до комнатной температуры. Отожженные образцы исследовали рентгендифракционным методом и методом СЭМ.

Рентгендифракционные измерения проводили в стандартной геометрии $\theta-2\theta$ (θ — угол дифракции) на дифрактометре «ДРОН-4» в излучении $\text{CuK}\alpha$. Образцы для исследования исходного состояния представляли собой кусочки фольги, которые после термообработок измельчались до порошкоподобного состояния. Текстурированное состояние слоев в осажденных фольгах изучалось с помощью дифрактометра «ДРОН-2УМ», оснащенного специальной приставкой.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «CamScan-4». С целью повышения информативности микроструктурного анализа для химического травления шлифов поперечных сечений фольг использовали различные реактивы, которые обеспечивали преимущественное травление структурных составляющих, обогащенных алюминием или титаном. Для определения химического состава образ-



цов микроскоп был оснащен энергодисперсионным спектрометром «Energy200».

Экспериментальные результаты. *Структура фольг Al/Ti в исходном состоянии.* В работе исследовали фольги с периодом чередования слоев от 40 до 1 мкм. Общая толщина фольг составляла 50... 70 мкм.

Результаты, полученные в процессе исследования, иллюстрируются на примере двух фольг, которые значительно отличаются толщиной слоев алюминия и титана. Фольга, имеющая средний химический состав 56 ат. % Al–44 ат. % Ti, состоит из слоев алюминия толщиной 0,44 мкм и слоев титана толщиной 0,37 мкм; общая толщина этой фольги 67 мкм. Другая фольга среднего химического состава 61 ат. % Al–39 ат. % Ti состоит из слоев алюминия и титана толщиной соответственно 0,026 и 0,018 мкм; общая толщина фольги 52 мкм. Для краткости изложения в дальнейшем эти две фольги будут обозначаться как Ф1 (микрослойная) и Ф2 (нанослойная). Если следовать равновесной фазовой диаграмме системы Ti–Al (рис. 2), то средний химический состав Ф1 соответствует области образования соединения TiAl, а Ф2 — двухфазной области TiAl + Al₂Ti.

На рис. 3 представлена типичная микроструктура поперечного сечения образцов фольг в исходном состоянии. Из рисунка видно, что фольги состоят из непрерывных относительно ровных слоев. Перемешивание на границах слоев, если и присутствует, то в незначительной степени. На рис. 3, б наблюдаются также границы столбчатых многослойных зерен толщиной около 0,5 мкм, ориентированных перпендикулярно слоям. Подобная столбчатая структура характерна и для образца Ф1. На микроструктуре этого образца (рис. 3, а) столбчатые элементы структуры не проявляются, поскольку их толщины составляют в среднем 1,5... 2,0 мкм. Длина этих столбчатых зерен может быть различной, в том числе и достигать толщины фольги.

На рентгенодифракционных картинах, полученных для образцов фольги в исходном состоянии, присутствуют только линии, соответствующие α-Ti и Al (рис. 4, а). Следует отметить, что относительные интенсивности дифракционных линий как для α-Ti, так и для Al свидетельствуют о текстурированном состоянии слоев. Результаты специального рентгенодифракционного исследования подтвердили наличие текстуры в слоях алюминия и титана и дали возможность определить ее характеристики. На рис. 4, б показано распределение плотности полюсов (001)Ti + (111)Al и (103)Ti. Эти результаты указывают на аксиальный тип текстуры, при этом выполняется ориентационное соотношение (001)Ti || (111)Al. Таким образом, в процессе осаждения атомные плоскости алюминия и титана с плотной упаковкой располагаются параллельно друг другу в плоскости фольги. Отметим, что такой же тип текстуры был ранее установлен на основании рентгенодифракционных

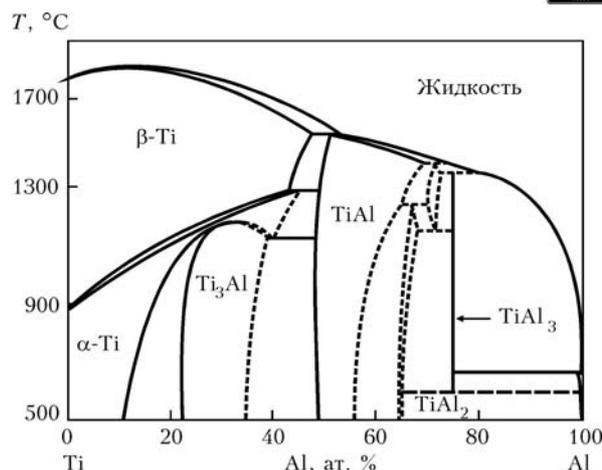


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ti–Al [31]

картин образцов в виде фольг и в порошкоподобном состоянии из тонких многослойных пленок Al/Ti, полученных методом магнетронного напыления [7].

Структурные превращения, обусловленные медленным нагревом. На рис. 5 представлены результаты, которые характеризуют процессы тепловыделения, происходящие в фольгах при их нагревании с постоянной скоростью. Из рисунка видно, что в процессе нагрева в фольгах проходят экзотермические фазовые превращения. Следует отметить, что термограммы образцов фольг с разной толщиной слоев отличаются. Термограмма образца фольги с толстыми слоями Ф1 (рис. 5, а) представляет собой широкий пик сложной формы, фазовое превращение начинается приблизительно при 400 °С. Наличие перегибов на термограмме свидетельствует об одновременном прохождении нескольких твердофазных реакций. При нагреве фольги с тонкими слоями Ф2 (рис. 5, б) термические пики на термограмме разделены и термические эффекты имеют ярко выраженный характер. Температурные интервалы превращений составляют 300... 400, 440... 480, 550... 610 °С.

Таким образом, из результатов ДТА следует, что при нагреве образцов многослойных фольг Ti/Al до 600 °С в них происходят, по крайней мере, три фазовых превращения. При этом температура начала превращений зависит от периода чередования

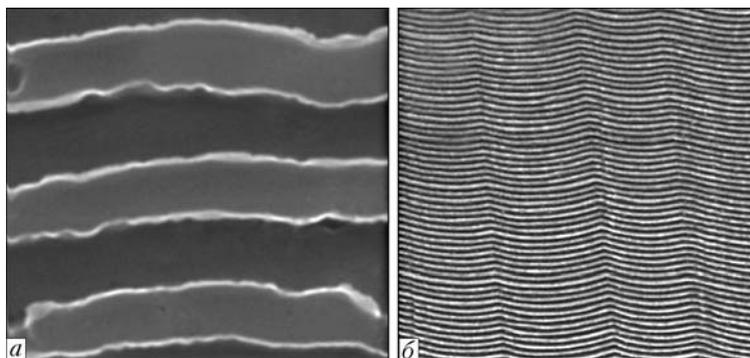


Рис. 3. Микроструктура (×25000) поперечного сечения образцов фольг Ф1 (а) и Ф2 (б) после осаждения: светлые полосы — слои титана, темные — алюминия

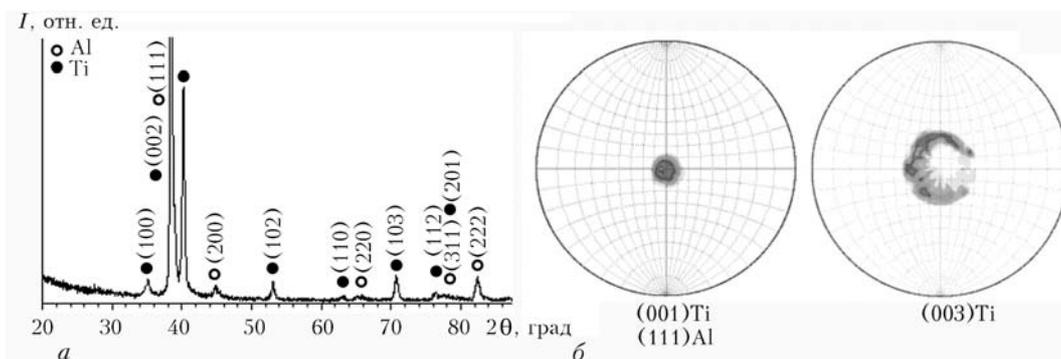


Рис. 4. Рентгендифракционная картина (а) и распределение плотности полюсов (001)Ti + (111)Al и (103) Ti (б) в образцах фольги Ф1 после осаждения: I — интенсивность

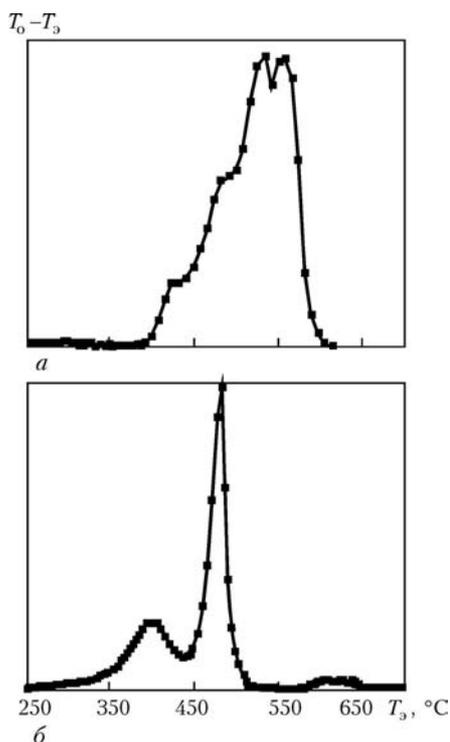


Рис. 5. Кривые ДТА образцов фольг Ф1 (а) и Ф2 (б), полученные при нагревании со скоростью 50 °С/мин: T_0 , T_3 — температура соответственно образца и эталона

слоев, смещаясь в сторону более низких значений при уменьшении толщины слоев.

Для того чтобы установить последовательность фаз, образующихся в процессе нагрева, были исследованы образцы при 350, 450, 550 и 600 °С, выдержанные при этих температурах в течение 5 мин, а затем охлажденные до комнатной температуры. Некоторые образцы выдерживались при температуре 350 °С в течение 1,5, 2 и 5 ч.

На рис. 6 представлены рентгендифракционные картины, полученные для образцов Ф1, нагретых до различных температур. На дифрактограмме образца, нагретого до 350 °С (рис. 6, а), дополнительные дифракционные линии не выявлены. Имеется, однако, особенность — наличие «плеча» (на рис. 6, а показано стрелкой) со стороны больших дифракционных углов вблизи пика, сформированного наложением линий (002)Ti и (111)Al. Эта особенность может быть обусловлена присутствием новой фазы, содержание которой недостаточно для проявления

других дифракционных линий. Для идентификации этой фазы исследовали другие образцы этой же фольги, нагретые до 350 °С и выдержанные при этой температуре в течение 1,5 и 2 ч. При отжиге в течение 1,5 ч каких-либо изменений в рентгендифракционной картине не выявлено. После выдержки образца в течение 2 ч при той же температуре на дифрактограмме зафиксированы, кроме линий алюминия и титана, пики от фазы Al_3Ti . Поэтому можно предположить, что асимметрия пика (002)Ti + (111)Al, характерная для дифрактограмм образцов, отожженных при 350 °С в течение 5 и 30 мин, связана с началом формирования фазы Al_3Ti , объемная доля которой возрастает с увеличением времени отжига. В образце этой же фольги, выдержанном при температуре 350 °С в течение 5 ч, фаза Al_3Ti не обнаружена, но имелись дифракционные признаки формирования фазы Al_5Ti_2 .

Выдержка образцов в течение 5 мин при 450 °С также способствовала формированию фазы Al_5Ti_2 (рис. 6, б). При этом часть титана и алюминия в образцах остается непревращенной, о чем свидетельствует присутствие на дифрактограммах линий от этих элементов. При повышении температуры до 550 °С (рис. 6, в) на дифрактограммах наблюдаются, кроме полученных при температуре 450 °С, дополнительные максимумы интенсивности, свидетельствующие об образовании еще одной фазы. Эти дифракционные линии могут быть идентифицированы как принадлежащие структуре с гексагональной симметрией решетки при параметрах $a \approx 0,2915$ нм и $c \approx 0,465$ нм, т. е. при 550 °С в образце дополнительно к фазам на основе алюминия формируется фаза на основе титана, которой, вероятно, является интерметаллид $AlTi_3$ нестехиометрического состава.

После нагрева образца до 600 °С (рис. 6, г) на дифрактограмме сохраняются пики от структуры с гексагональной решеткой и появляется система новых пиков, связанных с образованием фаз Al_2Ti и $AlTi$. На дифрактограмме образца, нагретого до 650 °С, произошло перераспределение интенсивности между пиками фаз Al_2Ti и $AlTi$, свидетельствующее о возрастании при этой температуре объемной доли фазы $AlTi$ за счет уменьшения содержания фазы Al_2Ti .

Аналогичные исследования были выполнены также для образцов фольги Ф2, период чередования слоев в которой существенно меньше, чем в фольге

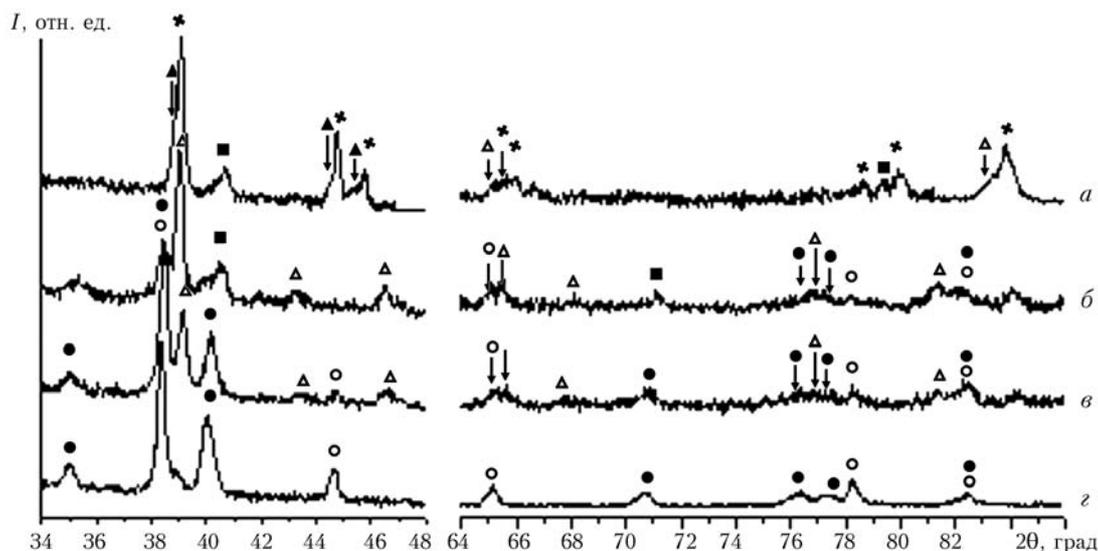


Рис. 6. Характерные фрагменты дифрактограмм образцов фольги Ф1, нагретых со скоростью 50 °С/мин до $T = 600$ (а), 550 (б), 450 (в), 350 °С (г) с выдержкой при этих температурах в течение 5 мин: ○ — Al; ● — Ti; Δ — Al_5Ti_2 ; ✕ — Al_2Ti ; ▲ — AlTi; ■ — пики, положения которых соответствуют структуре с гексагональной симметрией решетки

Ф1 (0,044 мкм по сравнению с 0,810 мкм). Рентгендифракционные картины от образцов фольги Ф2, нагретых до температур 450, 550 и 600 °С, представлены на рис. 7, из которого видно, что в образцах при повышении температуры наблюдается последовательное формирование фаз Al_3Ti , Al_5Ti_2 , Al_2Ti и AlTi, как и в образцах фольги Ф1. Однако формирование каждой из фаз в этих образцах происходит при температуре, заметно более низкой, чем в образцах фольги Ф1. Этот результат коррелирует с данными ДТА, свидетельствующими о том, что температура начала превращений в фольге Ф2, по сравнению с фольгой Ф1, имеет более низкие значения (см. рис. 5). Кроме того, не установлено признаков формирования фазы с гексагональной симметрией решетки, которая присутствует в образцах фольги Ф1, нагретых до 550 °С и более.

Образцы для металлографических исследований готовили с использованием электролитов, обеспечивающих избирательное травление структурных составляющих, обогащенных либо титаном, либо алюминием. Избирательное травление позволило выявить особенности формирования в слоях интер-

металлидных фаз. На рис. 8 показаны изменения структуры поперечного сечения фольги, происходящие при нагреве образцов до разных температур и выдержке при этих температурах в течение 5 мин. Видно, что нагрев фольги до температуры 350... 450 °С активизирует взаимную диффузию между компонентами слоев, что приводит к изменению их структуры (рис. 8, а, б). Так, в слоях титана появляются перемычки («мостики»), фазовый контраст которых свидетельствует о том, что они обогащены алюминием (рис. 8, б, в, зона А) по сравнению с объемом прослойки. Анализ фазового контраста на микроструктурах образцов, подвергнутых избирательному травлению на наличие алюминия и титана, позволяет предположить, что «мостики» соответствуют границам зерен в титановых слоях, в пределах которых в результате поверхностной диффузии формируются фазы на основе титана, например, $AlTi_3$ или твердый раствор Ti–Al (рис. 8, в, зона Б). В пользу этого предположения говорит присутствие на дифрактограммах фольги, отожженной при температуре более 550 °С, пиков, положение которых соответствует фазе с гексагональной решеткой. С повышением температуры образцов до

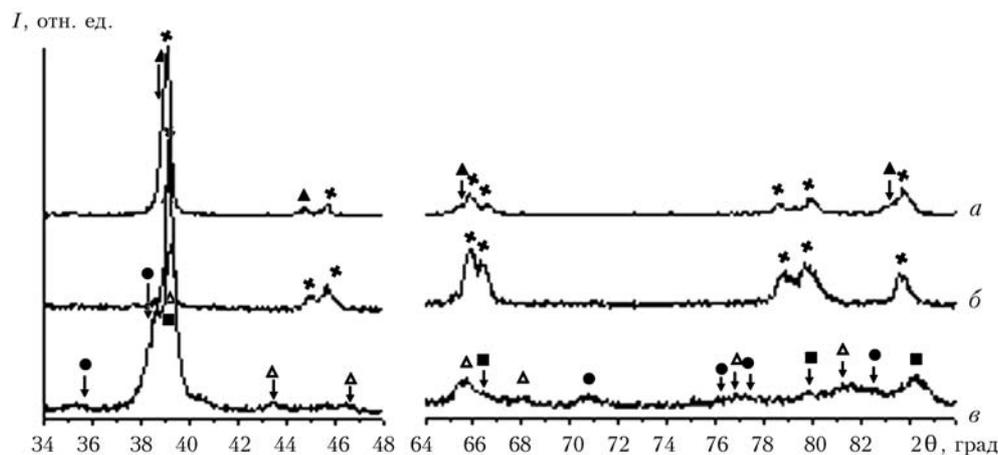


Рис. 7. Характерные фрагменты дифрактограмм образцов фольги Ф2, нагретых со скоростью 50 °С/мин до $T = 600$ (а), 550 (б) и 450 °С (в) с выдержкой при этих температурах в течение 5 мин: ● — Ti; ■ — Al_3Ti ; Δ — Al_5Ti_2 ; ✕ — Al_2Ti ; ▲ — AlTi

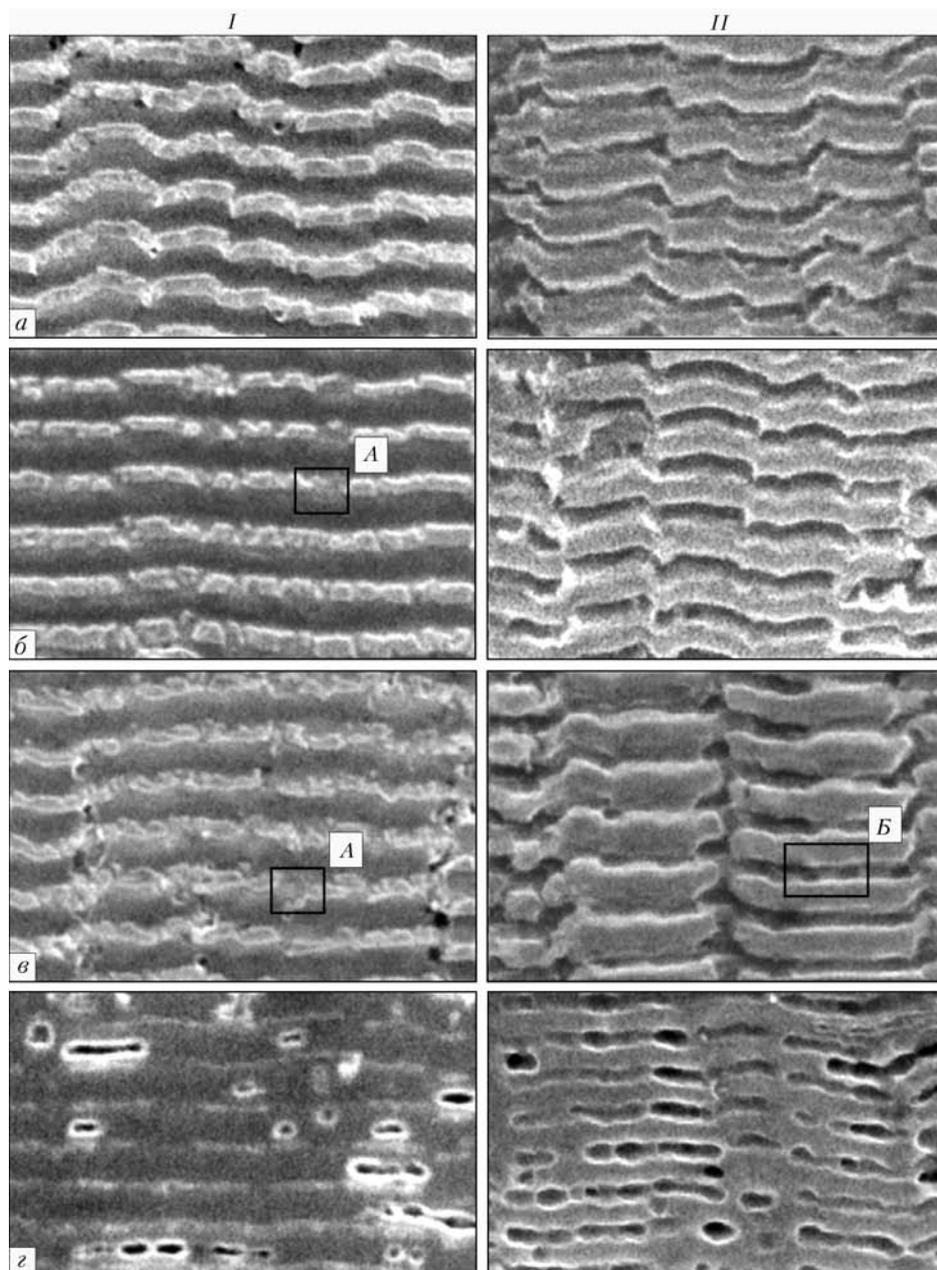


Рис. 8. Микроструктура ($\times 7000$) поперечного сечения образцов фольги $\Phi 1$ в исходном состоянии (*a*), а также нагретых до 350 (*б*), 450 (*в*), 550 °C (*г*) с выдержкой при этих температурах в течение 5 мин: *I–II* — преимущественное травление соответственно алюминия и титана

550 °C толщина прослоек титана уменьшается и формируется композит, состоящий из смеси интерметаллидных фаз, обогащенных титаном и алюминием (фазовый контраст на рис. 8, *г*).

Обсуждение результатов. Таким образом, при нагреве многослойных фольг Al/Ti с приблизительно эквимолярным соотношением компонент в интервале температуры 250...650 °C в системе наблюдается последовательность фазовых превращений, которую схематически можно представить в виде $\text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow \text{Al}_5\text{Ti}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{Ti} \rightarrow \text{AlTi}$. Кроме того, при нагреве приблизительно до температуры 550 °C в микрослойной фольге формируется интерметаллид Ti_3Al , который сохраняется в образцах и при дальнейшем повышении температуры. В нанослойной фольге дифракционные признаки формирования интерметаллида Ti_3Al отсутствуют.

Образование на первом этапе единственной фазы Al_3Ti не является неожиданным, поскольку подобное явление наблюдалось ранее при исследованиях слоистых систем $\text{Ti}-\text{Al}$. Формирование интерметаллида Al_3Ti как первого продукта процесса реакционной диффузии в системе $\text{Al}-\text{Ti}$ согласуется также с прогнозами модели эффективной теплоты образования, предложенной Преториусом и др. [32, 33].

Если следовать термодинамическим принципам [34, 13] или модели Преториуса, то следующей фазой после Al_3Ti должна быть фаза AlTi . Формирование именно этой фазы (правда, при более высоких температурах) фиксировали на втором этапе превращения в ламинатных структурах Al/Ti [13, 15] и многослойных фольгах, полученных магнетронным напылением [19, 20]. В нашем случае в фольгах, нагретых до 450 °C, следующим после Al_3Ti



образуется соединение Al_5Ti_2 (см. рис. 6, б). В рамках существующих моделей этот результат не имеет объяснения. Образование как Al_5Ti_2 , так и Al_2Ti возможно при условии предшествующего формирования фазы $AlTi$ [13, 35]. В то же время результаты рентгендифракционных исследований свидетельствуют о том, что в исследованных нами фольгах фаза $AlTi$ формируется либо после фазы Al_2Ti , либо одновременно с ней (см. рис. 6, з).

Согласно модели Преториуса образование интерметаллида $AlTi_3$ должно быть следующим шагом после образования интерметаллида $AlTi$. Наши данные свидетельствуют о появлении соединения $AlTi_3$ при более низкой температуре, чем температура формирования $AlTi$ (см. рис. 6, в).

Таким образом, последовательность фазовых превращений в исследованных многослойных фольгах Al/Ti , во-первых, кардинальным образом отличается от фазовых превращений, установленных ранее для многослойных структур Al/Ti , а во-вторых, не может быть объяснена исходя только из принципов термодинамики. Поскольку образование интерметаллидов в системах подобного рода является результатом реакционной диффузии [36], то можно предположить, что последовательность фазовых превращений определяется не только термодинамикой, но и диффузионной кинетикой.

Считается общепризнанным, что вплоть до температуры плавления алюминия ($660^\circ C$) в паре Al/Ti происходит диффузия только со стороны алюминия, а следовательно, фаза Al_3Ti может образовываться только со стороны титана [37–41]. «Мостики» на микроструктурах (рис. 8), пересекающие слои титана, могут рассматриваться как свидетельство зернограничной диффузии атомов алюминия в слои титана, что способствует формированию на межзеренных границах фазы обогащенной титаном, например, $AlTi_3$. Логично предположить, что при уменьшении размера зерен в случае нанослойной фольги плотность границ зерен будет возрастать и, как следствие, можно ожидать увеличения потока атомов алюминия по границам зерен титана, что должно привести к более интенсивному формированию соединения $AlTi_3$, по сравнению с микрослойными фольгами. Вместе с тем, наблюдается противоположное — дифракционные признаки формирования фазы $AlTi_3$ в нанослойных фольгах не обнаружены, хотя исследуемые фольги в большей степени обогащены титаном, по сравнению с микрослойными. Наблюдаемое явление может быть результатом того, что в нанослойных фольгах либо формируется фаза $AlTi_3$ с более дисперсными размерами, либо ее формирование подавляется.

В работах [13, 42–44] получены результаты, свидетельствующие о диффузии атомов титана в алюминий при температуре меньшей, чем температура плавления алюминия. Так, в работе [13] установлено, что после отжига ламинатных структур Al/Ti при $575^\circ C$ имело место уменьшение толщины слоев алюминия почти в 6 раз, это больше, чем уменьшение толщины слоев титана. Такой результат, очевидно, свидетельствует о преимущественной диффузии атомов титана в алюминий, поскольку рост слоя интерметаллида Al_3Ti происходит в основном

со стороны алюминия. В работе [42] при исследовании дефектов вакансионного типа методом позитронаннигиляционной спектроскопии в трехслойной структуре $Ti/Al/Ti$, осажденной на монокристалл кремния, выявлено, что основным диффундирующим элементом на границе раздела Ti/Al является титан при температуре $280^\circ C$.

В работах [43, 44] показано, что слои титана, осажденные на монокристаллы алюминия, остаются стабильными приблизительно до $400^\circ C$. При более высокой температуре атомы титана диффундируют в решетку алюминия и занимают узлы замещения. Поэтому закономерно предположить, что и в случае слоистых конденсатов полученных электронно-лучевым осаждением диффузия атомов титана происходит подобно тому, как это наблюдалось в работах [43, 44], т. е. за счет объемной диффузии.

В завершение отметим, что значительный объем результатов, полученных в работах других исследователей, касается слоистых структур Al/Ti , средний химический состав которых близок к эквиатому, как и в настоящей работе. Тем не менее, за очень редкими исключениями при нагреве образцов в этих работах обнаруживались только фазы Al_3Ti и $AlTi$, в отличие от цепочки превращений $Al_3Ti \rightarrow Al_5Ti_2 \rightarrow Al_2Ti \rightarrow AlTi$, установленной нами. Поскольку для получения слоистых структур Ti/Al использовались разные методы (холодная или горячая прокатка и магнетронное напыление в ранее опубликованных работах и электронно-лучевое осаждение в настоящей работе), закономерно ожидать существенных отличий в микроструктуре слоев и структуре межфазной поверхности. Поскольку эти факторы должны значительным образом повлиять на диффузионные процессы, то именно они могут являться основной причиной отмеченных различий в процессах фазовых превращений.

Выводы

1. Независимо от величины периода чередования слоев в многослойных фольгах Al/Ti , полученных электронно-лучевым осаждением, усредненный химический состав которых близок к эквиатому, их нагрев с постоянной скоростью $50^\circ C/мин$ инициирует последовательное формирование фаз Al_3Ti , Al_5Ti_2 , Al_2Ti и $AlTi$. Температура образования фаз зависит от толщины слоев в фольгах, при этом с уменьшением периода чередования слоев она смещается к более низким значениям.

2. Образование в нанослойной фольге фазы $AlTi_3$ наряду с последовательностью $Al_3Ti \rightarrow Al_5Ti_2 \rightarrow Al_2Ti \rightarrow AlTi$ может свидетельствовать о реализации в таких структурах двух каналов фазовых превращений, обусловленных двумя диффузионными процессами — объемной диффузией атомов титана в алюминий и зернограничной диффузией атомов алюминия в титан. Отсутствие на дифрактограммах дифракционных признаков формирования фазы $AlTi_3$ в нанослойных фольгах может свидетельствовать либо о подавлении этого процесса, либо о более дисперсных размерах кристаллитов. Для выяснения влияния толщины слоев на образование соединения $AlTi_3$ предполагается проведение ряда дополнительных исследований.



1. *Leyens C., Peters M., Kaysser W.A.* Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior // *Surf. Coat. Technol.* — 1997. — **94/95**. — P. 34–40.
2. *Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance* // C. Charrier, P. Jacquot, E. Denisse et al. // *Ibid.* — **90**. — P. 29–34.
3. *Corrosion behaviour of Al/Ti coating elaborated by cathodic arc PVD process onto mild steel substrate* // J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille et al. // *Thin Solid Films.* — 1999. — **346**. — P. 150–154.
4. *Solid-state diffusion bonding of gamma-ALTi alloys using Ti/Al thin films as interlayers* // L. I. Duarte, A. S. Ramos, M. F. Vieira et al. // *Intermetallics.* — 2006. — **14**. — P. 1151–1156.
5. *Nanometric multilayers: A new approach for joining TiAl / A. S. Ramos, M. T. Vieira, L. I. Duarte et al.* // *Ibid.* — 2006. — **14**. — P. 1157–1162.
6. *Processing intermetallic composites by self-propagating, high-temperature synthesis* // D. E. Alman, J. A. Hawk, A. V. Petty, J. C. Rawers // *JOM.* — 1994. — **46**. — P. 31–35.
7. *Processing, structure and properties of metal-intermetallic layered composites* // D. E. Alman, C. Dogan, J. A. Hawk, J. C. Rawers // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1995. — **192/193**. — P. 624–632.
8. *Alman D. E., Rawers J. C., Hawk J. A.* Microstructural and failure characteristics of metal-intermetallic layered sheet composites // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1995. — **26**, № 3. — P. 589–599.
9. *Acoff V. L., Zhang R., Chaudhari G. P.* Using severe plastic deformation to process multilayered composites from elemental titanium, aluminium, and niobium foils // *Mater. Forum.* — 2005. — **29**. — P. 568–573.
10. *Luo J.-G., Acoff V. L.* Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multi-layered composites from elemental foils // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2004. — **379**. — P. 164–172.
11. *Yao Wei, Wu Aiping, Zou Guisheng, Ren Jialie.* Formation process of the bonding joint in Ti/Al diffusion bonding // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2008. — **480**, № 1/2. — P. 456–463.
12. *Synthesis and microstructural characterization of Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites* // L. M. Peng, J. H. Wang, H. Li et al. // *Scripta Mater.* — 2005. — **52**. — P. 243–248.
13. *Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples* // L. Xu, Y. Y. Cui, Y. L. Hao, R. Yang // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2006. — **435/436**. — P. 638–647.
14. *Luo J.-G., Acoff V. L.* Interfacial reactions of titanium and aluminum during diffusion welding // *Welding J.* — 2000. — **9**. — P. 239–243.
15. *Luo J.-G., Acoff V. L.* Processing gamma-based TiAl sheet materials by cyclic cold roll bonding and annealing of elemental titanium and aluminum foils // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2006. — **433**. — P. 334–342.
16. *The effect of processing variables on the structure and chemistry of Ti-aluminide based LMCS* // D. J. Goda, N. L. Richards, W. F. Caley, V. C. Chaturvedi // *Ibid.* — 2002. — **334**. — P. 280–290.
17. *Effect of annealing on microstructure, residual stress and hardness of Al-Ti multilayered films* // R. Mitra, A. Madan, R. A. Hoffman et al. // *J. Mater. Res.* — 2001. — **16**, № 7. — P. 2064–2076.
18. *On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms* // J.-C. Gachon, A. S. Rogachev, H. E. Grigoryan et al. // *Acta Mater.* — 2005. — **53**. — P. 1225–1231.
19. *Ramos A. S., Vieira M. T.* Kinetics of the thin films transformation Ti/Al multilayer \rightarrow γ -TiAl // *Surf. Coat. Technol.* — 2005. — **200**. — P. 326–329.
20. *Ramos A. S., Calinas R., Vieira M. T.* The formation of γ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods // *Ibid.* — 2006. — **200**. — P. 6196–6200.
21. *Динамика фазообразования при нагреве в многослойных нанопленках системы Ti-Al* // И. Ю. Ягубова, А. С. Рогачев, А. Э. Григорян и др. // Труды 9-го междисциплинарного международного симпозиума «Упорядочение в металлах и сплавах» (ОМА-2006), г. Сочи, 12–16 сент. 2006 г. — Сочи, 2006. — С. 258–261.
22. *Structure and properties of multilayered thin films: Mater. research society symposium proc.* // T. D. Nguyen, B. M. Lairson, B. M. Clements et al. — Warrendale, USA: Materials Research Society, 1995. — **382**. — 493 p.
23. *Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al* // А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова и др. // Физика горения и взрыва. — 2004. — **40**, № 2. — С. 45–51.
24. *Jeske T., Schmitz G.* Influence of the microstructure on the interreaction of Al/Ni investigated by tomographic atom probe // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2002. — **327**, № 1. — P. 101–108.
25. *Jeske T., Seibt M., Schmitz G.* Microstructural influence on the early stages of interreaction of Al/Ni-investigated by TAP and HRTEM // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2003. — **353**, № 1. — P. 105–111.
26. *Thornton J. A.* High rate thick film growth // *Ann. Rev. Mater. Sci.* — 1977. — № 7. — P. 239–260.
27. *Messier R., Ross R. C.* Evolution of microstructure in amorphous hydrogenated silicon // *J. Appl. Phys.* — 1982. — **53**, № 9. — P. 6220–6225.
28. *Diffusion welding of finely-dispersed AMg5/27% Al₂O₃ composite with application of nanolayered Ni/Al foil* // A. Ya. Ishchenko, Yu. V. Falchenko, A. I. Ustinov et al. // *The Paton Welding J.* — 2007. — № 7. — P. 2–5.
29. *Опытные-промышленные образцы аппаратуры для физико-химического анализа при высоких температурах* // Ю. А. Кочержинский, В. И. Василенко, А. Д. Евпрев и др. // Приборы для исследования физических свойств материалов. — Киев: Наук. думка, 1974. — С. 134–141.
30. *Шишкин А. Е., Шишкин Е. А., Устинов А. И.* Термический анализ микрослойных присадок на основе интерметаллидообразующих элементов // *Автомат. сварка.* — 2007. — № 12. — С. 30–34.
31. *T. B. Massalski.* Binary alloy phase diagrams — Ohio: Metals Park, 1986. — 526 c.
32. *Use of the effective heat of formation rule for predicting phase formation sequence in Al-Ni systems* // R. Pretorius, R. de Reus, A. M. Vredenberg, F. W. Saris // *Mater. Letters.* — 1990. — **9**, № 12. — P. 494–499.
33. *Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule* // R. Pretorius, A. M. Vredenberg, F. W. Saris, R. de Reus // *J. Appl. Phys.* — 1991. — **70**, № 7. — P. 3636–3646.
34. *Kattner U. R., Lin J.-C., Chang Y. A.* Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1992. — **23**. — P. 2081–2090.
35. *Raman A., Schubert K.* Über den Aufbau einiger zu TiAl₃ verwandter Legierungsreihen II. Untersuchungen in einigen Ti-Al-Si system // *Z. Metallkd.* — 1965. — **56**. — S. 44–50.
36. *Dybkov V. I.* Growth kinetics of chemical compound layers. — Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 1998. — 160 p.
37. *Loo van F. J. J., Rieck G. D.* Diffusion in the titanium-aluminum system-I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys // *Acta Metall.* — 1973. — **21**. — P. 61–71.
38. *Thuillard M., Tran L. T., Nicolet M. A.* Al₃Ti formation by diffusion of aluminum through titanium // *Thin Solid Films.* — 1988. — **166**. — P. 21–28.
39. *Effect of diffusion barrier and impurities in titanium on the growth rate of TiAl₃ layer* // T. Shimozaki, T. Okino, M. Yamane et al. // *Defect Diff. Forum.* — 1997. — **143–147**. — P. 591.
40. *Ahmed A. A.-H.* Hot dip aluminide coating of Ti and the effect of impurities and alloying additions in the molten Al bath // *Z. Metallkd.* — 1991. — **82**. — S. 921–926.
41. *Pressure-assisted reactive synthesis of titanium aluminides from dense 50Al-50Ti elemental powder blends* // E. Paransky, E. Y. Gutmans, I. Gotman, M. Koczek // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1996. — **27**, № 8. — P. 2130–2139.
42. *Annealing studies of Ti/Al multilayer film by slow positron beam* // L. Z. Zhang, D. N. Wang, B. Y. Wang et al. // *Applied Surface Sci.* — 2007. — **253**. — P. 7309–7312.
43. *Thermal stability of thin Ti films on Al single crystal surfaces* // C. V. Ramana, B. S. Choi, R. J. Smith et al. // *J. Vac. Sci. Techn. A.* — 2003. — **21**, № 4. — P. 1326–1331.
44. *Ion scattering studies of the formation and thermal stability of the Ti-Al interface* // C. V. Ramana, B.-S. Choi, R. Hutchison, R. J. Smith // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* — 2003. — **212**. — P. 465–472.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 19.03.2008