

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Эмурлаева Юлия Юрьевна

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОТЖИГЕ
БИМЕТАЛЛОВ $Al - Me$ ($Me = Ti, Zr, Nb, Ta$)**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Батаев Иван Анатольевич

Новосибирск – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (аналитический обзор).....	17
1.1 Структура и свойства алюминидов систем <i>Al - Ti</i> , <i>Al - Zr</i> , <i>Al - Nb</i> , <i>Al - Ta</i>	18
1.1.1 Интерметаллиды системы <i>Al - Ti</i>	18
1.1.2 Интерметаллиды системы <i>Al - Zr</i>	21
1.1.3 Интерметаллиды системы <i>Al - Nb</i>	24
1.1.4 Интерметаллиды системы <i>Al - Ta</i>	25
1.2 Разработка металл-интерметаллидных композитов на основе алюминия.....	27
1.2.1 Структура и свойства слоистых металл-интерметаллидных композитов.....	27
1.2.2 Технологии получения слоистых металл-интерметаллидных композитов.....	31
1.2.3 Рост интерметаллидных прослоек в слоистых композитах на основе алюминия.....	34
1.3 Диффузионные процессы в алюминии и алюминидах.....	45
1.3.1 Диффузия легирующих элементов и самодиффузия в чистых металлах.....	46
1.3.2 Энергия формирования и миграции точечных дефектов в алюминидах.....	48
1.3.3 Особенности диффузии в интерметаллидах.....	51
Выводы по 1 разделу.....	55
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Исходные материалы и формирование многослойных композиционных материалов.....	57
2.2 Методы исследования структуры и фазового состава материалов.....	59

2.2.1	Оптическая металлография.....	59
2.2.2	Растровая электронная микроскопия. Дифракция обратно рассеянных электронов. Микрорентгеноспектральный анализ	60
2.2.3	Просвечивающая электронная микроскопия	61
2.2.4	Рентгенофазовый анализ	61
2.3	Методы исследования механических свойств	63
2.3.1	Измерения с использованием метода инструментального индентирования (наноиндентирования)	63
2.3.2	Оценка трещиностойкости интерметаллидных слоёв по методу Палмквиста	66
2.3.3	Триботехнические исследования	67
2.4	Описание методов моделирования.....	68
2.4.1	Теория функционала плотности	68
2.4.2	Метод молекулярной динамики	70
3	СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК.....	72
3.1	Структура границ раздела в биметаллах до отжига	72
3.2	Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы $Al - Ti$	79
3.2.1	Состав интерметаллидного слоя, сформированного в процессе термической обработки биметалла $Al - Ti$	79
3.2.2	Структура интерметаллидного слоя $TiAl_3$, возникшего в процессе термической обработки сварного соединения	80
3.2.3	Образование сверхструктуры при формировании интерметаллидного слоя $TiAl_3$	85
3.2.4	Исследование интерметаллидного слоя при отжиге биметалла $Al - Ti$ методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения <i>in-situ</i>	89
3.3	Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы $Al - Zr$	92

3.3.1 Состав интерметаллидного слоя, сформированного в процессе термической обработки сварных соединений $Al - Zr$	92
3.3.2 Строение интерметаллидного слоя $ZrAl_3$, возникшего в процессе термической обработки сварного соединения $Zr - Al$	94
3.3.3 Параметры кристаллической структуры интерметаллида $ZrAl_3$ в различных участках слоя.....	98
3.4 Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы $Al - Nb$	101
3.5 Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы $Al - Ta$	104
3.6 Кинетика роста интерметаллидных слоев.....	107
Выводы по 3 разделу.....	119
4 СВОЙСТА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ.....	122
4.1 Микромеханические свойства биметаллов до отжига	122
4.2 Механические свойства интерметаллидных прослоек, полученных в процессе отжига сваренных взрывом биметаллических образцов	126
4.3 Триботехнические свойства интерметаллидных прослоек, полученных при отжиге сваренных взрывом биметаллических образцов	132
Выводы по 4 разделу.....	135
5 АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И РЕАЛИЗАЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТРИАЛЮМИНИДАХ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	138
5.1 Определение энергии формирования точечных дефектов с использованием теории функционала плотности.....	138
5.2 Анализ диффузионных процессов с использованием моделирования кинетическим методом Монте-Карло	145
5.2.1. Анализ возможных скачков атомов с использованием метода упругой ленты.....	149

5.2.2 Анализ процесса перемещения вакансий в подрешетке алюминия триалюминиды титана	154
5.3 Анализ механизмов диффузии в фазе $TiAl_3$ с использованием метода молекулярной динамики.....	158
5.3.1 Геометрические особенности кристаллической структуры $L1_2$ триалюминиды титана	159
5.3.2 Возможные пути диффузии алюминия и титана с учетом геометрических особенностей кристаллической $D0_{22}$ -структуры	162
5.3.3 Миграция вакансий и межузельных атомов в соединении $TiAl_3$ ($D0_{22}$) на основании моделирования методом молекулярной динамики	167
5.3.4 Возможные каналы диффузии алюминия и титана в кристаллической структуре Ti_8Al_{24}	171
Выводы по 5 разделу.....	171
6 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ..	173
6.1 Факторы, определяющие востребованность и ограничения алюминидов титана.....	173
6.2 Разработка расчетных программ для определения энергии основного состояния вещества.....	176
6.3 Моделирование скачков атомов в триалюминиды переходных металлов кинетическим методом Монте-Карло	178
6.4 Автоматизация процесса профильного анализа при обработке результатов синхротронной рентгеновской дифракции.....	179
6.5 Преимущества и перспективы использования слоистых материалов типа «металл - интерметаллид».....	180
6.6 Применение результатов исследований в учебном процессе	182
Выводы по 6 разделу.....	182
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	184
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	189
Приложение «А» Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	219

Приложение «Б» Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	220
Приложение «В» Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	221
Приложение «Г» Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	222
Приложение «Д» Акт передачи результатов научно-исследовательской работы.....	223
Приложение «Е» Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	224

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На протяжении нескольких десятилетий алюминиды переходных металлов рассматриваются в качестве перспективных материалов для использования в таких высокотехнологичных областях как авиастроение, двигателестроение, традиционная и ядерная энергетика. В частности, значительного прорыва в области авиастроения удалось достичь благодаря разработке технологии производства лопаток турбин из сплавов на основе соединения γ -*TiAl*.

В настоящее время одна из актуальных, но в то же время сложных задач связана с повышением содержания алюминия в интерметаллидах на его основе. Увеличение содержания этого элемента в алюминиды сопровождается снижением плотности сплавов, повышением их жаростойкость и твёрдости, а также существенным снижением стоимости материалов. С этой точки зрения триалюминиды таких металлов как титан, цирконий, ниобий и тантал являются чрезвычайно перспективными материалами с позиции их промышленного применения. В то же время широкому внедрению в производство препятствует высокая хрупкость анализируемых материалов. По этой причине триалюминиды титана предлагается использовать в виде слоистых металл-интерметаллидных композитов (СМИК), в которых приемлемый уровень пластичности и трещиностойкости обеспечивается присутствием тонких металлических прослоек. Такого рода композиты могут применяться в качестве защитных материалов, эффективно поглощающих энергию удара и взрыва, а также несущих элементов лёгких конструкций, характеризующихся рекордной жёсткостью.

Как правило, СМИК получают путём реакционного синтеза в процессе нагрева под давлением контактирующих друг с другом разнородных металлических заготовок. При нагреве тонких фольг между ними могут быть сформированы слои, состоящие из одного или нескольких интерметаллидов. Большинство опубликованных на сегодняшний день работ в области СМИК связано с изучением структуры и свойств композитов на основе соединения *TiAl₃*.

Перспективы применения триалюминидов титана в СММК связаны с его низкой плотностью, высоким модулем упругости (в особенности при пересчёте на вес изделий), повышенной жаропрочностью и жаростойкостью.

Несмотря на большой объем исследований триалюминидов титана, выполняемых на протяжении последних двух десятилетий, ряд важных вопросов в этой области всё ещё остаётся открытым. В частности, не рассмотрены термодинамические аспекты формирования межузельных атомов и вакансий в процессе роста данной фазы, не изучены в полной мере механизмы миграции этих дефектов. Остаются необъясненными причины формирования двух типов текстуры и различных сверхструктур. Недостаточное внимание в современной литературе уделяется анализу СММК на основе триалюминидов других металлов. При этом триалюминиды таких металлов, как цирконий, ниобий и тантал представляют большой интерес в связи с их привлекательными физическими и механическими свойствами. Задачи, связанные с получением СММК на основе перечисленных металлов, а также с анализом механизмов их формирования, исследованием структуры и свойств, являются актуальными.

Представленная к защите диссертация направлена на изучение особенностей формирования, структуры и свойств триалюминидов титана, циркония, ниобия и тантала при термической обработке слоистых заготовок (в данном случае – биметаллов). Полученные в работе результаты позволяют расширить представления о диффузионных процессах, происходящих во время роста исследуемых алюминидов.

Работа выполнялась в Новосибирском государственном техническом университете в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки Российской Федерации (проект *FSUN-2020-0014 (2019-0931)*, «Исследования метастабильных структур, образующихся на поверхностях и границах раздела материалов при экстремальных внешних воздействиях»), а также при финансовой поддержке РФФИ (научный проект № 20-33-90164). При выполнении исследования использовали оборудование Центра коллективного

пользования НГТУ «Структура, механические и физические свойства материалов» (№ 13.ЦКП.21.003).

Степень разработанности темы исследования

Разработка технологии получения интерметаллидных композитов и исследование их свойств ведётся в ряде отечественных и зарубежных научных коллективов. В России большой вклад в это направление внесли сотрудники ФГУП ВИАМ, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», МГТУ им. Н.Э. Баумана, ИМЕТ им. А.А. Байкова, ФГБОУ ВолгГТУ, НИТУ МИСиС, ИСМАН РАН, ИФМ УрО РАН, НИУ БелГУ, ИГиЛ СО РАН и многих других научных организаций.

Для изготовления СMIK были предложены различные сочетания разнородных материалов, в том числе $Fe - Al$ [1, 2], $Ni - Al$ [3–9], $Ti - Al$ [10–15], $Cu - Al$ [16–19] и другие. В разработку технологии получения СMIK на основе алюминидов металлов значительный вклад внесли научные коллективы ВолгГТУ, работающие под руководством В.Г. Шморгуна и Л.М. Гуревича. Хорошо известны их работы, связанные с формированием интерметаллидных слоёв при термической обработке слоистых заготовок $Al - Ti$, $Al - Cu$, $Al - Ni$, $Al - Mg$ и других двухкомпонентных систем. Проблемы синтеза и исследования механических свойств СMIK системы $Ti - Al_3Ti - Al$ анализировались в совместных исследованиях А.М. Пацелова, Б.А. Гринберг и В.В. Рыбина. Исследования в области композитов на основе триалюминидов титана со структурой типа $D0_{22}$ и $L1_2$ отражены в работах Д.В. Лазуренко. Большой объем исследований в области анализа структуры и свойств СMIK на основе триалюминидов титана был выполнен научными коллективами, работающими под руководством К.С. Веккио, Ч. Пенгвана, Д.М. Фрончек, П. Жеба, Г. Пауля, Ф. Фодиана и других зарубежных специалистов. Работы перечисленных авторов были использованы при выполнении данной диссертационной работы.

Несмотря на то, что особенности формирования интерметаллидов в процессе нагрева слоистых заготовок изучаются на протяжении нескольких десятилетий, ряд вопросов, касающихся механизмов роста интерметаллидных слоёв, их структуры и свойств, остаётся открытым. Нет экспериментальных данных о процессах

зарождения и стадиях роста триалюминидов в слоистых системах с использованием метода синхротронной рентгеновской дифракции *in-situ*, обеспечивающего высокую точность анализа. В литературе отсутствуют сведения об энергии формирования и миграции точечных дефектов в триалюминидах большинства металлов. Ограничены данные о триботехнических характеристиках интерметаллидных слоёв, образующихся при отжиге слоистых-металл интерметаллидных композитов. Практически не обсуждаются особенности формирования текстуры и сверхструктур триалюминидов металлов в слоистых металл-интерметаллидных композитах. Следует отметить также, что основной объем исследований в области синтеза СМИК и анализа их структуры и свойств получен в приложении к системе $Al - Ti$. Количество работ, связанных с изучением СМИК на основе систем $Al - Zr$, $Al - Nb$ и $Al - Ta$, несоизмеримо меньше.

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключается в выявлении механизмов формирования триалюминидов титана, циркония, ниобия и тантала при отжиге биметаллов $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Nb$, $Al - Ta$ и изучении комплекса их механических свойств с использованием современных методов анализа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование особенностей строения интерметаллидных слоёв, сформированных в процессе отжига, с использованием световой и электронной микроскопии, а также дифракционных методов анализа.
2. Анализ кинетики роста интерметаллидных слоёв в процессе термической обработки биметаллов $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Nb$, $Al - Ta$.
3. Исследование стадийности формирования и особенностей роста интерметаллидных слоёв на межслоиных границах композиции $Al - Ti$ с использованием метода синхротронной рентгеновской дифракции в режиме *in-situ*.
4. Анализ элементарных механизмов диффузии и оценка значений энергии формирования точечных дефектов в соединениях $TiAl_3$, $ZrAl_3$ и $NbAl_3$ с использованием теории функционала плотности.

5. Исследование особенностей диффузии атомов алюминия в триалюминиде титана с использованием моделирования методом упругой ленты, кинетического метода Монте-Карло и молекулярной динамики.

6. Исследование методами инструментального индентирования механических свойств соединений $TiAl_3$, $ZrAl_3$, $TaAl_3$ и $NbAl_3$ (твердость, модуль упругости, трещиностойкость и износостойкость).

Научная новизна

1. С использованием теории функционала плотности определены значения энергии формирования точечных дефектов в триалюминиде титана, циркония и ниобия. Установлено, что наиболее низкое значение энергии формирования вакансий в подрешетке алюминия соответствует соединению $ZrAl_3$, что объясняет быстрый рост данного слоя при отжиге биметалла $Al - Zr$.

2. Методом упругой ленты определены значения потенциальных барьеров для различных типов скачков атомов в триалюминиде титана, циркония и ниобия. Установлено, что наиболее вероятным диффузионным процессом в данных соединениях является скачок атомов алюминия «на место ближайшего соседа».

3. С использованием метода молекулярной динамики обоснован механизм межузельной диффузии атомов алюминия в соединении $TiAl_3$, заключающийся в эстафетном перемещении двойного дефекта в форме гантели от одной цепочки октаэдрических пор интерметаллида к другой.

4. С использованием синхротронной рентгеновской дифракции и теории функционала плотности зафиксирован градиентный характер изменения параметров ячейки фазы $ZrAl_3$ по толщине прослойки, возникшей в процессе диффузионного отжига. Зафиксировано формирование двух типов текстуры: вблизи границы $Al - ZrAl_3$ направление $[001]$ триалюминиде циркония ориентировано перпендикулярно межслойной границе, в остальном объеме интерметаллида межслойной границе перпендикулярны направления $\langle 100 \rangle$.

5. Установлено, что особенности строения интерметаллидных слоев, возникающих при отжиге биметаллических материалов, обуславливают

анизотропию триботехнических свойств интерметаллидов. Объем материала, изношенного индентором, перемещающимся поперек интерметаллидных слоев, меньше по сравнению с его движением параллельно интерметаллидному слою. Характер проявления зафиксированного эффекта определяется степенью проявления текстуры в материале. В триалюминиде титана зафиксировано двукратное различие в уровне износостойкости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическую значимость работы определяет совокупность данных, полученных экспериментальными и расчётными методами, о процессах диффузионного роста интерметаллидов $TiAl_3$, $ZrAl_3$, $NbAl_3$ и $TaAl_3$. Обоснован механизм межузельной диффузии атомов алюминия в соединении $TiAl_3$. Определены значения энергии формирования и миграции точечных дефектов в триалюминиде титана, циркония и ниобия.

Практическая значимость диссертационной работы основана на возможности использования результатов исследования при решении задач, связанных с получением металл-интерметаллидных композитов в процессе термической обработки слоистых заготовок из разнородных по составу металлов.

Разработанные в процессе выполнения диссертационной работы программные продукты «Потоковое определение энергии основного состояния вещества с использованием теории функционала плотности» (свидетельство № 2023660574), «Обработка результатов определения энергии основного состояния вещества из первых принципов и вычисление энергии формирования точечных дефектов» (свидетельство № 2023660573), «Моделирование скачков атомов в триалюминиде переходных металлов кинетическим методом Монте-Карло» (свидетельство № 2023660572), «Мультипрофильный спектральный анализ с использованием симметричных алгебраических функциональных зависимостей» (свидетельство № 2022681147) могут быть использованы при исследовании диффузионных процессов в других металл-интерметаллидных системах.

Разработанные при выполнении работы рекомендации переданы в Центральный аэрогидродинамический институт (ЦАГИ) имени профессора

Н.Е. Жуковского. Полученные в работе результаты используются в Новосибирском государственном техническом университете при реализации образовательных программ в области материаловедения.

Методология и методы исследования

Слоистые материалы типа «алюминий - металл» были получены в лаборатории взрывных работ и технологий Пекинского технологического института. Соединенные высокоскоростным соударением биметаллические заготовки отжигали в вакуумной печи. Структурные исследования и механические испытания полученных материалов выполняли в ЦКП НГТУ «Структура, механические и физические свойства материалов», оснащенном оборудованием, уровень которого соответствует современным отечественным и зарубежным научным лабораториям в области материаловедения. Для проведения структурных исследований использовали световой микроскоп *Axio Observer Z1m*, растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss EVO 50XVP*, растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss Sigma 300*, оснащенный детектором *Oxford Instruments HKL Channel 5*. Элементный состав интерметаллидной составляющей определяли с использованием детектора *Oxford Instruments X-Act*. Трансмиссионные электронномикроскопические исследования были проведены в Центре коллективного пользования Томского государственного университета на приборе *Philips CM-12*. Рентгеноструктурный анализ выполнен на источнике *Petra III* немецкого электронного синхротрона (линия *P07* «Материаловедение высоких энергий») и на накопителе ВЭПП-3 (канал 6-А «Прецизионная дифрактометрия», ЦКП СЦСТИ, ИЯФ СО РАН). Для анализа дюрометрических свойств отдельных структурных составляющих использовали полуавтоматический микротвердомер *WolpertGroup 402 MVD* и нанотвердомер НаноСкан-3D Стандарт (ФГБНУ ТИСНУМ). Обработку результатов дифракционных экспериментов, вычисление значений энергии основного состояния веществ и формирования дефектов кристаллического строения, а также моделирование диффузионных процессов выполняли с использованием языка программирования *Python* и пакетов *NumPy*, *SciPy*, *Pandas*, *Matplotlib*, *ASE* и *GPAW*.

Положения, выносимые на защиту

1. Слои триалюминидов титана, циркония, ниобия и тантала, возникающие при отжиге биметаллических заготовок, характеризуются градиентным строением, признаками которого являются различие размеров зёрен и текстура различного типа. Особенности градиентного строения определяют анизотропию механических и триботехнических свойств интерметаллидных слоев.

2. Метод непрерывного рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения дает возможность наиболее точного определения стадий формирования и роста интерметаллидных слоев во время изотермической выдержки биметаллических заготовок и позволяет значительно снизить трудоемкость проведения исследований.

3. Особенности формирования текстуры при росте интерметаллидных слоев обусловлены механизмами диффузии атомов в кристаллических решетках алюминидов. Перескок алюминия «на место ближайшего соседа» является одним из наиболее предпочтительных механизмов диффузии в структурах типа $D0_{22}$ и $D0_{23}$. Диффузия атомов титана, циркония, ниобия по механизму скачков на место ближайшего соседа маловероятна.

4. Результатом присутствия атома алюминия в межузлии триалюминида титана является формирование двойного дефекта типа «гантель». Механизм межузельной диффузии в $TiAl_3$ заключается в эстафетной передаче данного дефекта от одной цепочки октаэдрических пор к другой, что позволяет объяснить процесс миграции атомов алюминия в триалюминиде титана в направлении $[001]$.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Экспериментальные исследования проведены с использованием современного аналитического оборудования. Численные значения результатов измерений найдены с применением статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность выводов, полученных экспериментально, обеспечивалась применением взаимодополняющих методов анализа. Результаты диссертационных исследований не противоречат

литературным данным, опубликованным в отечественных и зарубежных источниках.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на VIII международной конференции аспирантов «*Progress through Innovations*», г. Новосибирск, 2019 г.; на всероссийской конференции «Сварка в России - 2019: Современное состояние и перспективы», г. Томск, 2019 г.; на XII международной научно-практической конференции «Современные проблемы машиностроения», г. Томск, 2019 г.; на всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 2020 г.; на международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении», г. Севастополь, 2021 г.; на семинаре молодых ученых по проблемам алюминидов титана, г. Сиань, Китай, 2021 г.; на международной конференции «*Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application*», г. Новосибирск, 2022 г.

По результатам исследований опубликовано 11 печатных научных работ, из них: 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 7 статей в зарубежных журналах. Зарегистрированы 4 программы для ЭВМ.

Личный вклад автора состоял в формулировании задач, подготовке исходных материалов для экспериментальных исследований, проведении математического моделирования (совместно с профессором кафедры ММ НГТУ Д.В. Лазуренко), выполнении структурных исследований, проведении механических испытаний материалов (совместно с М.Н. Хомяковым, ИЛФ СО РАН), постановке экспериментов с использованием дифракции синхротронного излучения, в том числе в режиме *in-situ* (совместно с З.С. Винокуровым, ИК СО РАН), обобщении и анализе экспериментальных данных, сопоставлении результатов проведенных исследований с известными литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 2.6.17 – «Материаловедение» в части пунктов:

- «разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)» (п.1);

- «установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» (п.2);

- «установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды» (п. 5);

- «разработка и компьютерная реализация математических моделей физикохимических, гидродинамических, тепловых, хемореологических, фазовых и деформационных превращений при производстве, обработке, переработке и эксплуатации различных металлических, неметаллических и композиционных материалов. Создание цифровых двойников технологических процессов, а также разработка специализированного оборудования» (п.8).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и шести приложений. Работа изложена на 224 страницах, включая 55 рисунков, 28 таблиц и библиографический список из 309 наименований.

1 ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (аналитический обзор)

Интерметаллиды представляют собой химические соединения нескольких металлов, как правило, с фиксированным соотношением входящих в них компонентов. Во многих случаях кристаллическое строение интерметаллидов существенно отличается от структуры образующих их металлов [20]. Как по типу химической связи, так и по своим свойствам интерметаллиды занимают промежуточное место между металлами и керамиками [21–24]. Многие интерметаллиды обладают некоторым уровнем пластичности и по этой причине характеризуются лучшей обрабатываемостью, чем керамики. Они способны сохранять свою структуру и прочность при высоких температурах, обладают хорошими коррозионными и антифрикционными свойствами, в чем значительно превосходят обычные металлы.

Начиная с первых десятилетий 20-го века были найдены многие двухкомпонентные системы металлов, склонные к образованию интерметаллидов. В настоящее время к интерметаллидным сплавам приковано повышенное внимание специалистов из многих стран. В России, Китае, США, Японии, Германии, Индии ведутся разработки новых конструкционных материалов на их основе. Благодаря своим уникальным свойствам некоторые из интерметаллидов уже стали основой для разработки современных аэрокосмических материалов. При этом исследования новых поколений интерметаллидных сплавов продолжают до сих пор [25].

Широкое применение интерметаллидов и сплавов на их основе ограничивается низким уровнем трещиностойкости. Повышение показателей пластичности может быть достигнуто путем микро- и макролегирования материалов. Следует учитывать, однако, что характер легирования влияет на структуру и фазовую стабильность сплава. Увеличение вязкости разрушения

является сложной задачей, решить которую возможно, в частности, за счет создания композитов со структурой слоистого типа [15, 25–31].

В слоистых композиционных материалах оптимальное сочетание свойств – высокой удельной жесткости, пластичности и вязкости разрушения – достигается за счет комбинации прочных интерметаллидных слоев с пластичными слоями из металлических сплавов. При этом повышение трещиностойкости удаётся обеспечить благодаря специфическим механизмам рассеяния энергии в процессе разрушения композиции. Материалы такого типа получили название слоистых металл-интерметаллидных композитов (СМИК). Одним из главных достоинств СММК является высокая удельная жесткость (отношение модуля упругости к плотности), которая на 100...200 % превосходит удельную жесткость традиционных сплавов [32], что позволяет существенно снизить материалоемкость конструкций.

1.1 Структура и свойства алюминидов систем $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Nb$, $Al - Ta$

Согласно анализу фазовых диаграмм систем $Al - Me$ интерметаллиды могут возникать в сплавах алюминия с такими металлами как Au , Cd , Co , Cr , Fe , Mn , Mo , Nb , Ni , Pt , Ta , Ti , V , W и Zr . Большой научный и практический интерес вызывают алюминиды на основе титана, циркония, ниобия и тантала, обладающие высокой температурой плавления и низкой плотностью в сочетании с высокими механическими свойствами. В данном разделе проведен анализ структуры и свойств алюминидов указанных систем.

1.1.1 Интерметаллиды системы $Al - Ti$

Титан – это легкий металл, обладающий высокой коррозионной стойкостью. Плотность титана составляет 4,54 г/см³, а температура плавления – 1670 °С. При нормальном давлении титан имеет две полиморфные модификации. Низкотемпературная фаза, характеризующаяся гексагональной решеткой, обозначается символом $\alpha-Ti$. При температурах выше 882 °С α -титан переходит в высокотемпературную β -фазу, которой соответствует объемно-центрированная

кубическая решетка. Титан и его сплавы применяются во многих отраслях промышленного производства, таких как авиа-, ракето- и судостроение, химическая и пищевая промышленность. Широкое использование титана обусловлено его высокой прочностью, которая сопоставима со сталью, и малой плотностью (изделия из титана примерно на 45 % легче стали). Важнейшее качество титана связано с тем, что он устойчив к растворам многих кислот и щелочей.

Согласно фазовой диаграмме $Al - Ti$ в системе существуют интерметаллиды как с широкими (Ti_3Al и $TiAl$), так и с узкими областями гомогенности ($TiAl_2$ и $TiAl_3$). Кроме того, возможно формирование метастабильных алюминидов титана – Ti_5Al_3 , Ti_9Al_{23} , Ti_5Al_{11} [33, 34] и Ti_2Al_5 [35]. Соединения Ti_9Al_{23} и Ti_5Al_{11} впервые были обнаружены авторами работы [36].

Повышенный интерес представляет триалюминид титана ($TiAl_3$), для которого характерны низкая плотность, высокая жаростойкость и высокая температура плавления. В то же время указанный интерметаллид обладает низкой пластичностью. Как правило, в экспериментальных работах отмечается формирование триалюминид титана, который имеет структуру типа $D0_{22}$ с параметрами решётки $a = 3,851 \text{ \AA}$ и $c = 8,61 \text{ \AA}$. В то же время в ряде работ отмечается, что триалюминид титана может находиться в нескольких различных модификациях. Ф. ван Лу и Дж. Рик обнаружили [37] низкотемпературную модификацию Ti_8Al_{24} с параметрами решетки $a = 3,875 \text{ \AA}$, $c = 33,84 \text{ \AA}$. Дж. Маас с соавторами в работе [38] зафиксировали сверхструктуру $Ti_{16}Al_{48}$ с параметрами $a = 3,892 \text{ \AA}$, $c = 66,64 \text{ \AA}$. Отмечается, что для соединений $Ti_{1+x}Al_{3-x}$ характерно формирование различных длиннопериодических структур [36, 39–41].

При проведении экспериментальных исследований было установлено, что среди множества возможных соединений со стехиометрией $TiAl_3$ наиболее стабильным является триалюминид титана со структурой типа $D0_{22}$. В неравновесных условиях может быть получен триалюминид титана со структурой $L1_2$. Его формирование наблюдали, в частности, при выполнении работ, связанных с быстрой кристаллизацией расплава [42], механическим легированием [43],

применением метода электроосаждения [44]. Кроме того, стабильный $L1_2$ триалюминид титана можно получить, легируя соединение $TiAl_3$ такими элементами как Fe , Ni , Cu , Mn , Cr и др. [45,46]. Образование структуры $L1_2$ сопровождается увеличением пластичности триалюминида титана [47], а также снижением его модуля упругости [48].

Основные свойства алюминидов титана, полученные экспериментально, либо выявленные расчётными методами, приведены в таблице 1.1. Из представленных данных следует, что модуль Юнга и твердость алюминидов титана уменьшаются в последовательности: $TiAl_3$, $TiAl_2$, $TiAl$, Ti_3Al , Ti_2Al_5 . Таким образом, $TiAl_3$ является самым твердым интерметаллидом, соответствующим анализируемой системе. Следует отметить, что значения твердости соединения $TiAl_3$, полученные методом индентирования, в несколько раз ниже, чем рассчитанные методами квантово-химического моделирования.

Таблица 1.1 – Значения плотности (ρ), температуры плавления (T_m), модуля Юнга (E), твердости по Виккерсу (H) и коэффициента Пуассона (ν) алюминидов титана

	Решетка	ρ , г/см ³	T_m , °C	E , ГПа	H , ГПа	ν	G/B
Ti_3Al	$R\bar{6}_3/mmc$	4,32* [35]	945* [35] 1180 [49]	159,81* [35]	8,2* [35] 8,0* [50]	0,27* [35]	0,54* [35]
$TiAl$	$R4/mmm$	3,90* [35]	907* [35] 1473 [49]	192,76* [35]	14,9*[35] 11,0* [50]	0,21* [35]	0,71* [35]
$TiAl_2$	$Cmmm$	3,57* [35]	1010* [35] 1220 [49]	205,04* [35]	17,8* [35] 15,6* [50]	0,19* [35]	0,77* [35]
Ti_2Al_5	$R4/mmm$	3,66* [35]	886* [35]	159,41* [35]	9,3* [35]	0,26* [35]	0,58* [35]
$TiAl_3$	$I4/mmm$ ($D0_{22}$)	3,38* [35]	1006* [35] 1350 [49]	215,91* [35]	21,6* [35]	0,17* [35] 0,18* [56]	0,86* [35]
				208,5* [51]	19,3* [50]		
				215,7* [52]	5,9 [53]		
				190* [54]	5,5...7 [55]		
				210*			
				200* [56]			
	($L1_2$)	-		188* [56]		0,20* [56]	-

* значения получены расчётным путём

При разработке новых сплавов на основе интерметаллидов важно уметь предсказывать будет ли анализируемый материал хрупким или пластичным. С. Пью эмпирическим путем показал взаимосвязь между величиной модуля сдвига (G) и пластичностью материалов, а также между объемным модулем упругости (B) и особенностями их разрушения [57]. Проанализировав экспериментальные данные для десятков чистых металлов, С. Пью обнаружил, что металлы с малым отношением G/B обычно пластичны, и наоборот – металлы с высоким отношением G/B , как правило, являются хрупкими. В последующих работах было показано, что хрупкое поведение многих сплавов наблюдается при соотношении $G/B \geq 0,57 \dots 0,6$ [58]. В металлических стеклах резкий переход между пластичным и хрупким состояниями наблюдается при значении $G/B \approx 0,41 \dots 0,43$ [59]. Критерий G/B использовали и для оценки свойств алюминидов титана. В соответствии с работой [35] алюминиды титана являются хрупкими соединениями. В направлении повышения пластичности фазы, формирующиеся в системе $Ti - Al$, располагаются следующим образом: $TiAl_3$, $TiAl_2$, $TiAl$, Ti_2Al_5 , Ti_3Al , Ti , Al . Следует отметить, что для алюминидов $TiAl$, $TiAl_2$ и $TiAl_3$ характерен большой вклад ковалентной составляющей в химическую связь [35,60], что обеспечивает высокую твердость и хрупкость материалов.

1.1.2 Интерметаллиды системы $Al - Zr$

Цирконий – тугоплавкий металл, входящий, как и титан, в четвертую группу периодической системы Менделеева. При низких значениях давления цирконий находится в двух аллотропических модификациях. Низкотемпературная фаза (α - Zr) имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с параметрами $a = 3,231 \text{ \AA}$ и $c = 5,146 \text{ \AA}$. Фаза β - Zr характеризуется решеткой типа ОЦК с параметром $a = 3,61 \text{ \AA}$. Фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ происходит при температуре $863 \text{ }^\circ\text{C}$. При высоком давлении формируется ω - Zr с гексагональной кристаллической решеткой. Плотность α -циркония составляет $6,45 \text{ г/см}^3$, β -циркония – $6,40 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $1855 \text{ }^\circ\text{C}$. Одним из наиболее ценных свойств металлического циркония является его высокая стойкость к

коррозии в различных агрессивных средах (в соляной и азотной кислотах, а также во многих щелочах). Цирконий почти не захватывает тепловые нейтроны. Это свойство в сочетании с высокой стойкостью к коррозии и механической прочностью при повышенных температурах делает цирконий и сплавы на его основе одними из наиболее значимых конструкционных материалов, используемых при производстве атомных реакторов [61].

Система *Zr - Al* описывается одной из наиболее сложных двухкомпонентных диаграмм состояния. В данной системе возможно образование десяти промежуточных фаз, принадлежащих к четырем различным кристаллическим структурам. Согласно фазовой диаграмме *Al - Zr* при комнатной температуре стабильны такие соединения, как Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_3Al_2 , Zr_4Al_3 , $ZrAl$, Zr_2Al_3 , $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$. В высокотемпературном состоянии стабильны соединения Zr_5Al_3 и Zr_5Al_4 . Все алюминиды циркония существуют в узком диапазоне концентраций (как правило, не более 1 %). Соединение $ZrAl_3$ в стабильной форме имеет кристаллическую структуру типа $D0_{23}$ с тетрагональной ячейкой и параметрами $a = 4,005 \text{ \AA}$ и $c = 17,285 \text{ \AA}$. Как и $TiAl_3$, кубическую фазу $ZrAl_3$ со структурой $L1_2$ ($a = 4,077 \text{ \AA}$) [62] можно получить путем быстрой кристаллизации расплава [42], механическим легированием [43], а также легированием стабилизирующими элементами. В таблице 1.2 представлены некоторые свойства стабильных интерметаллидов с указанием структур, полученных в равновесных условиях.

Используя данные о модуле сдвига и объёмном модуле упругости, взятые из источников [63, 64], можно оценить теоретическую твердость алюминидов циркония. Её значения приведены в таблице 1.2. Для расчетов использовалась формула [35, 65]:

$$H_V = 2 \times \left(\left(\frac{G}{B} \right)^2 \times G \right)^{0,585} - 3. \quad (1.1)$$

Из соотношения G/B следует, что соединение $ZrAl_3$ ($D0_{23}$) является наиболее хрупким среди перечисленных выше алюминидов циркония. Склонность к хрупкому разрушению интерметаллидов, входящих в анализируемую систему,

изменяется в последовательности: $ZrAl_3 > ZrAl_2 > Zr_4Al_3 > Zr_2Al_3 > ZrAl > Zr_2Al > Zr_3Al$.

Таблица 1.2 – Значения плотности (ρ), температуры плавления (T_m), модуля Юнга (E), твердости по Виккерсу (H) и коэффициента Пуассона (ν) алюминидов циркония

	Решетка	ρ , г/см ³	T_m , °С	E , ГПа	H , ГПа	ν	G/B
Zr_3Al	$Pm-3m$	5,95 [66]	988	139,88*[63] 141,66*[64]	7,33*	0,268*[63] 0,26*[64]	0,55*[63] 0,64*[64]
Zr_2Al	$P6_3/mmc$	5,64 [66]	1247	133,28*[63] 139,80*[64]	6,9*	0,270*[63] 0,27*[64]	0,54*[63] 0,53*[64]
Zr_3Al_2	$P4_2/mnm$	5,32 [66]	1480	131,29*[64]	5,62*	0,29*[64]	0,49*[64]
Zr_4Al_3	$P6/mmm$	5,35 [66]	1020	192,65*[64]	15,73*	0,20*[64]	0,76*[64]
$ZrAl$	$Cmcm$	5,00 [66]	1250	160,26*[63] 167,39*[64]	9,65*	0,248*[63] 0,24*[64]	0,60*[63] 0,63*[64]
Zr_2Al_3	$Fdd2$	4,71 [66]	1595	176,42*[64]	12,52*	0,22*[64]	0,68*[64]
$ZrAl_2$	$P6_3/mmc$	4,58 [66]	1645	210,52*[63] 213,55*[64]	17,42*	0,191*[63] 0,18*[64]	0,78*[63] 0,80*[64]
$ZrAl_3$	$I4/mmm$ ($D0_{23}$) ($L1_2$)	4,15 [66] -	1580	204,00*[63] 198* ¹ [51] 202* ¹ [52] 200 [67] 180*[54] 195* [48] 194,50*[64] 170* [48]	19,58* 7,2...7,6 [67] -	0,168*[63] 0,18*[64] -	0,85*[63] 0,81*[64] -

* значения получены расчётным путём

Некоторые выводы об особенностях химических связей, характерных для соединения, можно сделать на основании анализа коэффициента Пуассона. При значениях коэффициента, близких к 0,3, соединение, как правило, характеризуется металлическим типом связи. В тех случаях, когда коэффициент Пуассона ниже 0,3, считается, что соединение обладает признаками ковалентной связи. Анализ данных, представленных в таблицах 1.1 и 1.2, свидетельствуют о снижении коэффициента Пуассона с увеличением содержания Al , что связано с усилением ковалентности связи. Таким образом, твердость материала и механическая жесткость изготовленных из него конструкций могут быть улучшены за счет

увеличения содержания в сплаве алюминия. В то же время, повышение содержания алюминия должно выражаться в снижении пластичности сплава.

1.1.3 Интерметаллиды системы $Al - Nb$

Ниобий является химическим элементом пятой группы таблицы Менделеева. Плотность чистого ниобия составляет $8,57 \text{ г/см}^3$, температура плавления равна $2468 \text{ }^\circ\text{C}$. Ниобий является одним из основных компонентов многих жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Особое значение имеют жаропрочные сплавы ниобия, которые применяются в производстве газовых турбин, реактивных двигателей и ракет [61].

Интерметаллиды на основе ниобия и алюминия отличаются высокой температурой плавления ($1680 \dots 2060 \text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от состава). Их плотность больше или сопоставима с плотностью алюминидов титана и никеля ($4,54 \dots 7,28 \text{ г/см}^3$ в зависимости от состава) [68]. Среди материалов, которые в настоящее время рассматриваются в качестве альтернативы суперсплавам, одними из наиболее перспективных являются интерметаллиды системы $Al - Nb$ [68]. По этой причине композиты, содержащие интерметаллиды на основе ниобия и алюминия, представляют большой научный и практический интерес. Как и многие другие интерметаллиды, химические соединения, входящие в систему $Al - Nb$, имеют низкий уровень вязкости разрушения.

Интерметаллид Nb_3Al имеет примитивную кубическую структуру $A15$ (тип Cr_3Si) и принадлежит к пространственной группе симметрии $Pm\bar{3}n$. Соединение Nb_2Al характеризуется примитивной тетрагональной структурой $D8_b$ (σ - $CrFe$) и относится к пространственной группе симметрии $P4_2/mnm$.

Соединение $NbAl_3$ отличается низкой плотностью и высокой стойкостью к окислению [69]. К числу недостатков, характерных для указанного интерметаллида, относятся высокая сложность производства и обработки изготовленных из него изделий. Для синтеза соединения $NbAl_3$ и формирования из него заготовок используют такие технологии как электрораскисление оксидов [70], порошковая металлургия [71], реакционное спекание [72], спекание с

предварительной механоактивацией [73]. Триалюминид ниобия, как и триалюминид титана, имеет тетрагональную решетку со структурой $D0_{22}$, принадлежит к пространственной группе симметрии $I4/mmm$. Данные о кристаллической структуре и свойствах алюминидов ниобия приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Значения плотности (ρ), температуры плавления (T_m), модуля Юнга (E), твердости по Виккерсу (H) и коэффициента Пуассона (ν) алюминидов ниобия

	Решетка	ρ , г/см ³	T_m , °C	E , ГПа	H , ГПа	ν	G/B
Nb_3Al	$Pm\bar{3}n$	7,19 [66]	2060	240 [74] 164 [76]	8,9 [75] 8,9 [68]	0,33* [76]	0,38* [76]
Nb_2Al	$P4_2/mnm$	6,83 [66]	1940	189 [76]	7,9 [68]	0,30* [76]	0,45* [76]
$NbAl_3$	$I4/mmm$	4,58 [66]	1680	227* [48]	21,85* [77]	0,17* [77]	0,84* [77]
				246* [77]			
				252 [76]	5,6 [68]	0,18* [76]	0,80* [76]

* значения получены расчётным путём

Согласно данным работы [76], среди всех интерметаллидов анализируемой системы соединение Nb_3Al обладает максимальным объемным модулем упругости (162,2 ГПа). Близко к нему находится модуль упругости соединения Nb_2Al (161,5 ГПа). Значение этого параметра, соответствующее соединению $NbAl_3$, составляет 132,5 ГПа. Модуль сдвига анализируемых фаз изменяется в последовательности: G_{NbAl_3} (106,5 ГПа) > G_{Nb_2Al} (72,3 ГПа) > G_{Nb_3Al} (61,6 ГПа) [76]. Таким образом, соединение $NbAl_3$ является интерметаллидом, наиболее устойчивым к сдвиговой деформации. Аналогичным образом изменяются значения модуля Юнга (252 ГПа для $NbAl_3$, 189 ГПа для Nb_2Al , 164 ГПа для Nb_3Al). В совокупности из трёх перечисленных интерметаллидов триалюминид ниобия ($NbAl_3$) является наиболее хрупким [76].

1.1.4 Интерметаллиды системы $Al - Ta$

К числу основных областей применения чистого тантала относятся электронная техника и машиностроение. В электронике этот металл применяется

для изготовления электролитических конденсаторов, анодов мощных ламп, сеток. Кроме того, из тантала изготавливают детали аппаратов, применяемых при производстве кислот. В танталовых тиглях плавят металлы, в том числе редкоземельные; из тантала изготавливают нагреватели высокотемпературных печей [61].

Сплавы на основе системы $Al - Ta$ используют для создания тонких пленок и покрытий [78, 79], резисторов и конденсаторов [80, 81], в качестве диффузионных барьеров [82, 83] и конструкционных материалов, эксплуатирующихся при высоких температурах [84, 85]. Тантал является отличным газопоглотителем. Плотность чистого тантала составляет $16,65 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $3017 \text{ }^\circ\text{C}$. Несмотря на высокую температуру плавления, тантал пластичен даже при низких температурах. По этой причине чистый тантал легко поддается механической обработке.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных сплавам $Al - Ta$, фазовая диаграмма данной двухкомпонентной системы полностью всё ещё не описана [85–87]. Наиболее вероятными причинами расхождения в данных о фазовом равновесии являются большое количество алюминидов тантала, их структурная сложность, близость составов и сложность контроля стехиометрии образцов. В то же время относительно ряда соединений расхождения в литературе отсутствуют. Например, общепризнано, что соединение $TaAl_3$ отличается строгой стехиометрией (24...25 ат. % Ta), имеет тетрагональную решетку со структурой типа $D0_{22}$ и инконгруэнтно плавится при $1541 \text{ }^\circ\text{C}$ [85]. Это соединение является первой фазой, образующейся в процессе диффузионного взаимодействия между чистыми алюминием и танталом [38, 82, 88]. Путем введения дополнительных легирующих элементов можно получить кристаллическую структуру триалюминида тантала, близкую к $L1_2$ [84].

Помимо триалюминида тантала в системе $Al - Ta$ известной является также нестехиометрическая σ -фаза ($AlTa_2$), характеризующаяся тетрагональной элементарной ячейкой [85, 89]. Область ее гомогенности соответствует диапазону 65...81 ат. % Ta . Интерметаллид $TaAl$, обозначаемый на фазовых диаграммах

символом ϕ , является стабильным для составов, близких к эквиатомным (52,2...57,3 ат. % Ta) [89]. Считается, что ϕ -фаза имеет сложную моноклинную элементарную ячейку с плотноупакованной структурой [89]. На фазовой диаграмме также присутствует соединение $Ta_{39}Al_{69}$, характеризующееся структурой типа ГЦК. Эвтектоидное превращение при 1098 °С приводит к распаду алюминида $Ta_{39}Al_{69}$ с образованием соединения $TaAl_3$ и ϕ -фазы [85].

В соответствии с таблицей 1.4 соединение $TaAl_3$ склонно к хрупкому разрушению, как и другие интерметаллиды со структурой типа $D0_{22}$. При этом триалюминид тантала обладает наибольшим модулем упругости [77]. Согласно данным, полученным с использованием теории функционала плотности, способность триалюминидов сопротивляться деформации изменяется в последовательности: $ZrAl_3 < TiAl_3 < NbAl_3 < TaAl_3$. Следует отметить, что экспериментальные данные для систем $Al - Ta$ и $Al - Nb$ в литературе встречаются крайне редко.

Таблица 1.4 – Значения плотности (ρ), температуры плавления (T_m), модуля Юнга (E), твердости по Виккерсу (H) и коэффициента Пуассона (ν) алюминидов тантала

	Решетка	ρ , г/см ³	T_m , °С	E , ГПа	H , ГПа	ν	G/B
Ta_2Al (σ -фаза)	$P4_2/mnm$	12,67 [66]	2100	-	-	-	-
$TaAl$ (ϕ - фаза)	$P2_1/c$	10,67 [90]	1770	-	-	-	-
		10,82 [89]					
$TaAl_3$	$I4/mmm$	6,96 [66]	1551	235* [48] 135,94* [92] 254,17* [77]	4,9* [91] 21,94* [77]	0,25* [92] 0,175* [77]	0,60* [92] 0,83* [77]

* значения получены расчётным путём

1.2 Разработка металл-интерметаллидных композитов на основе алюминия

1.2.1 Структура и свойства слоистых металл-интерметаллидных композитов

Слоистые металл-интерметаллидные композиты на основе алюминия выделяются среди других аналогичных по строению композитов благодаря низкой

плотности и высокому отношению прочность/плотность. Интерметаллиды с большим содержанием алюминия, входящие в данную группу композитов, обладают высокой стойкостью к окислению. Кроме того, относительно низкая стоимость и доступность алюминия делает интерметаллиды на его основе конкурентоспособными с экономической точки зрения. СММК на основе $Al - Ti$ относятся к числу первых подобных материалов, нашедших практическое применение. Уникальный комплекс свойств композитов, содержащих алюминиды титана, способствовал разработке новых легких высокотемпературных материалов и решению ряда задач высокотехнологичных отраслей, связанных с изготовлением газотурбинных двигателей, снижением веса конструкций и деформацией под нагрузкой при высоких температурах [32].

Свойства интерметаллидных фаз в значительной степени определяются их кристаллической структурой. В частности, на пластичность интерметаллидов большое влияние оказывает сингония кристаллической решетки. При понижении симметрии решетки уменьшается число систем скольжения, что снижает пластичность интерметаллидов [93]. Кроме того, дислокации в соединениях с упорядоченной структурой характеризуются большим вектором Бюргера по сравнению с неупорядоченными соединениями. Это обстоятельство объясняет высокую энергию, затрачиваемую на зарождение дислокаций, а также снижение их подвижности, что также усиливает склонность материала к хрупкому разрушению. Геометрия элементарной ячейки в значительной степени определяет будут ли дефекты упаковки или антифазные границы иметь достаточно низкую энергию для расщепления дислокаций, что влияет на процессы поперечного скольжения, переползания, и анизотропию движения дислокаций [94]. Для интерметаллидов с некубической решеткой характерна высокая анизотропия упругих свойств, которая влияет на склонность к поперечному скольжению дислокаций.

С целью преодоления высокой хрупкости интерметаллидов используется несколько подходов. Один из них заключается в легировании сплавов элементами, стабилизирующими кубическую модификацию интерметаллидов. Так, например, триалюминид титана обладает тетрагональной кристаллической решёткой со

структурой $D0_{22}$. Однако при легировании железом, хромом, марганцем, медью, кобальтом, никелем, цинком и рядом других элементов возможно стабилизировать его кубическую модификацию $L1_2$, которая характеризуется более высокой пластичностью. Эффект повышения пластичности обусловлен тем, что материалы, обладающие кубической структурой $L1_2$, имеют больше независимых систем скольжения по сравнению с материалами со структурой $D0_{22}$ [95]. Применение данного подхода к алюминидам титана является весьма эффективным. Так, в конце 1980-х и начале 1990-х годов было показано [95], что интерметаллиды типа $Ti - Al - X$ (где $X = Fe, Cr, Cu, Mn, Co, Ni$ или Zn) со структурой $L1_2$ обладают удовлетворительной низкотемпературной пластичностью (от 3 % до 20 %).

Такой подход к проблеме повышения пластичности был успешно реализован не только для алюминидов титана, но также и других интерметаллидов типа A_3B [96]. Например, такие интерметаллиды с кубической решеткой как $(Fe, Co)_3V$, $(Fe, Co, Ni)_3V$ и $(Fe, Ni)_3V$ при растяжении характеризуются пластичностью на уровне выше 40 %. При этом гексагональная решетка ограничивает их пластичность на уровне ~ 1 %. Следует отметить, что характер легирования влияет на структуру всего объема материала и высокотемпературную стабильность интерметаллидов. Опыт разработки легированных интерметаллидов свидетельствует о необходимости глубокого исследования влияния каждого легирующего элемента на комплекс свойств многокомпонентной системы.

Альтернативным подходом к преодолению низкотемпературной хрупкости алюминидов является целенаправленное создание слоистой структуры, сочетающей металлическую и интерметаллидную составляющую [32, 97]. Такой подход позволяет эффективно управлять механизмами пластической деформации и разрушения материалов, воздействовать на процессы распространения трещин в условиях статического, динамического и усталостного нагружения.

Как правило, алюминиды обладают высокими удельным модулем упругости и удельной прочностью на сжатие. Особо выделяется композит на основе системы $Al - Fe$, обладающий рекордно высокой пластичностью и прочностью на сжатие при нагружении как перпендикулярно, так и параллельно слоям [98, 99].

Механические свойства СМИК определяются как интерметаллидными и металлическими слоями в отдельности, так и синергетическим эффектом, который обусловлен рациональным чередованием слоёв. Повышение трещиностойкости СМИК достигается путем создания анизотропной слоистой структуры. Трещина, распространяющаяся в высокопрочном интерметаллидном слое такого композита, прерывается при достижении металлического слоя, характеризующегося повышенным уровнем пластичности. Для дальнейшего продвижения магистральной трещины необходимо зарождение новых микротрещин в последующих интерметаллидных слоях, что повышает суммарную энергию, которую необходимо затратить на разрушение всего композита [10, 24, 97, 99, 100]. Другим механизмом, оказывающим негативное влияние на трещиностойкость, является формирование продольных трещин, приводящих к деламинеции композита. Характерный пример разрушения СМИК типа $Ti - TiAl_3$ представлен на рисунке 1.1. К. Веккио показал, что трещиностойкость такой многослойной структуры более чем на порядок выше по сравнению с хрупким по своей природе триалюминидом титана даже при относительно низкой объемной доле титана (от 18 до 40 %). Отмечается, что из-за низкой плотности указанный композит обладает удельной вязкостью разрушения, близкой по уровню к таким металлам, как высокопрочная сталь и титановый сплав $Ti-6Al-4V$.

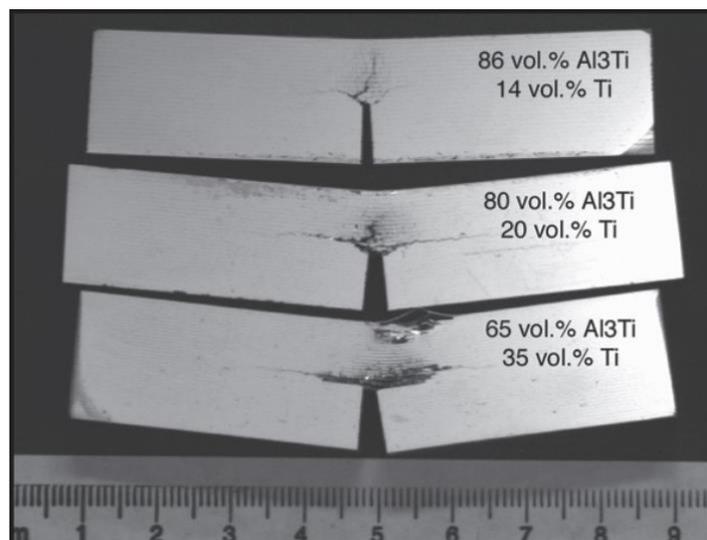


Рисунок 1.1 – Композит типа $Ti - TiAl_3$ после испытаний на вязкость разрушения по схеме трехточечного изгиба [97]

Кроме композитов, состоящих из чередующихся слоев $TiAl_3 - Ti$ [10] и $TiAl_3 - Al$ [101], в работах специалистов рассматриваются СМИК на основе системы $Ti - Al$, армированные волокнами Al_2O_3 [102], SiC [103] и $NiTi$ [104]. Материалы такого типа обладают более высокой ударной вязкостью по сравнению с неармированными композитами того же состава. При решении задач, связанных с повышением механических свойств СМИК, были разработаны такие структуры, как $Ti_3Al - (Ti + TiB)$ [105], $Ti - (TiB + La_2O_3)$ [106], $Ti-6Al-4V - (Mg_3AlZn + \text{волокна } NiTi)$, $Ti-6Al-4V - TiAl_3$ [107], $Ni - (Ni_2Al_3 + NiAl_3)$ и $Ni - (Ni_3Al + NiAl)$ [108] и $Ni_3Ti/TiNi$ [109].

Отмечается, что СМИК на основе алюминидов титана обладают высоким сопротивлением баллистическому удару [97, 110, 111]. Механические свойства слоистых композитов делают их привлекательными для различных приложений, в частности для создания элементов брони, а также нагруженных элементов, к которым предъявляются особые требования по удельному весу и упругим свойствам.

1.2.2 Технологии получения слоистых металл-интерметаллидных композитов

На сегодняшний день предложено несколько технологий получения СМИК. Чаще всего используются следующие процессы:

- холодная или горячая пакетная прокатка (рисунок 1.2 а) тонких листов металлов с последующим диффузионным отжигом [112];
- послойное магнетронное напыление металлов с последующим диффузионным отжигом [113];
- горячее прессование в сочетании с последующей холодной прокаткой и отжигом [114];
- сварка взрывом металлических пластин (рисунок 1.2 г) с последующей обработкой давлением и диффузионным отжигом при температурах выше или ниже температуры плавления алюминия [11, 15, 32, 55, 115, 116];

- реакционное спекание разнородных металлических фольг под давлением (рисунок 1.2 б) [97, 117];

- плазменно-искровое спекание пакета, состоящего из чередующихся разнородных металлических фольг (рисунок 1.2 в) [47].

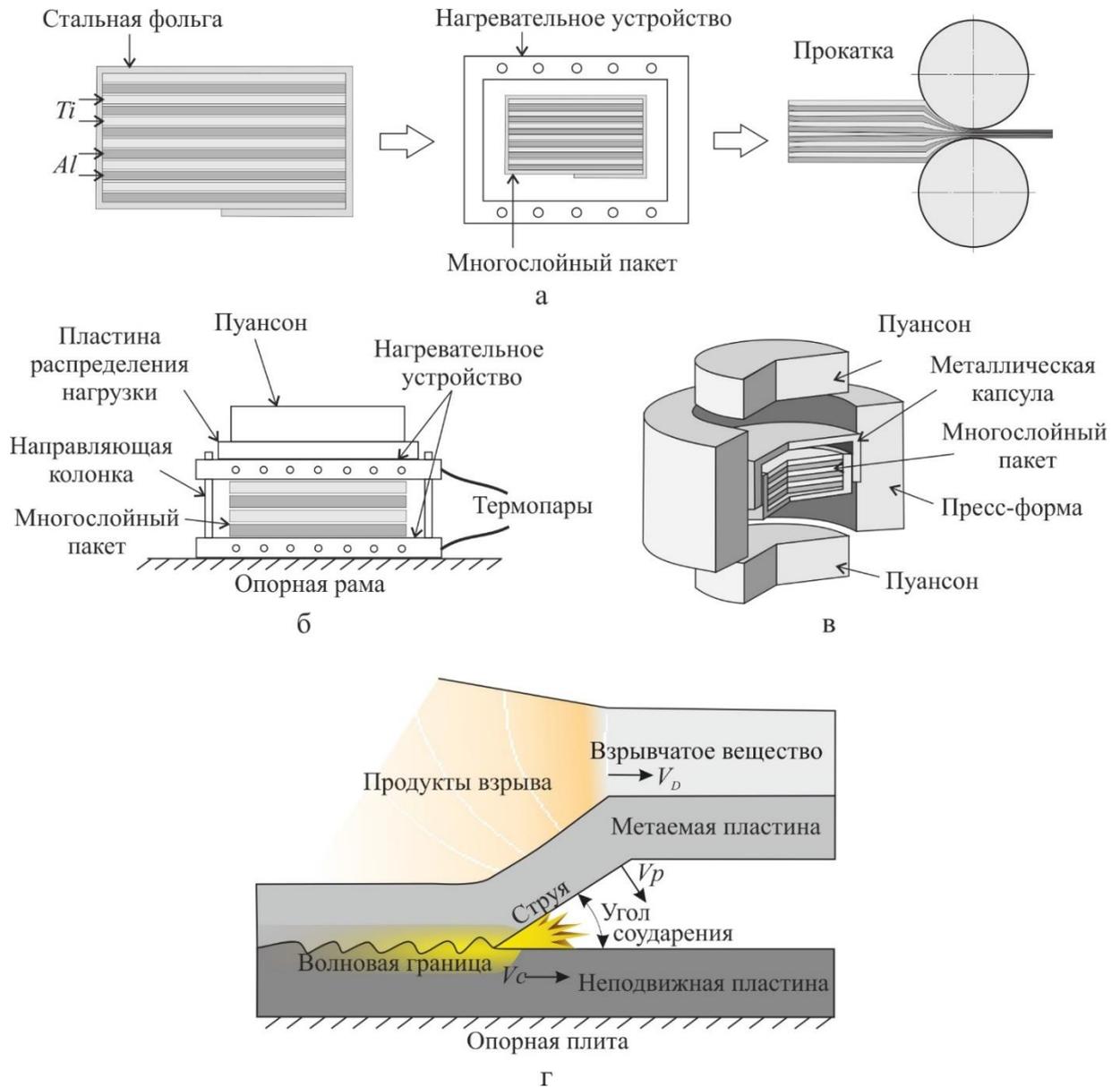


Рисунок 1.2 – Методы создания заготовок и получения СМЖК. а – прокатка в горячем состоянии; б – реакционное спекание под давлением; в – плазменно-искровое спекание; г – сварка материалов взрывом

Четыре первых технологических процесса предусматривают двухэтапное формирование СМЖК. После получения заготовки слоистому полуфабрикату можно придать желаемую конфигурацию без микро- и макроповреждений.

Последующий отжиг, сопровождающийся диффузионными преобразованиями, приводит к формированию интерметаллидных прослоек при сохранении остаточных металлических слоёв, обеспечивающих пластичность и трещиностойкость композиции.

С использованием технологии реакционного спекания под давлением с полным расходом одного из компонентов могут быть получены беспористые СМИК. Результатом такого процесса является слоистая структура типа «металл - интерметаллид». Гибкость метода заключается в том, что содержание элементов в композите регулируется начальной толщиной фольг, а реакции во время спекания под высоким давлением контролируются выбором температуры и длительности процесса.

Формирование СМИК методом плазменно-искрового спекания происходит в один этап. Титановая оболочка с многослойным пакетом устанавливается в графитовую матрицу между двумя графитовыми пуансонами и нагревается электрическим током. Спекание можно проводить в вакууме. Основными параметрами, определяющими характер структурных преобразований при реализации анализируемого процесса, являются давление, температура и длительность термического воздействия. Использование данного метода позволяет сократить время производства композитов и существенно повысить их качество [118].

Для ряда используемых на практике методов получения СМИК характерны недостатки, связанные с низкой производительностью оборудования, ограничением по размеру заготовок, трудоемкостью обработки поверхностных слоев. Технология, основанная на послойном напылении, может применяться для получения материалов толщиной лишь в несколько сотен микрон. Метод плазменно-искрового спекания ограничен в габаритах получаемых заготовок из-за особенностей применяемого оборудования.

В отличие от перечисленных процессов, технологии сварки взрывом и прокатки существенных ограничений по размерам заготовок не имеют. При сварке разнородных металлов взрывом метаемая пластина приводится в движение за счёт

давления продуктов детонации (рисунок 1.2 г) [115, 116, 119–122]. В условиях динамического взаимодействия заготовок происходит их взаимная пластическая деформация, в результате которой формируется неразъемное соединение.

В зависимости от режима сварки граница раздела слоев может быть прямолинейной, либо принимать волнообразную форму. В точке контакта соударяющихся пластин формируется так называемая «струя» (или облако частиц), состоящая из поверхностных слоев материалов. При выбросе струи (облака частиц) происходит очистка поверхностей соединяемых пластин от оксидов и других загрязнений, присутствие которых негативно отражается на скорости диффузии элементов в зоне сопряжения металлических заготовок [123]. По этой причине сварка разнородных материалов взрывом с последующей контролируемой термической обработкой представляется рациональным техническим решением, позволяющим получать СМИК и другие многослойные композиты. При реализации правильно подобранных режимов сварки разрушение композитов происходит не по сварному шву, а по менее прочному из двух соединяемых материалов [116, 124]. Сварка взрывом позволяет с высоким качеством соединять плоские крупногабаритные листы, а также заготовки трубчатой формы.

Значительный вклад в развитие работ в области сварки взрывом был сделан многими российскими учёными, в число которых входят А.А. Дерibas, В.С. Седых, В.И. Лысак, С.В. Кузьмин, Ю.П. Трыков, И.Д. Захаренко, Ю.А. Конон, Л.Б. Первухин, В.И. Мали, В.В. Пай, И.В. Яковлев и другие. В настоящее время одним из ведущих в мире коллективов, ориентированных на исследования в области сварки материалов взрывом, является научная школа ВолгГТУ под руководством академика В.И. Лысака.

1.2.3 Рост интерметаллидных прослоек в слоистых композитах на основе алюминия

В литературе представлены различные сочетания материалов, которые используются для получения СМИК, например *Fe* и *Al* [1, 2], *Ni* и *Al* [3–5, 7, 9, 32], *Ti* и *Al* [10–14, 32, 125–128], *Cu* и *Al* [16–18, 32, 129, 130] и другие. В данном разделе

описано актуальное состояние исследований, проведенных в этой области. Особое внимание уделено кинетике роста интерметаллидных слоёв, их структуре и сравнению данных, полученных различными группами специалистов.

Существуют две точки зрения на механизм образования интерметаллидных прослоек в процессе отжига многослойных композитов [32, 131]. Согласно первой из них, формированию интерметаллидной фазы предшествует образование твердого раствора и, лишь после достижения в приграничной зоне предела насыщения твёрдого раствора на его месте возникает интерметаллид. Согласно второй точке зрения, при контакте двух металлов на межслойной границе развивается прямая реакция с образованием интерметаллидного соединения. Дальнейший рост интерметаллида происходит в результате диффузии элементов через образовавшийся ранее слой. При этом на поздних стадиях рост слоя может являться полностью диффузионным процессом, что выражается в параболической зависимости толщины слоя от времени его роста.

Тщательный анализ межслойных границ соединений $Al - Cu$ и $Al - Fe$, проведённый в работах [132–134], позволил выявить начальные стадии роста интерметаллидов в системах с алюминием при отжиге сваренных взрывом заготовок (рисунок 1.3).

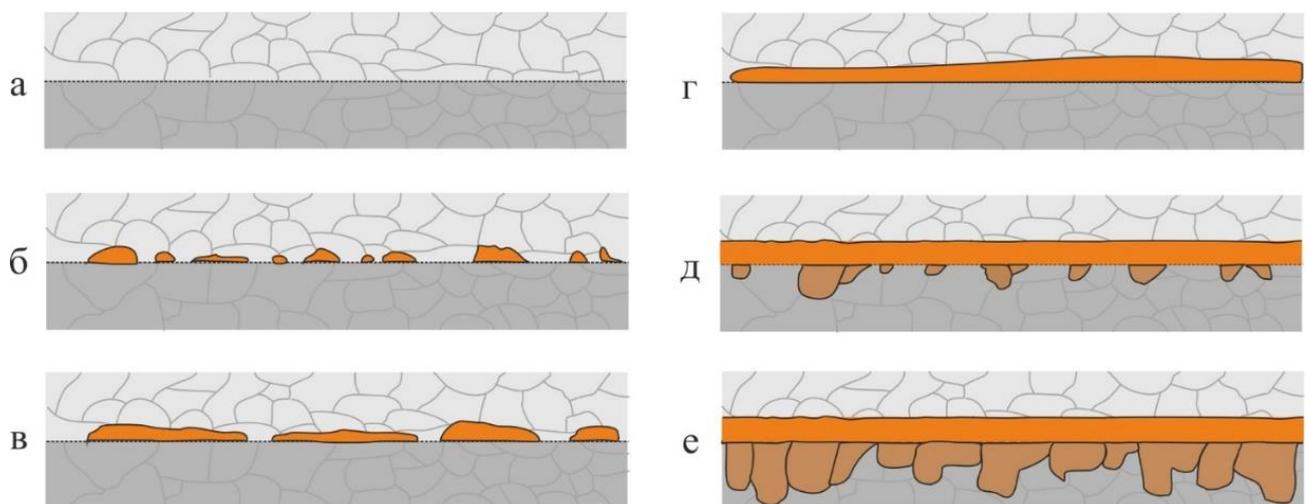


Рисунок 1.3 – Схема роста интерметаллидных прослоек в процессе отжига сваренного взрывом композита $Al - Fe$ [133]

Согласно изложенным в работах [132–134] представлениям, при взаимной диффузии контактирующих металлов вокруг дефектов кристаллического строения возникают локально пересыщенные твердые растворы (рисунок 1.3 а). Первые центры новой фазы образуются в дефектных участках с повышенной концентрацией элемента, диффундирующего с большей скоростью (рисунок 1.3 б). Рост центров интерметаллидной фазы продолжается вдоль границы соединения разнородных металлов (рисунок 1.3 в). Затем происходит смыкание растущих областей и формирование сплошной интерметаллидной прослойки (рисунок 1.3 г). Если при заданных условиях отжига в исследуемой паре материалов в зоне контакта возникает только одно интерметаллидное соединение, то рост прослойки продолжается перпендикулярно бывшей границе раздела металлов. В системах *Al - Cu* и *Al - Fe* в процессе роста интерметаллидных слоев образуются зародыши второй интерметаллидной фазы, при этом продолжается также формирование первой (рисунок 1.3 д). Постепенно рост областей второй фазы приводит к их смыканию (рисунок 1.3 е).

Одним из первых кинетику роста интерметаллидных слоев рассмотрел Г. Тамманн [135]. Допустив, что концентрация диффундирующего элемента при определенной температуре на обеих границах диффузионного слоя не зависит от времени, и что градиент концентрации имеет постоянное значение, он предсказал параболическую зависимость роста интерметаллидного слоя, основанную на законах диффузии А. Фика:

$$h^2 = \frac{2}{a} \Delta C D t = k t, \quad (1.2)$$

где h – толщина диффузионного слоя,

a – коэффициент с размерностью концентрации,

ΔC – разность концентраций на противоположных границах слоя,

D – коэффициент диффузии в слое,

t – время,

k – коэффициент, пропорциональный коэффициенту диффузии.

Объединив диффузионный и физико-химический подходы к описанию скорости роста интерметаллидной прослойки, рост интерметаллидного слоя можно разделить на два этапа [136–138]. На рисунке 1.4 схематично представлен момент предполагаемого перехода от первого этапа ко второму. На начальном этапе скорость роста слоя контролируется химической реакцией и остается постоянной величиной.

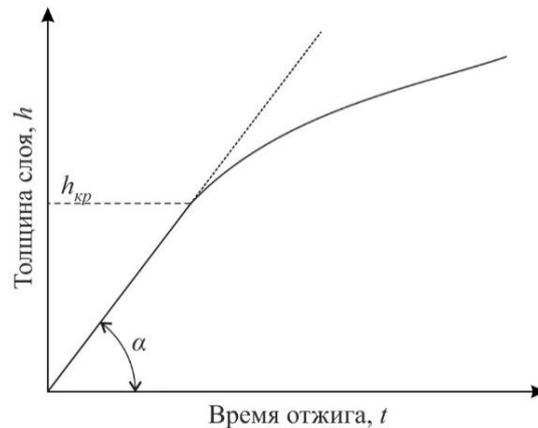


Рисунок 1.4 – Экспериментальное определение констант химической реакции и диффузии по линейно-параболической зависимости между толщиной слоя h и временем процесса t

При этом зависимость толщины слоя от времени термической обработки имеет линейную зависимость:

$$h = kt. \quad (1.3)$$

В таком случае параметр k определяется тангенсом угла α , показанного на рисунке 1.4. При достижении критической толщины слоя $h_{кр}$ наступает второй этап, в ходе которого скорость роста прослойки контролируется перемещением диффундирующих атомов через интерметаллидный слой. В этом случае зависимость толщины от времени термической обработки определяется формулой (1.2).

Зависимость толщины интерметаллидного слоя от времени отжига может быть преобразована в вид:

$$h = k(t - t_0)^n, \quad (1.4)$$

где h – также толщина диффузионного слоя,

k – общая константа скорости роста,

t – время отжига,

t_0 – инкубационный период,

n – экспоненциальный коэффициент, определяющий механизм роста интерметаллида.

В соответствии с представлениями, изложенными в работах [13, 136, 139, 140], показатель n определяет доминирующий механизм роста интерметаллидного слоя. При $n = 1$ процесс контролируется скоростью химической реакции. Значениям $n = 0,5 \dots 1$ соответствует механизм роста, который определяется комбинацией химической реакции и диффузии элементов. При $n = 0,5$ рост интерметаллида контролируется процессом объемной диффузии либо сочетанием объемной и зернограничной диффузии при неизменном размере зерен. В случае, соответствующем значению $n < 0,5$, механизм роста определяется сочетанием процессов объемной и зернограничной диффузии при увеличении размера зерна.

Константа скорости роста диффузионного слоя в процессе отжига материала, как правило, подчиняется зависимости, описываемой известным уравнением Аррениуса, которое устанавливает связь между температурой обработки и скоростью протекания реакции [141–144]:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (1.5)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель,

Q – энергия активации роста, Дж/моль,

$R = 8,314$ Дж/(моль \times К) – газовая постоянная,

T – абсолютная температура, К.

Анализу процессов, которые развиваются в СМИК, получаемых с использованием традиционных методов обработки, посвящено большое количество исследований. Изучены механизмы и кинетика роста интерметаллидных фаз в процессе реакций на границах пластин $Al - Ni$ [6, 8, 9, 141, 143, 145–149], $Al - Ti$ [13–15, 55, 127, 128, 150–152], $Al - Zr$ [153–155], Al - сталь [156, 157], $Al - Cu$ [18, 149, 158, 159], $Al - Pd$ [160, 161], $Al - Mg$ [162].

Следует отметить, что полученные в различных исследованиях значения кинетического показателя n , коэффициента скорости роста k и энергии активации роста фаз Q в анализируемых системах во многих случаях не совпадают, что приводит к различным трактовкам механизмов роста интерметаллидных слоев.

Количество работ, в которых приводятся данные о скорости реакции, а также энергии активации роста фаз при использовании заготовок, полученных по технологии высокоскоростного соударения, относительно мало. Анализируя рост интерметаллидных фаз при отжиге композитов, полученных с использованием данной группы методов, следует принимать во внимание особенности соединений, характерные для этой технологии. Так, например, при реализации некоторых режимов соударения на границах раздела заготовок формируются вихревые построения, в которых происходит интенсивное перемешивание материалов соединяемых пластин. Они могут состоять из высокодисперсных стабильных и метастабильных фаз, в том числе из фаз с аморфной структурой. Протяженные границы зерен и межфазные границы, характерные для высокодисперсных структур на границах сваренных взрывом заготовок, в значительной степени влияют на развитие диффузионных процессов и кинетику роста интерметаллидных фаз [14, 32, 127, 128].

Большие степени деформации, характерные для приграничных зон сваренных взрывом заготовок, способствуют росту количества дефектов кристаллического строения, что ускоряет развитие химических реакций и формирование интерметаллидов в зонах сварных соединений. Метастабильные соединения, возникшие на этапе соударения заготовок, переходят в стабильные интерметаллиды уже на начальных этапах отжига [163–165]. Таким образом, в одних и тех же температурно-временных условиях процессы, протекающие при нагреве сваренных взрывом пластин и заготовок, полученных с использованием других технологических процессов, могут существенно различаться.

При высоких температурах в заготовках, состоящих из чередующихся пластин алюминия и титана, развивается экзотермическая реакция, основным продуктом которой, как правило, является триалюминид титана ($TiAl_3$). Это

соединение отличается низкой плотностью ($3,3 \text{ г/см}^3$), высокой твёрдостью ($500 \dots 600 \text{ HV}$), высоким модулем упругости ($E = 216 \text{ ГПа}$ [52]), а также отличной стойкостью к окислению при высоких температурах. Тетрагональная решетка и упорядоченная кристаллическая структура типа $D0_{22}$ являются факторами, объясняющими ограниченное количество систем скольжения в интерметаллиде $TiAl_3$ и склонность его к хрупкому разрушению. По этой причине в качестве самостоятельного конструкционного материала анализируемое соединение не применяется. В то же время композиты, сочетающие триалюминид титана с пластичными металлическими слоями, рассматриваются в качестве перспективных материалов для гашения энергии взрыва, производства броневых пластин, элементов тяжело нагруженных теплообменников и для реализации иных практических решений, в которых может быть востребована удельная жесткость, уступающая лишь бериллиевым сплавам [10, 21, 55, 97].

В литературе опубликовано множество работ, в которых выполнен анализ процессов получения СМИК на основе триалюминида титана [13, 14, 97, 117, 127, 166–168], способов повышения их пластичности [47], кинетики роста слоёв [13, 140, 150, 151, 169–174], а также подробно описаны структура и свойства получаемых материалов [10, 29, 30, 55, 126, 170, 175–178].

Одной из пионерских работ, посвященных особенностям диффузионного роста интерметаллидных слоев между пластинами титана и алюминия, считается публикация Дж. Мааса с соавторами [38]. В этой работе авторы отмечали несколько важных особенностей роста триалюминида титана. Во-первых, было показано, что кроме типичного соединения $TiAl_3$ с $D0_{22}$ структурой при низких температурах отжига ($640 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже) в интерметаллидном слое формируются сверхструктуры на его основе – Ti_8Al_{24} и $Ti_{16}Al_{48}$. Показано, что максимальная объёмная доля такого рода структур характерна для той части интерметаллидного слоя, которая примыкает к титану. Следует подчеркнуть, что в большинстве последних работ факт формирования таких сверхструктур не отмечался.

Во-вторых, Дж. Маас с соавторами показали, что в интерметаллидном слое формируются два типа текстуры. Для части интерметаллидного слоя, которая

примыкает к титану, характерна волокнистая текстура [001], а по мере приближения к алюминию проявляется волокнистая текстура $\langle 100 \rangle$. Формирование текстуры первого типа объяснялось особенностями анизотропии диффузионного роста интерметаллидного слоя, тогда как второй тип текстуры авторы связали с процессом рекристаллизации материала. В последние годы опубликовано несколько новых работ, в которых текстура в интерметаллидном слое изучалась методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) [11, 177, 179–182]. Факт проявления текстуры [001] вблизи границы сопряжения интерметаллида с титаном отмечался в работах [38, 181], однако текстура на границе интерметаллида с алюминием в последних работах либо не обсуждалась, либо отмечалось ее отсутствие [181].

В-третьих, Дж. Маас с соавторами считали, что рост интерметаллидного слоя происходит исключительно за счет диффузии атомов алюминия через слой триалюминида титана и их реакции с титаном на границе $TiAl_3 - Ti$. В то же время следует отметить работу Н. Тиянешварана с соавторами [179], в которой было показано, что через слой интерметаллида могут диффундировать как алюминий, так и титан, однако скорость диффузии последнего существенно (примерно в 20 раз) ниже, чем алюминия.

Как в работе Дж. Мааса с соавторами, так и в недавних работах, посвященных подробному анализу структуры слоев триалюминида титана, получаемых диффузионным путем, практически не обсуждаются причины, приводящие к формированию в этих слоях различных типов текстуры или сверхструктур. Одним из подходов к пониманию этих структурных особенностей может являться анализ элементарных механизмов диффузии алюминия и титана в структуре триалюминида титана.

Существуют различные мнения о механизме роста фазы $TiAl_3$. Например, Дж. Луо с соавторами [168] исследовали кинетику ее роста в многослойных композитах $Al - Ti$, изготовленных по технологии прокатки с последующим отжигом в течение 0,5...2 ч при 650 °С. Установлено, что для роста фазы $TiAl_3$ характерен линейный закон ($n = 1$), а при использовании других методов получения

диффузионной пары рост интерметаллидного слоя описывается параболическим законом. Дж. Крал с соавторами [183] изучали кинетику роста фазы $TiAl_3$ в слоистых композитах $Al - Ti$, полученных методом ионного осаждения и последующего отжига в течение 1...20 часов при 530-635 °С. Было показано, что рост фазы $TiAl_3$ определяется параболическим законом ($n = 0,5$) в присутствии оксидов титана TiO_2 и TiO на поверхности титановой подложки.

Д. Фрончек с соавторами [11] полагают, что процесс формирования соединения $TiAl_3$ в условиях отжига сваренных взрывом заготовок при 552 °С можно разделить на четыре этапа: инкубационный период (в течение первых 1,5 часов); рост, контролируемый химической реакцией в интервале 1,5...11 часов с момента начала отжига ($n = 1,0$); рост по смешанному механизму (с сопоставимыми вкладами химической реакции и объемной диффузии) в диапазоне 11...36 часов и рост, контролируемый объемной диффузией в диапазоне 36...100 часов ($n = 0,48$).

В то же время Ф. Фодан с соавторами [150] считают, что рост фазы $TiAl_3$ в СММК системы $Al - Ti$, полученных сваркой взрывом и отжигом при 630 °С, может быть разделен лишь на две стадии: рост, контролируемый химической реакцией (в диапазоне 0...12,8 часов, $n = 0,93$), и рост, контролируемый диффузией по границам зерен (в диапазоне 12,8...260 часов, $n = 0,31$). В тех случаях, когда кинетический показатель n был равен 0,5, по данным работы [170] скорость роста соединения $TiAl_3$ контролируется объемной диффузией. Ряд специалистов [174, 184] считают, что вклады механизмов, обусловленных объёмной и зернограничной диффузией, при формировании алюминида титана $TiAl_3$ близки. Таким образом, несмотря на значительное количество проведённых исследований, окончательного вывода о механизмах диффузии, оказывающих определяющее влияние на процесс роста фазы $TiAl_3$, в настоящий момент не сформировано.

Один из важных вопросов связан с влиянием состояния заготовок до отжига на кинетику роста диффузионных прослоек. В работах Л.М. Гуревича, Ю.П. Трыкова и их соавторов [14, 15, 128] рассматривалось изменение структуры, а также особенности химических и механических неоднородностей на границе титано-алюминиевых слоистых композитов в процессе отжига. Заготовки

получали при различных режимах сварки взрывом, отжиг выполняли при значениях, не превышающих температуру плавления алюминия. Рост диффузионной прослойки во время реакции на границе сваренных взрывом пластин авторы разделили на две стадии. На первой стадии в оплавленных в процессе соударения зонах происходит замена фазы Ti_3Al на термодинамически более вероятный алюминид $TiAl_3$. Параллельно с эволюцией структуры оплавов на участках границы соединения, свободной от них, формируется интерметаллидная прослойка, скорость роста которой зависит от энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию при сварке взрывом. На второй стадии происходит формирование диффузионных зон вокруг участков оплавленного металла, в которых реализуется процесс гомогенизации сплава.

Исследование процессов диффузионного взаимодействия титана и алюминия, соединенных по технологии сварки взрывом и подвергнутых неполной горячей прокатке, показало, что с увеличением степени деформации уменьшается период ретардации, а также энергия активации зарождения и роста интерметаллидов, что связано с повышением дефектности околошовных зон и разрушением барьерных оксидных пленок [15, 32, 185]. Величина и знак деформации при изгибе сваренных взрывом заготовок практически не оказывают влияния на кинетику процессов, происходящих при их отжиге [14, 128, 186].

Несмотря на разнообразие алюминидов циркония, после реализации процесса твердофазной диффузии в интерметаллидном слое наблюдаются только три соединения $ZrAl_3$, $ZrAl_2$ и Zr_2Al_3 . Так как фазовый состав образующихся слоев зависит от температуры термической обработки материала, различия в результатах, полученных разными авторами, могут быть связаны с выбранными в их работах режимами отжига. Дж Маас при выполнении исследования наблюдал только одно соединение – $ZrAl_3$, которое возникло во время термической обработки пар $Al - Zr$ и $Al -$ сплав ($Al-Zr$) при $640\text{ }^\circ\text{C}$. По всей толщине диффузионного слоя была обнаружена текстура $\langle 100 \rangle$, параллельная направлению роста. В работе [187] в процессе взаимной реакции между Al и Zr при температуре от 425 до $475\text{ }^\circ\text{C}$ возник сплошной слой, состоящий из двух соединений – $ZrAl_3$ и $ZrAl_2$. Дж. Диксон с соавторами [153] в процессе отжига заготовок при $525\dots 625\text{ }^\circ\text{C}$ зафиксировали

преимущественный рост фазы $ZrAl_3$ с незначительным количеством интерметаллида $ZrAl_2$. Г. В. Кидсон и Г. Д. Миллер [154] после отжига при температурах 553...640 °С обнаружили лишь одно соединение – $ZrAl_3$. А. Лаик и соавторы [155] исследовали процесс диффузии между чистыми алюминием и цирконием при температурах отжига 565...625 °С. Результатом превышения температуры 600 °С помимо фазы $ZrAl_3$ является формирование соединения Zr_2Al_3 . Таким образом, образование триалюминид циркония $ZrAl_3$ в диапазоне температур от 425 до 640 °С подтверждено всеми предыдущими исследованиями. В то же время вопрос о наличии и механизмах образования и роста фаз $ZrAl_2$ и Zr_2Al_3 остается открытым.

Ранее отмечалось, что алюминиды ниобия характеризуются высокой температурой плавления, а их плотность сопоставима с плотностью алюминидов титана и никеля. По этой причине интерметаллиды данной системы представляют научный и практический интерес. В то же время объем сведений о структуре и свойствах СМИК на основе системы $Al - Nb$ ограничен. В работе [188] представлены результаты исследований структуры и механических свойств многослойных композиций, состоящих из тонких фольг ниобия и алюминия, полученных по технологии сварки взрывом.

Авторами работы [189, 190] было показано, что в процессе часового отжига композита $Al - Nb$ при температурах 400 и 600 °С была сформирована только фаза $NbAl_3$. После нагрева тонких пленок $Nb - Al$ вблизи границ зерен реагирующих элементов зафиксированы выделения фазы $NbAl_3$ [191, 192]. Дж. Маас с соавторами, исследуя диффузионную пару $Al - Nb$, обнаружили, что во время отжига в течение 263 часов при температуре 640 °С на границе разнородных пластин был сформирован слой $NbAl_3$ толщиной 22 мкм [38]. В этой же работе было показано, что возникший интерметаллид характеризуется слабым проявлением текстур типа $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

В ряде исследований были рассмотрены процессы твердофазной диффузии, характерные для системы $Al - Ta$, [38, 81, 83, 86, 91]. Образование соединения $TaAl_3$ наблюдалось при температурах ниже точки плавления алюминия. В работе [38]

показано, что во время отжига в течение 261 часа при 640 °С на границе пластин тантала и алюминия был сформирован тонкий слой $TaAl_3$ (10 мкм), в котором зафиксирована слабая текстура двух типов – $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Утверждается, что скорость роста слоя триалюминида тантала параболической зависимости от времени выдержки не подчиняется [83].

Изучая характер поведения системы $Al - Ta$, установлено, что термическая стабильность образующихся соединений в значительной степени зависит от состава нагреваемой смеси и, в частности, возрастает с увеличением содержания тантала [78]. В работе [193] отмечается, что ключевую роль в снижении энергии, необходимой для инициирования роста интерметаллидов в образцах системы $Al - Ta$, играет пластическая деформация.

В работе [86] представлены данные об энергии активации образования соединения $TaAl_3$ при разных скоростях нагрева материала. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии были получены значения энергии активации для начальной и конечной стадий реакции, составляющие 383 ± 13 кДж/моль и 439 ± 22 кДж/моль соответственно. Другие данные об энергии активации формирования соединения $TaAl_3$ в литературе отсутствуют.

1.3 Диффузионные процессы в алюминии и алюминидах

Известно, что особенности текстуры, формирующейся при росте химических соединений (в том числе интерметаллидов), в значительной степени определяются диффузионными преобразованиями, развивающимися в кристаллах [38]. Во многих случаях важную информацию относительно наиболее вероятных механизмов диффузии, характерных для исследуемого материала, позволяет получить простой анализ кристаллической структуры, основанный на геометрических соображениях. Принципиальное значение для понимания механизмов диффузии имеет анализ особенностей формирования и миграции точечных дефектов, таких как вакансии, межузельные атомы, антиструктурные дефекты. В настоящее время в литературе представлен большой объем

исследований, посвященных определению энергии формирования точечных дефектов и величины активационных барьеров, определяющих возможность их перемещения в чистых металлах и сплавах на их основе, а также в распространённых ковалентных и ионных кристаллах. В то же время значительно меньшее число публикаций связано с анализом точечных дефектов и особенностей протекания диффузионных процессов в интерметаллидах [194].

1.3.1 Диффузия легирующих элементов и самодиффузия в чистых металлах

Для анализа диффузионных процессов, имеющих место при реакционном синтезе интерметаллидов, важно знать значения коэффициентов диффузии реагирующих металлов. Очевидно, что атомы анализируемого металла могут диффундировать как в своей собственной решётке (явление, называемое самодиффузией), так и в решётке металла, вступающего с ним в реакцию. В связи с низкой температурой плавления алюминия, а значит и низкой энергией формирования вакансий, значение его коэффициента самодиффузии достаточно велико. При температуре 500 °С оно составляет $4,3 \times 10^{-15}$ м²/с. С близкой скоростью в решетке алюминия диффундируют атомы *Co*, *Ni* и *Cu*. Более высокую диффузионную подвижность в алюминии имеют *Zn* и *Ag*. Диффузия атомов *Fe*, *Mn*, *Cr*, *Ti*, *V*, *Zr*, *Nb*, *Mo* и *Pd* в кристаллической решетке алюминия протекает с низкой скоростью [195–197].

В таблице 1.5 представлены данные о коэффициентах самодиффузии в алюминии, титане, цирконии, ниобии и тантале [197, 198]. Кроме того, приведены коэффициенты диффузии титана, циркония, ниобия и тантала в решётке алюминия, а также алюминия в структуре перечисленных металлов.

В связи с высокой температурой плавления титана, ниобия и тантала их коэффициенты самодиффузии существенно ниже, чем коэффициент самодиффузии алюминия. Следует, однако, отметить, что при относительно низких температурах (например, 500...630 °С) коэффициенты диффузии титана, ниобия и циркония в алюминии существенно (на несколько порядков) выше, чем коэффициенты диффузии алюминия в соответствующих металлах. Данный факт

может оказывать значительное влияние на начальные стадии процесса диффузионного роста интерметаллидов при отжиге биметаллов $Al - Me$ (где $Me = Ti, Zr, Nb$). На рисунке 1.5 коэффициенты самодиффузии Al, Ti, Zr, Nb и диффузии Al в Ti и Ti в Al представлены также в графическом виде.

Таблица 1.5 – Данные о коэффициентах самодиффузии (Me_{self}) и диффузии элемента A в B

	Растворимость, ат. %	Q , кДж/моль	D_0 , м ² /с	D (500 °C), м ² /с	D (630 °C), м ² /с
Al_{self}	-	142	$1,71 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^{-13}$
$\alpha-Ti_{self}$	-	303	$13,5 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-24}$	$3,9 \times 10^{-21}$
$\alpha-Zr_{self}$	-	306	$0,9 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-25}$	$1,8 \times 10^{-22}$
Nb_{self}	-	443	$4,6 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-34}$	$1,1 \times 10^{-29}$
Ta_{self}	-	367	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-32}$	$7,5 \times 10^{-29}$
Ti в Al	0,78	224	9×10^{-5}	$6,8 \times 10^{-20}$	$9,8 \times 10^{-18}$
Zr в Al	0,07	241	$7,28 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-18}$	$8,2 \times 10^{-16}$
Nb в Al	0,05	82 246	$1,66 \times 10^{-11}$	$4,6 \times 10^{-17}$	$4,6 \times 10^{-17}$
Ta в Al	0,04	259	-	-	-
Al в $\alpha-Ti$	11,98	329	$6,6 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-25*}$	$6,0 \times 10^{-22*}$
Al в $\alpha-Zr$	1,2	280	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-22*}$	$1,1 \times 10^{-19*}$
Al в Nb	4...9	336	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-28*}$	$3,9 \times 10^{-25*}$
Al в Ta	0,05	306	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-25*}$	$2,9 \times 10^{-22*}$

*Коэффициенты диффузии были оценены путем экстраполяции значений, полученных при высоких температурах

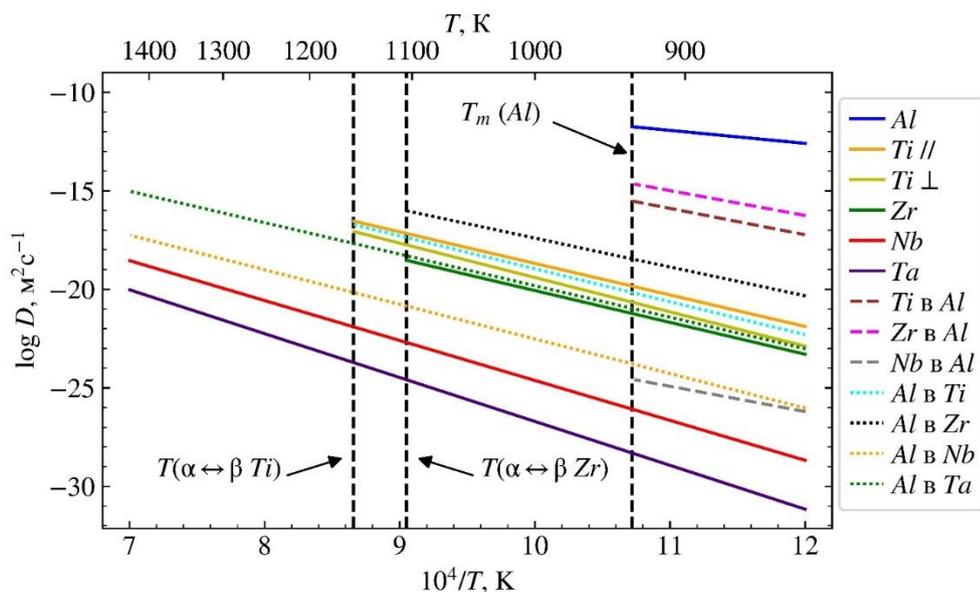


Рисунок 1.5 – Коэффициенты самодиффузии Al, Ti, Zr, Nb и Ta и диффузии элементов в твердых растворах в зависимости от температуры (по данным [195])

Экспериментально установлено, что легирующие элементы характеризуются различным поведением при диффузии в α -*Ti* [199]. Например, коэффициент диффузии *Al* в α -*Ti* на 1 - 2 порядка меньше по сравнению с коэффициентом самодиффузии титана. Атомы 3*d*-переходных металлов, таких как *Fe* и *Co* быстро диффундируют в титане. Их коэффициенты диффузии примерно на 7 - 8 порядков выше, чем коэффициент самодиффузии атомов *Ti*.

Принято считать, что диффузия растворенных в титане атомов, таких как *Al*, протекает преимущественно по моновакансионному механизму [200]. Исходя из этого предположения в работах [201, 202] расчетными методами были определены коэффициенты диффузии в α -*Ti* таких атомов как *Al*, *Si*, *Ga*, *Ge*, *In*, *Sn*, *V*, *Nb*, *Ta*, *Mo*, *Zr* и *Zn*. Было установлено, что среди перечисленных легирующих элементов алюминий характеризуется наименьшей скоростью диффузии [199, 201].

В α -*Zr* диффузия таких примесей, как *Fe*, *Ni*, *Co* и *Mn* протекает аномально быстро, что связано с действием межузельного механизма [203, 204]. При этом миграция атомов *Sn* и *Al* в α -*Zr* происходит по вакансионному механизму [205].

1.3.2 Энергия формирования и миграции точечных дефектов в алюминиды

Точечные дефекты, в особенности, вакансии, в значительной степени определяют характер многих процессов, развивающихся в металлах и сплавах. Присутствие вакансий является важнейшим фактором, который следует учитывать при качественном и количественном описании диффузионных процессов, сопутствующих термической и химико-термической обработке металлов. Количество вакансий в сплавах оказывает существенное влияние на кинетику диффузионных фазовых превращений. Объединение множества вакансий является одной из основных причин формирования пористости Киркендалла, наблюдаемой при диффузионной сварке некоторых сплавов [138, 144, 206, 207].

Впервые концепция точечных дефектов была предложена в 1926 году советским физиком Я.И. Френкелем [208]. Он полагал, что в результате термического возбуждения возможен переход атомов из узлов решетки в межузельные положения, в результате чего одновременно формируется пара

дефектов – межузельный атом и вакансия. Считается, что основными источниками вакансий являются свободные поверхности кристаллов, границы зерен и дислокации.

Важнейшим параметром, характеризующим свойства вакансий, является энергия их формирования. Существует ряд экспериментальных методов, позволяющих проводить оценку этого параметра. К ним относятся методы, основанные на прецизионном измерении теплоёмкости, анализе электросопротивления, а также дилатометрии и позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС, англ. *positron annihilation spectroscopy = PAS*) [209–211]. Следует отметить, что определение энергии формирования точечных дефектов опытным путем является чрезвычайно трудоемким процессом и / или характеризуются недостаточно высокой точностью.

Результатом интенсивного развития вычислительного материаловедения в приложении к анализу дефектов кристаллического строения является разработка эффективных расчётных методов, среди которых особо следует выделить «теорию функционала плотности». Подход, основанный на использовании теории функционала плотности (ТФП, англ. *density functional theory = DFT*), позволяет относительно просто определять энергию основного состояния для любого вещества [212] и не требует использования в расчетах каких-либо параметров, определяемых эмпирическим путём. Таким образом, энергия формирования точечного дефекта может быть оценена как разница значений энергии сверхъядейки, содержащей вакансию, и бездефектной сверхъядейки. Для сопоставления с экспериментально определенными параметрами значение, полученное с использованием ТФП, требует ряда дополнительных корректировок. Детали такого подхода подробно описаны в обзорных работах [213, 214].

В таблице 1.6 представлены значения энергии формирования вакансий в ГПУ-, ОЦК- и ГЦК-металлах, анализируемых в рамках диссертационной работы. Из представленных результатов следует, что для чистых металлов данные позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) [209–211] незначительно отличаются от результатов, полученных с использованием функционала,

основанного на приближении локальной плотности (англ. *local density approximation = LDA*) [215, 216], или функционала Пердью - Берка - Эрнзергофа (англ. *Perdew - Burke - Ernzerhof = PBE*) [217]. Отмеченный факт свидетельствует о возможности применения расчётных методик для определения энергии формирования точечных дефектов в кристаллах [213].

Таблица 1.6 – Значения энергии формирования вакансий (эВ), полученные методом моделирования [210] и экспериментальным путем с использованием метода ПАС [209]

Металл	Решетка	<i>LDA</i> [210]	<i>PBE</i> [210]	<i>PW91</i> [210]	ПАС [209]
<i>Ti</i>	ГПУ	2,08	2,08	1,99	-
<i>Zr</i>		-	-	-	-
<i>Nb</i>	ОЦК	3,01	2,77	2,71	2,65
<i>Ta</i>		2,99	2,82	2,74	-
<i>Al</i>	ГЦК	0,71	0,65	0,56	0,66

Несмотря на то, что особенности формирования и миграции точечных в интерметаллидах активно изучаются на протяжении последних десятилетий, решение этой задачи до сегодняшнего времени весьма актуально. Значения энергии образования некоторых дефектов в соединениях *TiAl* и *Ti₃Al* авторами работы [218] рассчитывались с использованием метода молекулярной динамики. Однако оценка энергии формирования точечных дефектов в триалюминиде титана проведена не была.

Большинство работ, посвященных анализу алюминидов титана с использованием ТФП, было связано с изучением влияния примесей на термодинамическую стабильность и свойства соединений. Например, в работах [219–224] отмечалось, что в соединениях *TiAl* и *Ti₃Al* примесные атомы *Ga*, *Ge*, *Si*, *In*, *Sn* предпочитают занимать позиции атомов алюминия, а *Ta*, *Zr*, *Nb*, *Mo* – позиции атомов титана. В работе [212] экспериментально и расчетным путем с использованием теории функционала плотности проведена оценка влияния легирующих элементов на стабильность фазы *Ti₅Al₁₁* при комнатной температуре.

Авторы исследования [225] изучали особенности образования точечных дефектов в соединениях *Ti₃Al*, *TiAl* и *TiAl₃*. Показано, что в алюминидах титана

энергия образования вакансий в подрешетке алюминия примерно на 0,4–0,9 эВ больше, чем вакансий в подрешетке титана. В работе [226], используя расчёты методом ТФП, исследовалась стабильность алюминидов ниобия, в том числе $NbAl_3$, в присутствии антиструктурных дефектов и при отклонении от стехиометрического состава соединения.

Одной из важнейших характеристик, определяющих процессы миграции точечных дефектов в сплаве, является величина энергетического барьера, который необходимо преодолеть при перемещении дефекта в новую позицию. В настоящее время для его оценки широко используют метод упругой ленты [227]. Полученные значения энергетических барьеров в дальнейшем могут быть использованы для определения коэффициентов диффузии путем моделирования с применением кинетического метода Монте-Карло. В частности, эти методы применялись при расчете параметров диффузии атомов водорода в фазах Ti_3Al , $TiAl$ и Ti [228, 229], а также атомов кислорода в соединениях Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_3$.

Несмотря на достоинства указанных методов и повышенный интерес научного сообщества к триалюминидам титана, циркония, ниобия и тантала, в современной литературе практически не представлены работы, связанные с расчетом энергии формирования точечных дефектов в данных соединениях. Исключением является триалюминид $TiAl_3$, который был рассмотрен в работе А.В. Бакулина с соавторами [225]. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные об энергетических барьерах миграции точечных дефектов в соединениях $TiAl_3$, $ZrAl_3$, $NbAl_3$ и $TaAl_3$.

1.3.3 Особенности диффузии в интерметаллидах

Траектории перемещения атомов и дефектов при их диффузии в интерметаллидах значительно сложнее, чем в чистых металлах. Обусловлено это сложной структурой интерметаллидов, многие из которых характеризуются упорядоченным расположением атомов. В частности, соединения, состоящие из двух металлов, могут быть представлены различными типами структуры, например, $B2$, $D0_3$, $L1_2$, $L1_0$, $D0_{19}$, $D0_{22}$, $D0_{23}$, $C11_b$ и т.д. Встречаются также

интерметаллиды с разупорядоченным расположением атомов и интерметаллиды с отклонениями от строгого стехиометрического состава. Отклонения от стехиометрии в них компенсируются присутствием так называемых структурных вакансий, либо антиструктурных дефектов. Для многих интерметаллидов характерны значительные различия в коэффициентах самодиффузии компонентов, а также существенная анизотропия коэффициента диффузии.

Диффузия в интерметаллидах представляет интерес с позиции получения этих материалов, а также последующей эксплуатации, особенно при высоких температурах. В то время как процессы самодиффузии и диффузии растворенных элементов в чистых металлах изучены достаточно подробно, результатов систематических исследований диффузии в интерметаллидах, в том числе в алюминидов, в литературе представлено существенно меньше. Наиболее подробные исследования проведены для ограниченного числа интерметаллидов и описывают в основном поведение соединений со структурой типа $B2$, $D0_3$, $L1_2$, $L1_0$, $D0_{19}$, $C11_b$ и $C15$ [144].

Явление самодиффузии в чистых материалах в значительной степени определяется процессами случайного движения вакансий. Упорядоченное строение большинства интерметаллидов и различная вероятность образования вакансий в каждой из их подрешеток являются факторами, объясняющими особенности диффузионных преобразований, в частности сложную последовательность скачков с участием атомов разных сортов [230–232].

В химических соединениях перемещение атома часто происходит «на позицию соседа», находящегося в своей подрешетке на ближайшем к нему расстоянии (так называемый NN -скачок – от англ. *nearest neighbor*). Например, известно, что диффузия бора в кристаллах FeB характеризуется сильной анизотропией и происходит преимущественно вдоль цепочек атомов бора, которые зигзагообразно ориентированы вдоль направления $[010]$ [233]. Связывают это с наиболее коротким расстоянием $B-B$ вдоль отмеченных цепочек (1,8 Å). Такая особенность обеспечивает формирование волокнистой текстуры $[010]$ при диффузионном росте боридов железа и ряда структурно схожих с ним соединений.

В большинстве случаев диффузия в интерметаллидах достаточно убедительно объясняется геометрическими особенностями их структуры. Как правило, наименее энергозатратный механизм диффузии элемента в двухкомпонентных интерметаллидах связан с NN -скачками в своей подрешетке. Такой механизм диффузии считается рациональным, потому что позволяет сохранять характерную для большинства интерметаллидов упорядоченность структуры [232]. Перемещение атома в вакантную позицию следующего ближайшего соседа в своей подрешетке (англ. *next nearest neighbor (NNN)*) является гораздо более энергозатратным, а перемещение по вакансиям подрешетки другого элемента в большинстве случаев (кроме циклических механизмов) приводит к нарушению упорядоченного расположения атомов. Вероятность такого механизма перемещения атомов может возрасть в интерметаллидах, более склонных к разупорядочению.

Механизм NN -скачка считается маловероятным в решетках с плотной упаковкой (например, в решетках типа ГЦК или ГПУ) из-за высокой энергии активации такого процесса. В менее плотноупакованных структурах (например, ОЦК) активационные барьеры для подобных скачков могут быть достаточно малы. При анализе соединения $NiAl$ со структурой $B2$ (ОЦК) данный механизм может являться основным [234].

Для упорядоченных структур были предложены такие механизмы диффузии, как хорошо известный 6-прыжковый цикл [235], механизм тройного дефекта [236], механизм антиструктурных мостов (англ. *antistructural bridges (ASB)*) [237] и 4-прыжковый цикл [238].

Ю.М. Мишин и К. Герциг [218], исследуя γ -алюминид титана, обладающий $L1_0$ -структурой, отмечали, что ввиду «слоистого» расположения атомов алюминия и титана на плоскостях (002) явление диффузии отличается чрезвычайно высокой анизотропией – перемещение атомов в направлении [001] существенно ограничено, но может свободно происходить в перпендикулярных ему плоскостях. При этом диффузия как атомов алюминия, так и атомов титана быстрее развивается в направлении, перпендикулярном оси c . Например, в направлении, перпендикулярном оси c , диффузия титана в соединении γ - $TiAl$ происходит почти

в десять раз быстрее, чем параллельно этой оси. Важное влияние на характер развития диффузии в соединении $TiAl$ ($L1_0$ -структура) оказывает также механизм ASB [239].

В интерметаллиде Ti_3Al (структура $D0_{19}$) подрешетка титана «пронизывает» весь кристалл, обеспечивая ему возможность диффузии в различных направлениях. При этом атомы алюминия друг от друга изолированы. Таким образом, диффузия атомов алюминия в указанном интерметаллиде происходит существенно медленнее. Следует отметить, что особенности механизма перемещения атомов алюминия в соединении Ti_3Al авторами работы [218] раскрыты не были.

В работе [240] проводилась оценка скорости диффузии элементов Si и Mo в соединении $MoSi_2$ ($C11_b$). Дисульфид молибдена является строго стехиометрическим соединением с высокой температурой плавления. Данный материал демонстрирует необычайно высокую асимметрию показателей диффузии Si и Mo , а также характеризуется существенной анизотропией коэффициентов диффузии. Структуру дисульфида молибдена можно описать как совокупность слоев Si и Mo (за каждым слоем молибдена следуют два слоя кремния). Такая особенность тонкого строения материала приводит к тому, что каждый атом Mo окружен десятью атомами Si , тогда как каждый атом Si имеет пять соседей Si и пять Mo . Результат такого строения заключается в том, что кремний диффундирует намного быстрее молибдена во всех направлениях. При этом как кремний, так и молибден в направлении, перпендикулярном оси c , диффундируют намного быстрее, чем параллельно ей.

Для интерметаллидов с содержанием одного элемента существенно больше другого может быть актуальным так называемое «правило Cu_3Au », предложенное в работах [241, 242]. Суть его заключается в том, что в соединениях типа A_mB_n , где отношение m/n равно или превышает 2, основной элемент (A) диффундирует быстрее по сравнению с неосновным (B). Обусловлено это тем, что атомы основного элемента могут диффундировать в собственной подрешетке за счет энергетически выгодных NN -скачков. Атомы неосновного компонента перемещаются либо путем энергетически невыгодных скачков в более далекие позиции своей подрешетки, либо с использованием механизмов ASB или

б-прыжкового цикла. Правило Cu_3Al в большинстве случаев выполняется в интерметаллидах состава A_3B со структурой $L1_2$ или $D0_3$. В частности, справедливость данного правила подтверждена при исследовании диффузии в соединениях Ni_3Ge и Ni_3Ga ($L1_2$).

Следует отметить, что на сегодняшний день вопросы, связанные с проявлением механизмов самодиффузии алюминия и других металлов в интерметаллидах, до конца не изучены. В частности, несмотря на большое количество работ, посвященных кинетике роста триалюминида титана при реакции фольг алюминия и титана, слабо описаны механизмы миграции атомов. Вместе с тем для понимания особенностей роста интерметаллидных слоёв эта задача является весьма актуальной [230].

Выводы по 1 разделу

1. Композиты на основе интерметаллидов являются перспективными материалами для авиации, космонавтики, тепловой энергетики. Обладая уровнем пластичности, отличающим их в лучшую сторону от керамических материалов, интерметаллиды сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах, характеризуются хорошими коррозионными и антифрикционными свойствами и по этим показателям значительно превосходят многие металлические сплавы.

2. Эффективное техническое решение, позволяющее повысить уровень трещиностойкости интерметаллидов, основано на создании структуры слоистого типа. Большой объем выполненных ранее работ связан с получением композиций типа « $Ti-TiAl_3$ » и изучением их поведения в условиях внешнего нагружения. Анализ результатов исследований, полученных отечественными и зарубежными специалистами, свидетельствует о высоком потенциале алюминидов других переходных металлов и сплавов на их основе и рациональности внедрения их в промышленное производство.

3. Сочетание высокой прочности и вязкости разрушения слоистых композитов может быть достигнуто путем комбинации интерметаллидов,

обладающих высоким модулем упругости и пластичных металлических материалов. Применение слоистых металл-интерметаллидных композитов (СМИК) позволяет существенно улучшить массогабаритные показатели конструкций ответственного назначения.

4. Высокая хрупкость интерметаллидов является фактором, ограничивающим возможность их присутствия в материалах конструкционного назначения. Необходим поиск рациональных решений, обеспечивающих формирование гетерофазной структуры, упрочняющей фазой в которых являются интерметаллиды. Практическая реализация такого подхода позволит благоприятным образом воздействовать на характер поведения композиционных материалов в условиях статического, динамического и усталостного нагружения.

5. К числу основных факторов, влияющих на процессы формирования интерметаллидов, относятся температурно-силовые параметры, имеющие место при реализации технологического процесса, а также особенности строения металлических сплавов, определяющие характер развития диффузионных процессов (наличие дефектов кристаллического строения в виде границ зерен, дислокаций, неравновесных вакансий).

6. Анализ элементарных механизмов диффузии, сопровождающих образование интерметаллидных слоев в биметаллических заготовках, позволяет объяснить особенности строения алюминидов, представляющих интерес в качестве конструкционных и функциональных материалов с комплексом высоких физико-механических свойств. Целесообразно расширить исследования, начатые Дж. Маасом с соавторами и, используя новые методы исследования, такие как дифракция синхротронного рентгеновского излучения, ДОРЭ-анализ, симуляция структурных преобразований методом молекулярной динамики, моделирование с использованием теории функционала электронной плотности и кинетического метода Монте-Карло, связать формирование текстуры и сверхструктуры в интерметаллидных слоях с особенностями протекающих диффузионных процессов.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы и формирование многослойных композиционных материалов

Объектами исследования в диссертационной работе являлись слоистые материалы типа «алюминий – интерметаллидный слой – *Me*» (где *Me* – металлы технической чистоты: титан, цирконий, тантал, ниобий). Схема технологического процесса представлена на рисунке 2.1. Образцы для исследований получали в два этапа. Первоначально методом сварки взрывом формировали биметаллы типа «алюминий – *Me*». Эксперименты проводили в государственной лаборатории взрывных работ и технологий Пекинского технологического института (Китайская Народная Республика) совместно с коллективом профессора Пенгвана Чена (*Pengwan Chen*). Подготовка материалов для сварки взрывом заключалась в вырубке пластин на гильотине с последующей очисткой поверхности от загрязнений. Поверхностные слои подготовленных к сварке пластин не содержали окислы и обладали характерным для металлических сплавов блеском. Размеры пластин составляли 100 × 100 × 2 мм. Все заготовки сваривали в горячекатаном состоянии, дополнительной термической обработки заготовок не проводилось.

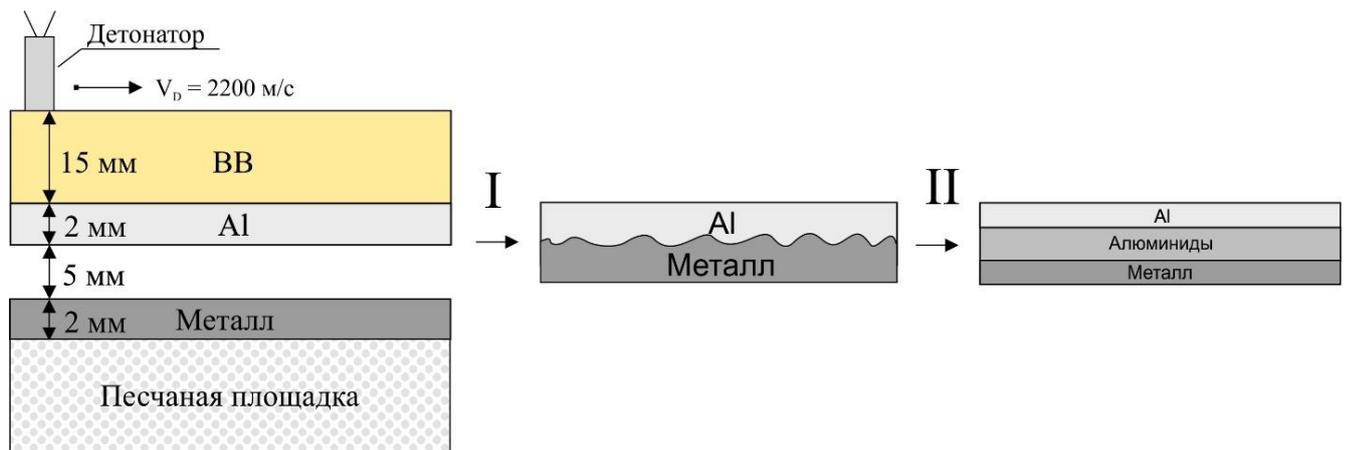


Рисунок 2.1 – Схема сварки биметалла «алюминий – *Me*» и этапы получения сварного соединения

Сварка взрывом осуществлялась на специализированном полигоне под открытым небом по классической схеме с параллельным расположением пластин.

Режимы отжига выбирали с учетом следующих обстоятельств. Во-первых, с целью реализации реакций в твердофазном состоянии температура нагрева не превышала температуру плавления алюминия или эвтектик, возникающих в соответствующих двухкомпонентных системах. Во-вторых, с целью оценки кинетики роста интерметаллидов ставилась задача охватить широкий диапазон значений температуры (60 °С), а также времени изотермической выдержки (от 1 до 100 часов).

2.2 Методы исследования структуры и фазового состава материалов

Структуру полученных в работе материалов изучали с использованием методов световой металлографии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ, англ. *EBSD – electron backscatter diffraction*) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Элементный состав интерметаллидной составляющей изучали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Для оценки фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА).

2.2.1 Оптическая металлография

Объектами для изучения микроструктуры материалов являлись металлографические шлифы. Полученные заготовки запрессовывали в фенольную смолу на автоматическом прессе *Buhler SimpliMet 1000*. Исследуемая область представляла собой сечение образца в плоскости, включающей вектор скорости точки контакта и нормаль к межслойной границе. Запрессованные в смолу образцы шлифовали на абразивной шкурке с постепенным уменьшением размера частиц абразива от 200 мкм до 5 мкм. Предварительное полирование осуществляли на сукне с применением порошка оксида алюминия с размером частиц 3 мкм. На финишном этапе образцы полировали с использованием коллоидного раствора оксида кремния (средний размер частиц 0,04 мкм).

Металлографические исследования проводили на микроскопе *Axio Observer Z1m* производства компании *Carl Zeiss*. Съемку изображений выполняли с использованием камеры *AxioCam MRc5* в диапазоне увеличений $\times 50 \dots 1000$. Основная часть исследований была выполнена в режиме светлого поля. Зёрненную структуру интерметаллидов изучали в режиме дифференциально-интерференционного контраста (ДИК).

2.2.2 Растровая электронная микроскопия. Дифракция обратно рассеянных электронов. Микрорентгеноспектральный анализ

Исследования материалов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на микроскопе *Carl Zeiss EVO 50XVP* в диапазоне увеличений $\times 50 \dots 30000$. Съемку выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов.

Образцы для анализа материалов методом дифракции обратно рассеянных электронов готовили путем шлифования (абразивными шкурками), предварительного полирования (с использованием микрокристаллического порошка оксида алюминия) и финального полирования (коллоидным раствором оксида кремния). Деформированный в процессе механического полирования слой удаляли путем обработки ионами аргона на установке *Gatan PIPS 659* при энергии ионного пучка 2 кэВ (начальный этап) и 0,1 кэВ (заключительный этап), либо на установке *Technoorg Linda SEMPprep2* при ускоряющем напряжении 10 кВ в течение 30 минут со скоростью вращения микрошлифа 3 об/мин. В ряде случаев использовали технологию виброполирования (вибрационно-полировальная машина *Qpol VIBRO*, длительность 2 часа, частота колебаний 90 Гц). ДОРЭ-анализ был проведен на микроскопе *Carl Zeiss Sigma 300* с использованием детектора *Oxford Instruments HKL Channel 5*.

Элементный состав интерметаллидных слоев оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с применением энергодисперсионного детектора *Oxford Instruments X-Act*, установленного на

растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss EVO 50 XVP* (при ускоряющем напряжении 20 кВ).

2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

На межслойных границах динамически взаимодействующих пластин формируются зоны перемешивания материалов, обладающие сложным строением. Для детального их исследования использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Подготовка образцов для ПЭМ включала несколько этапов. Из первичных заготовок на проволочном электроэрозионном станке *Sodick AG400L* вырезали диски диаметром 3 мм и толщиной не более 1 мм. Исследуемая область располагалась в центре полученных таким образом заготовок. На следующем этапе с использованием абразивной шкурки диски утоняли до толщины 70 мкм. В их центральных зонах на установке *Gatan Dimple Grinder Model 656* с использованием алмазных паст и суспензии оксида алюминия формировались лунки (до остаточной толщины ~ 10 мкм). Финальная стадия подготовки объектов исследования заключалась в обработке образцов ионами аргона на установке *Gatan PIPS 659* при энергии ионного пучка 5 кэВ и 0,5 кэВ. Процесс ионной обработки фольг прекращали на стадии появления в фольгах отверстий.

Исследования материалов методом просвечивающей электронной микроскопии выполняли в Томском региональном центре коллективного пользования ТГУ на просвечивающем электронном микроскопе *PHILIPS CM-12*.

2.2.4 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав интерметаллидных слоев, возникших при отжиге слоистых композиций, определяли с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Для исследований использовали образцы, отоженные в течение 100 часов при максимальном из анализируемых значений температуры. Толщина образцов составляла 1 мм. Дифракционные картины получали на источнике *Petra III* немецкого электронного синхротрона *DESY* (линия *P07*

«Материаловедение высоких энергий»). Съемка велась по схеме «на просвет». Энергия фотонов составляла 100 кэВ, что соответствовало длине волны $\sim 0,124 \text{ \AA}$. Поперечное сечение пучка ограничивалось вертикальными и горизонтальными щелями (с зазором 0,2 мм). Для оценки фазового состава в различных точках образцы сканировали в направлении от слоя алюминия ко второму сплаву с шагом 0,1 мм. Дифракционные картины регистрировали двумерным детектором *Perkin Elmer XRD 1621* (разрешение 2048×2048 пикселей, размер пикселя $200 \times 200 \text{ мкм}$). Расстояние между образцом и детектором составляло $\sim 1,8 \text{ м}$. Каждая дифракционная картина была получена суммированием 40 кадров с экспозицией 0,1 секунды каждый.

Зафиксированные экспериментально дифрактограммы азимутально интегрировали с использованием пакета *pyFAI*, разработанного для языка программирования *Python*. Положения пиков определяли путем полнопрофильного описания дифракционной картины с использованием языка программирования *Python* и пакетов *SciPy*, *NumPy*, *Pandas*, *Matplotlib*. Для описания формы профилей использовалась функция псевдо-Войта. Определение параметров кристаллической решетки осуществлялось решением переопределенной системы уравнений методом наименьших квадратов. Фазы, присутствующие в исследуемых композитах, идентифицировали с использованием кристаллографической базы данных *ICDD PDF-4*.

Исследования процесса образования интерметаллидного слоя на границе многослойного композита *Al - Ti* при изотермической выдержке проводили с использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ*. Эксперименты выполняли в Институте ядерной физики СО РАН на канале 6-А «Прецизионная дифрактометрия-2» накопителя ВЭПП-3. Образец помещали в реакторную камеру *XRK 900*. Положение пучка на биметалле определяли по рефлексам $\alpha\text{-Ti}$ и *Al* на дифракционных картинах, регистрируемых линейным детектором ОД-3 с диапазоном углов 30 градусов. Длина волны излучения составляла $1,6467 \text{ \AA}$, время экспозиции – 1 минута. Нагрев материалов осуществляли в среде гелия, который выполнял также функцию теплоносителя.

Использование такого подхода обеспечило равномерный нагрев по всему сечению образца. Одновременно с гелием в камеру подавался водород с целью исключить окисление исследуемого образца. Расход гелия и водорода составлял 100 и 4 см³/мин соответственно. Режимы термической обработки приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы термической обработки с одновременным дифракционным анализом материалов

Этапы термической обработки	Скорость нагрева / охлаждения	Время выдержки	Цель
Нагрев 30 - 600 °С	~ 50 °С/мин	–	Выход на режим термической обработки
Нагрев 600 - 640 °С	~ 5 °С/мин	–	
Выдержка	–	4 ч	Зафиксировать формирование и рост интерметаллидов
Охлаждение	~ 25 °С/мин	–	Завершение эксперимента

2.3 Методы исследования механических свойств

2.3.1 Измерения с использованием метода инструментального индентирования (наноиндентирования)

Поведение материалов в условиях внешнего нагружения оценивали на основании результатов дюрметрических исследований. Изучали свойства зон перемешивания, возникших на границах сварки разнородных пластин, а также интерметаллидных прослоек, сформированных в процессе диффузионного отжига сварных соединений. Учитывая малые размеры анализируемых структурных построений (10 мкм и 300 мкм соответственно), для оценки свойств объектов использовали метод инструментального индентирования (наноиндентирования).

Все измерения были выполнены на нетравленных шлифах. Индентирование слоистых образцов осуществляли в направлении, перпендикулярном поверхности сопряжения заготовок. Расстояние между соседними отпечатками индентора составляло не менее трех размеров отпечатка. Для определения каждого из

представленных в работе значений твёрдости выполняли не менее 10 измерений, на основании которых методами статистической обработки рассчитывали средние значения и соответствующие им доверительные интервалы (при доверительной вероятности 95 %).

Исследования микромеханических свойств сварных швов в области зон перемешивания материалов были проведены с использованием метода инструментального индентирования, разработанного У. Оливером и Дж. Фарром [243]. Инструментальное индентирование (или наноиндентирование) представляет собой метод испытания, основанный на вдавливании индентора Берковича в материал под действием плавно возрастающей нагрузки с последующим ее снятием и регистрацией зависимости перемещения наконечника от нагрузки. При наноиндентировании значение твердости вычисляется в процессе математической обработки зависимости прикладываемой нагрузки от глубины проникновения индентора (рисунок 2.2). Когда индентор, находящийся в контакте с поверхностью образца под нагрузкой, погружается в материал, образуется отпечаток, обусловленный постоянной (пластической) и временной (упругой) деформацией.

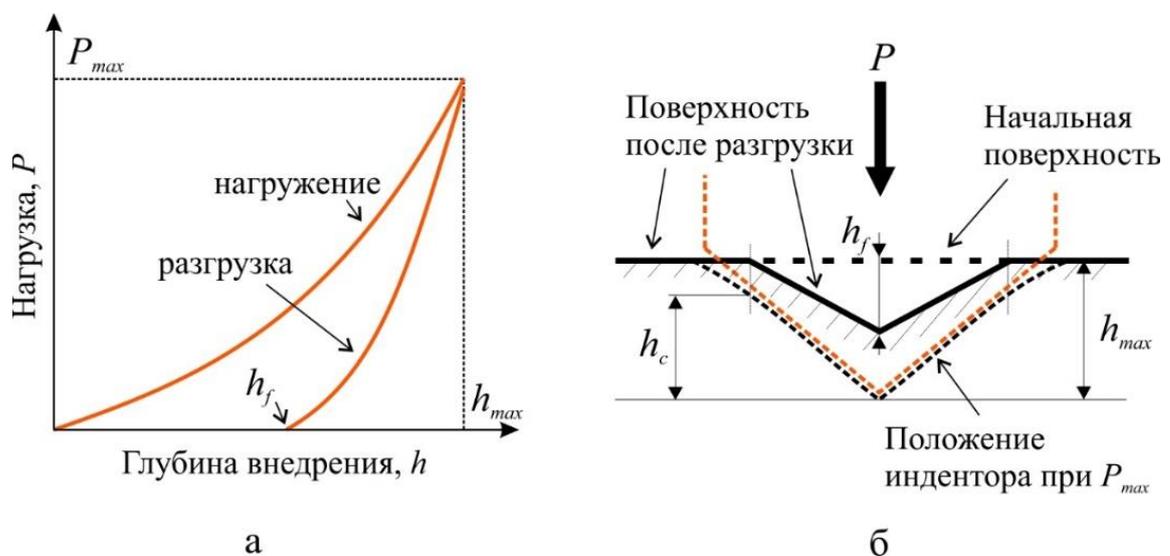


Рисунок 2.2 – Методика проведения испытаний по схеме наноиндентирования.

- а – зависимость нагрузки от глубины погружения индентора в материал;
- б – схема деформации поверхности упругопластичного образца во время и после индентирования [243]

Твердость образца H определяется по соотношению:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}, \quad (2.1)$$

где A_c – площадь контактной области при максимальной приложенной нагрузке P_{max} . Величина A_c является функцией контактной глубины индентирования (h_c), которая вычисляется по формуле:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (2.2)$$

где ϵ – константа, зависящая от геометрии индентора (для индентора Берковича $\epsilon = 0,75$),

S – контактная жесткость.

Модуль упругости испытуемого образца определяли с учетом контактной жесткости в начальный момент времени после снятия нагрузки. Значение контактной жесткости получали из соотношения:

$$S = \frac{dP}{dh} = 2\beta \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} E_r, \quad (2.3)$$

где β – константа, характеризующая форму индентора (для индентора Берковича $\beta = 1,034$),

E_r – приведенный модуль упругости, включающий значения модулей упругости (E , E_i) и коэффициентов Пуассона (ν , ν_i) образца и индентора соответственно:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu}{E} + \frac{1-\nu_i}{E_i}. \quad (2.4)$$

Для того чтобы избежать отклонений в измерениях, обусловленных топографическими особенностями (например, шероховатостью), исследования были выполнены на тщательно отполированных поверхностях образцов, подготовленных по методике, описанной в разделе 2.3.1. Испытания проводили в соответствии со стандартом ГОСТ Р 8.748-2011 с использованием индентирующего модуля «НаноСкан – 3D Стандарт». Для сбора, визуализации и статической обработки результатов использовали программное обеспечение *NanoScan Device* и *NanoScan Viewer*. Нагрузка на индентор составляла 10 мН, расстояние между уколами – 20 мкм.

2.3.2 Оценка трещиностойкости интерметаллидных слоёв по методу Палмквиста

Для зарождения трещин и оценки вязкости разрушения интерметаллидных слоев использовали микротвердомер *Wolpert Group 402 MVD*. В соответствии с методикой индентор (четырёхгранная алмазная пирамидка) под действием нагрузки 0,98...2,94 Н вдавливался в исследуемый участок материала. Внедренная в поверхностный слой алмазная пирамидка выполняла функцию концентратора напряжений, результатом воздействия которого являлись трещины, выходящие из углов отпечатка. Ориентация отпечатков обеспечивала появление двух типов трещин, расположенных параллельно и перпендикулярно интерметаллидным слоям. Повышая постепенно нагрузку на индентор, находили ее пороговое значение, соответствующее зарождению трещины. Длину трещин регистрировали, используя световой микроскоп. На каждом образце исследовали не менее десяти отпечатков. Характер распространения трещин изучали методом растровой электронной микроскопии.

Уровень трещиностойкости материалов рассчитывали по методу С. Палмквиста [244]. Предложенный им подход позволяет оценивать вязкость разрушения материала на основании данных о длине трещин (рисунок 2.3), возникающих при вдавливании в образец алмазной пирамидки.

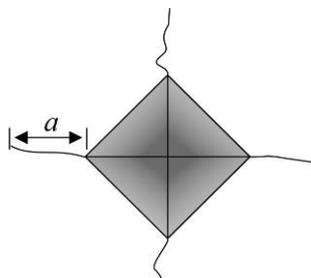


Рисунок 2.3 – Схематическое представление отпечатка алмазной пирамидки с возникшими вблизи нее трещинами

Величину трещиностойкости интерметаллидов K_{IC} рассчитывали, используя предложенное Д. Шетти с соавторами [245] полуэмпирическое соотношение. В

работе [47] оно применялось для исследования вязкости разрушения алюминидов титана:

$$K_{IC} = \frac{1}{3(1 - \nu^2)(2^{1/2}\pi \tan \psi)^{1/3}\pi^{1/2}} \left(\frac{HP}{4\bar{a}}\right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

$$\frac{P}{4\bar{a}} = W, \quad (2.6)$$

$$K_{IC} = \beta\sqrt{HW}, \quad (2.7)$$

где H – твердость по Виккерсу (Па),

P – нагрузка на индентор (Н),

\bar{a} – средняя длина трещины Палмквиста (м).

Для алюминия и титана ($\nu = 0,3$) коэффициент β равен 0,0937. В случае материалов типа керамик и стекол $\beta = 0,0889$. В соответствии с вычислениями из первых принципов коэффициент Пуассона ν триалюминидов титана, циркония и ниобия составляет 0,18. В этом случае параметр β равен 0,0874, а формула (2.7) принимает вид:

$$K_{IC} = 0,0874\sqrt{HW}. \quad (2.8)$$

2.3.3 Триботехнические исследования

Триботехнические исследования интерметаллидных слоев, сформированных в процессе отжига, проводили по схеме циклического истирания с использованием нанотвердомера «НаноСкан – 3D Стандарт». Функцию контртела выполнял сферический сапфировый наконечник, совершающий возвратно-поступательное перемещение относительно исследуемых образцов. Радиус закругления наконечника составлял 15 мкм, скорость перемещения – 7 мкм/с, длина дорожки трения (трека) – 30 мкм, количество проходов при проведении каждого испытания – 300, контактная нагрузка – 10 мН. Исследования проводили в условиях сухого трения на полированных интерметаллидных слоях. Объем изношенного материала оценивали с учетом глубины внедрения наконечника. Схематичное изображение дорожек трения представлено на рисунке 2.4. Испытаниям подвергали биметаллы $Al - Ti$ и $Al - Zr$, отожжённые в течение 100 часов при 630 °С.

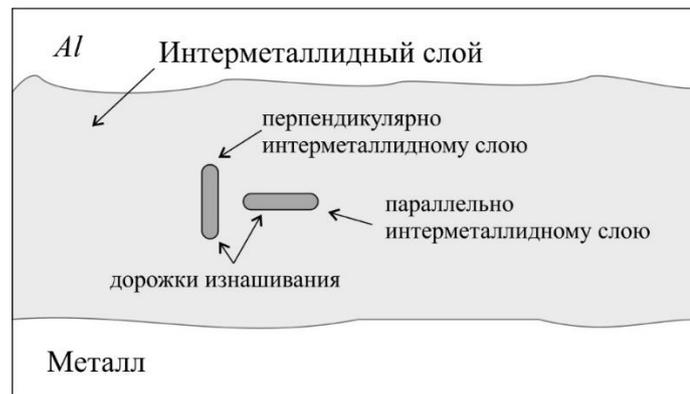


Рисунок 2.4 – Схема расположения дорожек трения относительно интерметаллидного слоя при проведении триботехнических испытаний

В качестве критерия износостойкости использовали объем изношенного материала, величину которого определяли произведением площади сегмента круга и длины трека l :

$$V = \frac{R^2}{2} \left(\pi \times \frac{\alpha}{180} - \sin \alpha \right) \times l, \quad (2.9)$$

где R – радиус сферического наконечника,

$$\alpha = 2 \cos^{-1} \frac{R-d}{R}, \quad (2.10)$$

d – глубина внедрения индентора.

Топографию интерметаллидного слоя после триботехнических испытаний изучали с использованием установки *Zygo NewView 7000*, позволяющей фиксировать микроскопические неровности высотой 1 нм и более.

2.4 Описание методов моделирования

2.4.1 Теория функционала плотности

В 1964 году Пьер Хоэнберг и Вальтер Кон доказали, что основная информация о многоэлектронной системе определяется её электронной плотностью. Ими был предложен метод приближенного определения распределения электронной плотности в пространстве, что колоссально расширило

круг поддающихся решению квантово-механических задач. Возникшая таким образом теория получила название «теория функционала плотности» (ТФП).

В настоящее время теория функционала электронной плотности является основным методом расчета электронной зонной структуры и равновесной геометрии кристаллической решетки твердых тел (металлов, полупроводников и диэлектриков).

В данной работе для моделирования применяли комбинированный алгоритм, основанный на использовании метода ТФП в рамках обобщенного градиентного приближения [217] и метода проекционных соединительных волн [246]. Моделирование было выполнено с использованием кода *GPAW* [247, 248], реализованного на языке программирования *Python*, и среды атомного моделирования (англ. *atomic simulation environment, ASE*) [249]. Волновые функции описывались плоскими волнами. При моделировании использовался обменно-корреляционный функционал энергии Пердю – Берка – Эрнзергофа (англ. *Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE*) [217]. Параметры проведенных расчетов сведены в таблице 2.3.

При вычислении энергии образования вакансий и атомов внедрения количество k -точек варьировалось в зависимости от размера сверхъчейки. Ниже эта величина приведена для каждого отдельного случая (выбор осуществлялся на основании проверки на сходимость). Для улучшения сходимости по отношению к дискретизации зоны Бриллюэна применялось распределение Марцари - Вандербиля (холодное размывание) с параметром температурного уширения 0,2 эВ [250].

Для моделирования процесса перемещения атома из одной позиции в другую и расчета потенциального барьера такого перемещения использовали метод упругой ленты (англ. *nudged elastic band, NEB*), реализованный в модуле *ASE*. Этот метод служит для нахождения путей перехода (и соответствующих энергетических барьеров) между заданными начальным и конечным состояниями. Метод заключается в построении «цепочек» состояний системы и их релаксации.

Таблица 2.3 – Параметры для проведения вычислений методом ТФП

Вещество	ПГС	Параметры решетки, (Å)	Координаты атомов				
			Элемент	Позиция Вайкоффа	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Al₃Nb</i>	139	<i>a</i> = 3,844 <i>c</i> = 8,609	<i>Nb</i> или <i>Ti</i>	2 <i>a</i>	0	0	0
			<i>Al1</i>	2 <i>b</i>	0	0	0,5
<i>Al₃Ti</i>	139	<i>a</i> = 3,851 <i>c</i> = 8,610	<i>Al2</i>	4 <i>d</i>	0	0,5	0,25
<i>Al₃Zr</i>	139	<i>a</i> = 4,0074 <i>c</i> = 17,286	<i>Zr</i>	4 <i>e</i>	0	0	0,11886
			<i>Al1</i>	4 <i>e</i>	0	0	0,37498
			<i>Al2</i>	4 <i>d</i>	0	0,5	0,25
			<i>Al3</i>	4 <i>c</i>	0	0,5	0,0
Вещество	Тип расчета	Размеры сверхъядчейки	<i>N</i>	<i>k</i> -сетка	<i>E_{cut-off}</i>		
<i>Al₃Nb</i>	ПБ	3×3×3	216	2×2×1	500		
	ТД				450		
<i>Al₃Ti</i>	ПБ	3×3×3	216	2×2×1	500		
	ТД				450		
<i>Al₃Zr</i>	ПБ	2×2×1	64	3×3×2	500		
	ТД				450		
Вещество	Обозначение поры	Тип поры	Координаты поры				
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
<i>Al₃Nb</i> <i>Al₃Ti</i>	O1	Октаэдрическая	0	0	0,25		
	O2		0	0,5	0		
	T	Тетраэдрическая	0,25	0,25	0,125		
<i>Al₃Zr</i>	O1	Октаэдрическая	0	0	0,24529		
	O2		0,5	0	0,1195		
	O3		0	0	0,5		
	T	Тетраэдрическая	0,25	0,25	0,0596		

Примечание: ПБ – определение энергии, необходимой для преодоления потенциального барьера; ТД – определение энергии формирования точечных дефектов (вакансии, междоузельные, антиструктурные); *N* – количество атомов; *E_{cut-off}* – энергетический порог, эВ

2.4.2 Метод молекулярной динамики

Моделирование диффузионных процессов методом молекулярной динамики проводили в пакете *LAMMPS* [251]. Сверхъядчейка, состоящая из 32 тысяч атомов, строилась с использованием *EAM* потенциала, разработанного Р. Зоппе с соавторами [252]. Ранее этот потенциал применялся в работах [218,253,254] для анализа диффузионных процессов в системе *Al - Ti*. Ю.М. Мишин и К. Герциг отмечали,

что для данного потенциала характерна недооценка энергии миграции вакансий, однако он, как правило, адекватно воспроизводит тенденции, характерные для диффузии в системе $Al - Ti$ [218]. Моделирование проводилось в три этапа. Первый из них заключался в определении равновесного термодинамического состояния системы при комнатной температуре. При достижении минимальной потенциальной энергии система нагревалась до требуемой температуры за 75 пс. Последний шаг заключался в длительной (около 20 нс) выдержке ячейки при заданной температуре. На всех этапах симуляции использовался NPT ансамбль в условиях отсутствия внешнего давления. Число скачков атомов оценивалось согласно их перемещениям относительно исходного состояния. Визуализация результатов и постобработка полученных данных проводились в программе *OVITO* [255].

3 СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

В разделе описываются особенности строения интерметаллидных слоев, возникших на межслойных границах биметаллов в процессе диффузионного отжига. В частности, представлена информация об их зеренной структуре, элементном и фазовом составе, формировании кристаллографической текстуры и сверхструктур, приводится оценка кинетики роста интерметаллидов.

3.1 Структура границ раздела в биметаллах до отжига

Одна из задач, решаемых в диссертационной работе, заключалась в исследовании биметаллических заготовок, выявлении особенностей их структурного состояния и оценке влияния структуры, полученной при высокоскоростном соударении плоских заготовок, на процессы роста интерметаллидов во время отжига сварных соединений. Поперечные сечения биметаллических образцов представлены на рисунке 3.1. Несмотря на то, что во всех случаях сварка проводилась с использованием одной и той же схемы с одинаковыми размерами метаемой пластины, одинаковым количеством взрывчатого вещества и расстоянием между пластинами, межслойные границы полученных в работе биметаллов выглядят по-разному. Так, межслойные границы соединений $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Ta$ практически ровные. Сформированный на границах рельеф существенно меньше, чем «классические» волны, образующиеся при сварке взрывом, для которых характерно отношение амплитуды к длине волны в диапазоне 0,14...0,3 [124]. Обусловлено это относительно мягкими режимами сварки (малый угол соударения и низкая скорость движения точки контакта), а также существенными различиями в механических и теплофизических свойствах алюминия и свариваемых с ним материалов.

Сварные соединения отличаются также и объемом зон, в которых происходит перемешивание материалов. Поперечное сечение сваренного взрывом биметалла

Al - Ti представлено на рисунке 3.1 а. В результате высокоскоростного соударения между пластинами титана и алюминия были сформированы характерные зоны перемешивания относительно малых размеров (толщиной около 10 мкм), нерегулярно расположенные вдоль межслойной границы. Структура этих зон подробно описана в работах [11, 13, 55, 170, 180, 182, 256–258]. Высокая скорость затвердевания зон перемешивания является причиной формирования в них различных метастабильных кристаллических фаз (таких как Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$ и $TiAl_2$) и даже аморфной фазы [13]. При последующем отжиге сваренных взрывом биметаллов метастабильные фазы, возникшие в зонах перемешивания, быстро преобразуются в соединение $TiAl_3$.

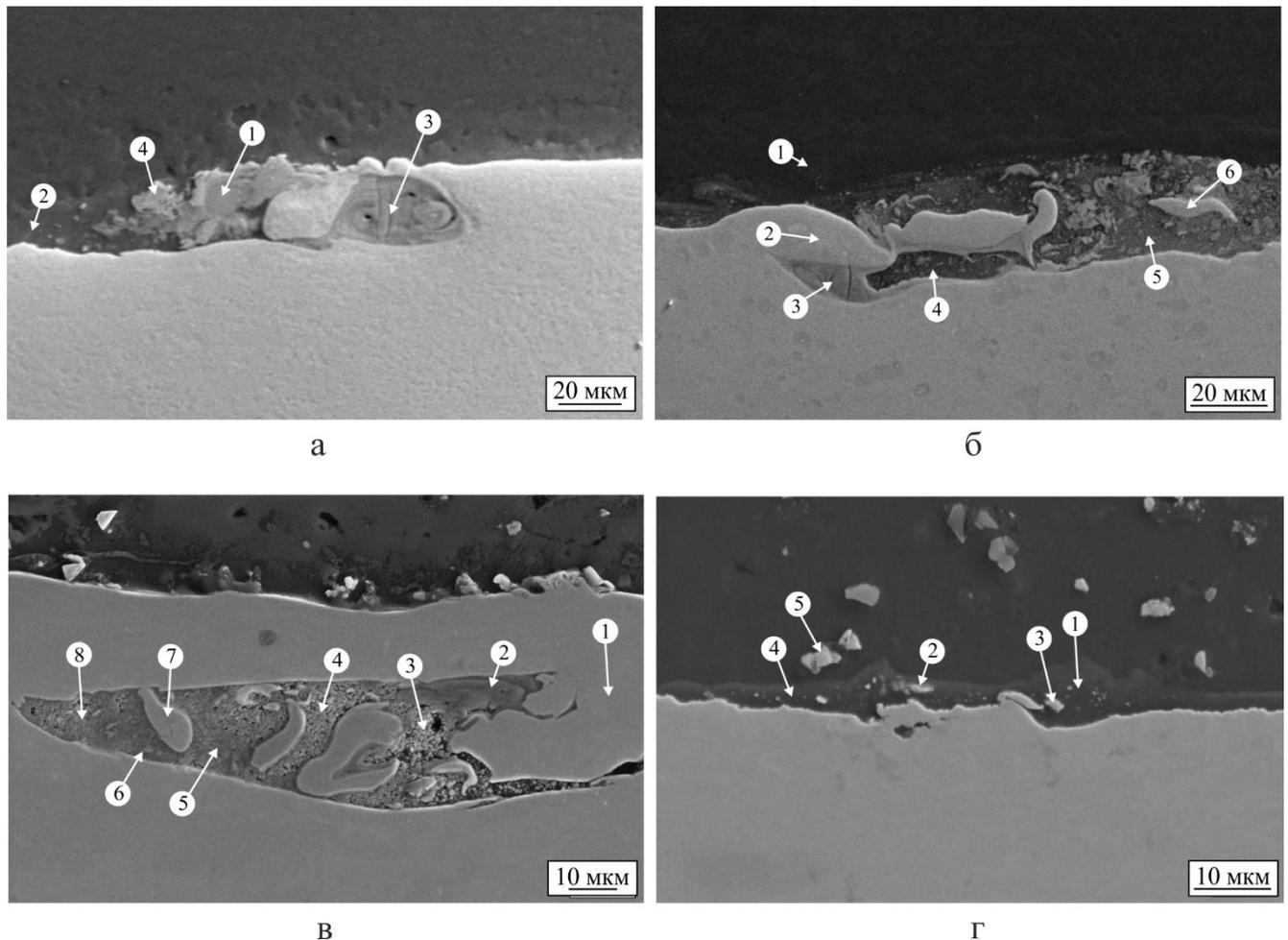


Рисунок 3.1 – Зоны перемешивания материалов, выбранные для проведения МРСА. Снимки получены методом РЭМ в режиме вторичных электронов.
 а – участок на границе сопряжения пластин *Al - Ti*; б – участок на границе *Al - Zr*;
 в – участок на границе *Al - Nb*; г – участок на границе *Al - Ta*

В соединениях $Al - Zr$ и $Al - Ta$ наблюдаются практически непрерывные слои толщиной ~ 14 и ~ 5 мкм соответственно, в которых происходило перемешивание разнородных материалов. Как правило, при сварке взрывом формирования непрерывных слоев такого типа избегают, так как их присутствие сопровождается снижением прочностных свойств и охрупчиванием сварных соединений. В рамках данной работы межслойные построения такого типа считались приемлемыми, поскольку поставленная задача заключалась в термической обработке биметаллов и целенаправленном формировании интерметаллидных слоев.

Подробное исследование сваренных взрывом пластин Al и Ta ранее было изложено в монографии Б.А. Гринберг с соавторами [121]. Характер областей перемешивания материалов, зафиксированных в данной диссертационной работе, во многом схож с результатами, полученными в указанной работе. Так, на межслойной границе зоны расплава расположены не в виде отдельных, не связанных друг с другом участков, а формируют практически сплошной слой (рисунок 3.1 г), который, представляет собой расплавленный алюминий с частицами других фаз. Включения имеют угловатую форму, а их размер изменяется в широких пределах. В соответствии с работой [121] в зонах перемешивания биметалла $Al - Ta$ происходит образование интерметаллидной фазы $TaAl_3$. Высокие скорости деформации, нагрева и охлаждения являются факторами, способствующими формированию зон с ультрамикроструктурной структурой, представленной смесью фаз Al , $TaAl_3$ и Ta .

В соединении $Al - Nb$ были сформированы достаточно крупные (толщиной ~ 45 мкм), периодически расположенные зоны перемешивания, которые состоят из смеси локально оплавленных материалов, затвердевших с высокой скоростью, а также нерастворившихся частиц ниобия. В зонах перемешивания разнородных материалов наблюдается дендритная структура, о формировании которой ранее сообщалось в ряде исследований, например, в работах [5, 259, 260].

Композиционный контраст, наблюдаемый методом растровой электронной микроскопии, и элементный состав участков в зонах перемешивания (таблица 3.1) позволяют сделать вывод о возможности возникновения интерметаллидных фаз

различного состава. Результаты МРСА локальных микрообъёмов в зонах перемешивания, отмеченных цифрами на рисунке 3.1, представлены в таблице 3.1. Неоднородный химический состав, характерный для данных зон, объясняется кратковременностью существования расплава и высокой скоростью охлаждения материала, что не позволяет завершиться процессам гомогенизации. Из результатов химического анализа следует, что в зонах перемешивания содержится значительно большее количество алюминия, чем свариваемого с ним металла. Таким образом, зоны перемешивания представляют собой механические смеси множества фаз, в первую очередь твёрдых растворов на основе алюминия, а также алюминидов различного состава.

Таблица 3.1 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа зон перемешивания на границах соединения пластин

	Номер участков на рисунке 3.1 а							
	1	2	3	4				
Al, ат. %	59	100	60	12				
Ti, ат. %	41	0	40	88				
	Номер участков на рисунке 3.1 б							
	1	2	3	4	5	6		
Al, ат. %	100	0	67	89	76	73		
Zr, ат. %	0	100	33	11	24	27		
	Номер участков на рисунке 3.1 в							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Al, ат. %	0	65	89	87	85	69	0	82
Nb, ат. %	100	35	11	13	15	31	100	18
	Номер участков на рисунке 3.1 г							
	1	2	3	4	5			
Al, ат. %	97	82	82	98	73			
Ta, ат. %	3	18	18	2	27			

В центре некоторых вихревых зон наблюдаются дефекты сплошности. Их появление может быть обусловлено совместным действием двух факторов. Во-первых, формирование крупных пор связано с особенностями турбулентного движения расплава, что наблюдается, например, и при математическом моделировании сварки методом *SPH* [261]. Во-вторых, поры могут являться результатом усадки материала в процессе его затвердевания. В крупных зонах перемешивания наблюдали трещины, которые были преимущественно

ориентированы перпендикулярно направлению сварки и границе раздела. Как известно, трещины в сварных швах возникают при неравномерном охлаждении и развитии фазовых превращений. Дефекты этого типа могут появляться уже после завершения процесса сварки при комнатной температуре в результате действия остаточных напряжений [133]. Появления пор и трещин на межслойной границе можно избежать, выбрав режим, который не приводит к чрезмерному оплавлению контактирующих областей и образованию широких интерметаллидных прослоек.

Анализ тонкой структуры зон перемешивания ряда соединений был выполнен с использованием метода ПЭМ. На рисунке 3.2 представлены снимки микроструктуры вблизи границ раздела соединений $Al - Ti$ и $Al - Zr$.

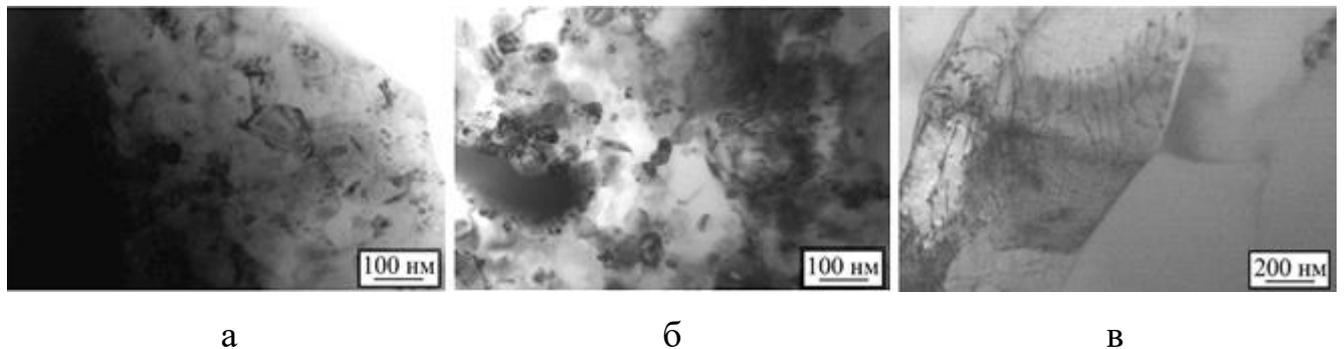


Рисунок 3.2 – Микроструктура сварного соединения и областей, прилегающих к границам. а – структура зоны перемешивания образца $Al - Ti$; б – $Al - Zr$; в – зеренная структура алюминия вблизи межслойной границы образца $Al - Ti$

В образце $Al - Zr$ были обнаружены выделения аморфной фазы размерами ~ 250 нм, окруженные равноосными разнородными частицами размером 26 ± 4 нм. Вблизи межслойных границ материалы претерпевают существенную пластическую деформацию, что приводит к измельчению зёрен. Материал, прилегающий к границам сопряжения разнородных материалов, находится в сильнодеформированном метастабильном состоянии. Вблизи межслойных границ резко возрастает количество дефектов кристаллической структуры, в первую очередь дислокаций. Размер зеренно-субзёренных построений в таких зонах редко превышает несколько десятков нанометров. Зерна алюминия вблизи межслойной границы являются более крупными (рисунок 3.2 в), что связано, вероятно, с

развитием процесса динамической рекристаллизации на этапе формирования соединений.

Микроструктура сварных соединений $Al - Ti$ и $Al - Nb$ была исследована методом дифракции обратно рассеянных электронов (рисунки 3.3 и 3.4). Детально проанализированы области сварных швов с зонами оплавления и вихревого перемешивания металлов, а также области, где зоны оплавления были очень тонкими.

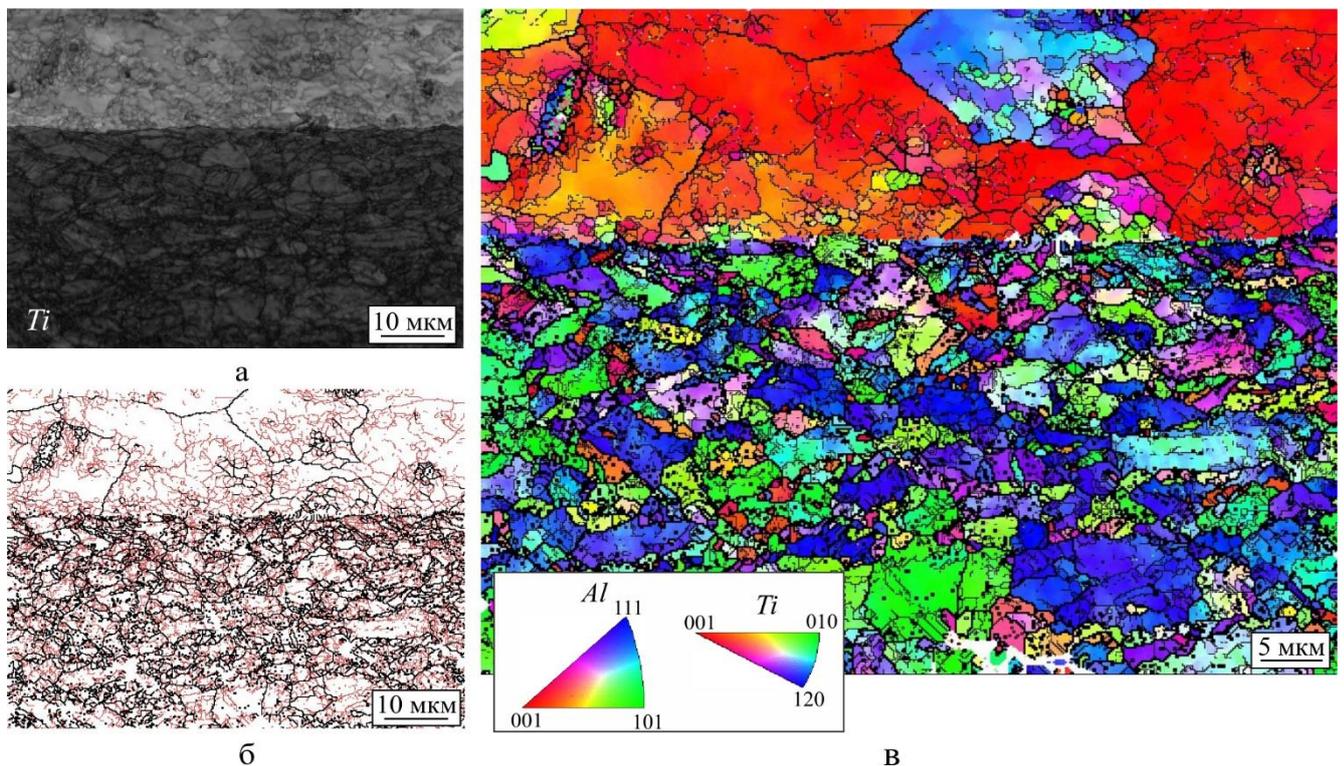


Рисунок 3.3 – Результаты исследования сварного соединения $Al - Ti$ методом дифракции обратно рассеянных электронов. а – карта контраста линий Кикучи; б – идентифицированные высокоугловые и малоугловые границы (малоугловые границы ($\sim 1^\circ \dots 10^\circ$) выделены красным цветом); в – IPF -карта, характеризующая локальную ориентировку кристаллов

На рисунке 3.3 показаны карты, отражающие существенные различия в микроструктуре пластин титана и алюминия после сварки материалов взрывом. Структура титана вблизи границы соединения представлена мелкими зернами, вытянутыми вдоль направления течения. По мере удаления от межслойной

границы направленность зерен исчезает. В области, удаленной примерно на 20 мкм от границы сопряжения заготовок, наблюдаются практически равноосные зерна, которые, тем не менее, отличаются повышенной концентрацией дефектов. Так, на рисунке 3.3 б показано значительное количество малоугловых границ, возникших в сплаве.

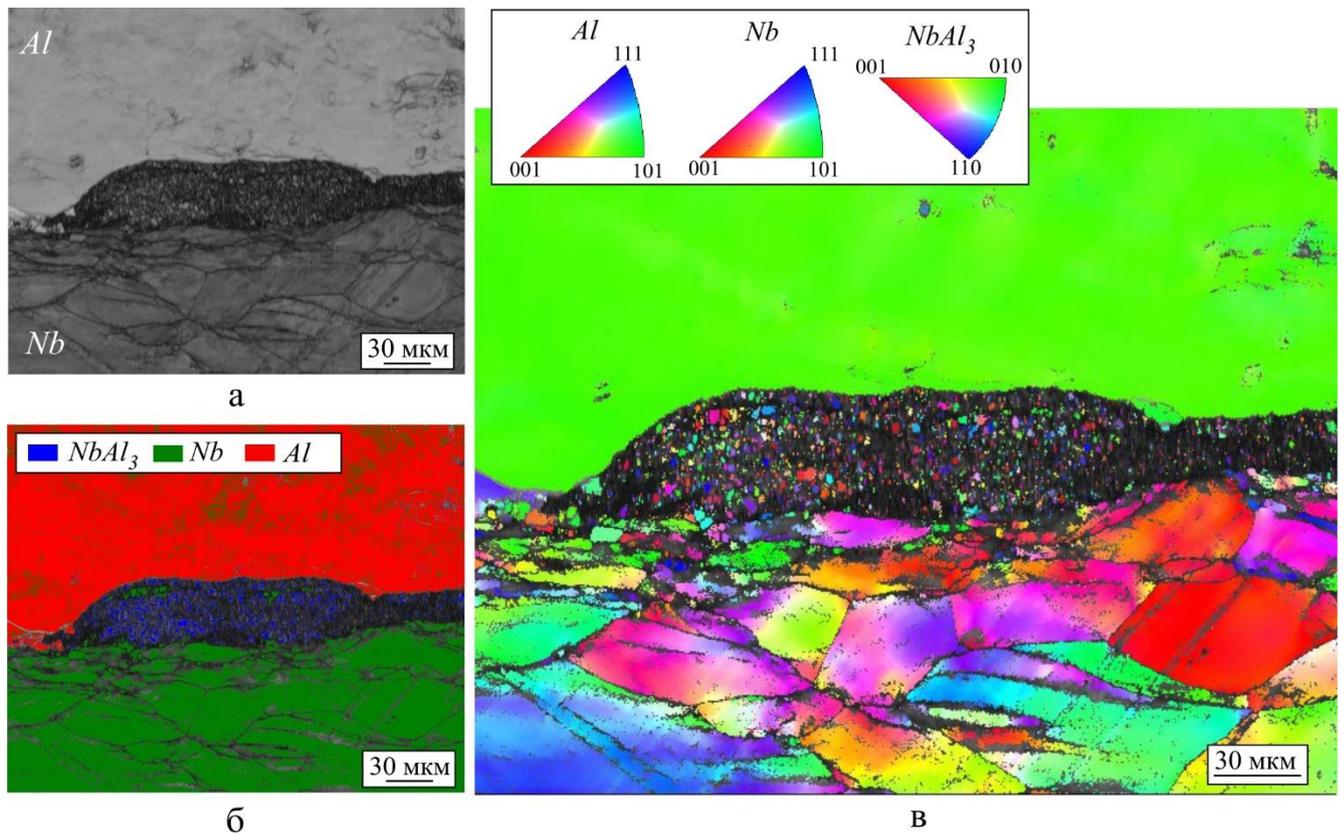


Рисунок 3.4 – Результаты исследования сварного соединения $Al - Nb$ методом дифракции обратно рассеянных электронов. а – карта контраста линий Кикучи; б – идентифицированные фазы; в – IPF -карта, характеризующая локальную ориентировку кристаллов

Вблизи границы раздела в пластинах алюминия также зафиксировано множество малоугловых границ, при этом зёрна остаются достаточно крупными. При удалении от границ раздела количество малоугловых границ уменьшается.

Полученные изображения свидетельствуют о том, что оплавленные в процессе сварки зоны состоят из мелких равноосных зерен. Фазы, характерные для данных зон, идентифицировать не удалось (рисунок 3.3 в). Можно лишь отметить,

что их кристаллическая структура существенно отличается от структуры алюминия и титана.

На рисунке 3.4 представлены изображение участка границы соединения пластин *Al* и *Nb*, полученное с использованием контраста полос Кикучи, а также *IPF*-карта, характеризующая локальную ориентировку кристаллов. Полученные изображения свидетельствуют о том, что оплавленные в процессе сварки зоны состоят из мелких равноосных, разориентированных зерен. Фазы, характерные для данных зон, были идентифицированы как $NbAl_3$ и *Nb* (рисунок 3.4 б).

3.2 Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы *Al - Ti*

3.2.1 Состав интерметаллидного слоя, сформированного в процессе термической обработки биметалла *Al - Ti*

В процессе отжига биметаллов *Al - Ti* при всех анализируемых в работе температурах (от 570 до 630 °С) на границах разнородных пластин формируются интерметаллидные слои (рисунок 3.5 а, в). Интерметаллиды, возникающие в системе *Al - Ti*, не содержат крупных дефектов и отличаются высокой плотностью.

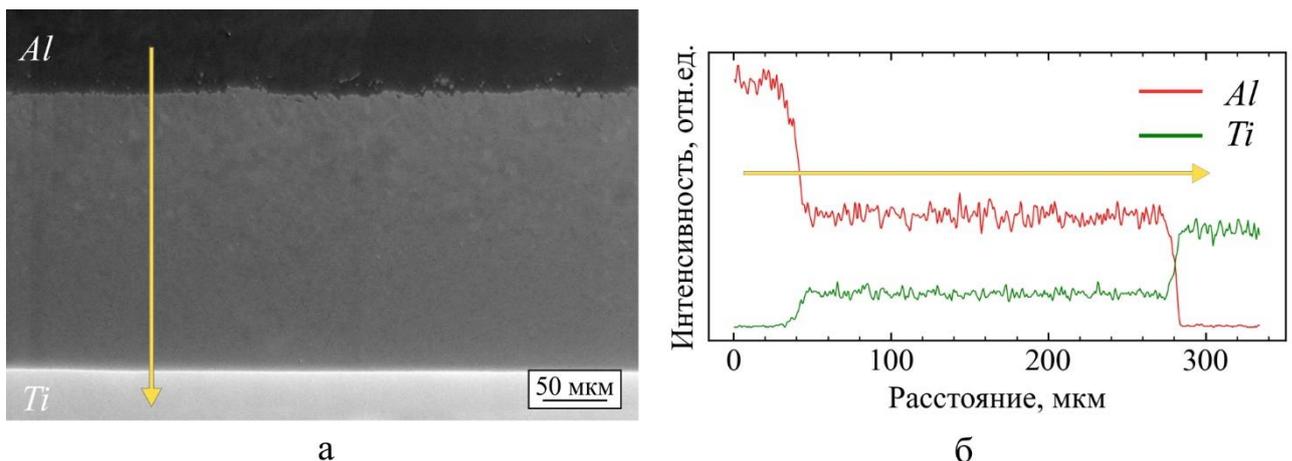


Рисунок 3.5 – Структура сваренных взрывом композитов после 100-часового отжига при температуре 630 °С. а – РЭМ-изображение образца *Al - Ti*; б – распределение интенсивности спектральных линий *Al* и *Ti* в направлении желтой стрелки на снимке (а), зафиксированное методом МРСА

По данным микрорентгеноспектрального анализа отожжённых образцов *Al - Ti* интерметаллидные слои состоят из 25 ат. % *Ti* и 75 ат. % *Al* без градиента концентрации элементов (рисунок 3.5 б). Возникшие на этапе термической обработки фазы представляют собой химическое соединение $TiAl_3$. Значительных отклонений от этого состава при обработке сварных соединений по указанным режимам не наблюдалось. Формирование в системе *Al - Ti* триалюминид титана хорошо согласуется с работами других авторов, изучавших аналогичные слоистые металл-интерметаллидные композиты [180, 256].

Данные о кристаллической структуре фаз, возникших во время отжига, представлены в таблице 3.2. Как видно из представленных результатов, обнаруженные экспериментально триалюминиды соответствуют тетрагональной сингонии и относятся к одной пространственной группе симметрии. При анализе картин дифракции образца *Al - Ti* (см. раздел 3.2.3) были идентифицированы алюминий, титан, а также две модификации триалюминид титана – соединение $TiAl_3$ с параметрами решетки $a = 3,850 \text{ \AA}$ и $c = 8,607 \text{ \AA}$ и сверхструктурная фаза на основе триалюминид титана. В ряде статей данная фаза, обладающая близким к обычному триалюминиду титана параметром a ($3,877 \text{ \AA}$) и почти вчетверо большим параметром c ($33,789 \text{ \AA}$), обозначается формулой Ti_8Al_{24} [37, 38]. Параметры решетки Ti_8Al_{24} , рассчитанные методом наименьших квадратов, близки к значениям, представленным в работе [37].

Таблица 3.2 – Данные о кристаллической структуре интерметаллидов, формирующихся в биметалле *Ti - Al* процессе 100-часового отжига при $630 \text{ }^\circ\text{C}$

Образец	Соединение	Сингония	Пространственная группа симметрии	a	c
<i>Al - Ti</i>	$TiAl_3$	тетрагональная	$I4/mmm$	$3,850 \text{ \AA}$	$8,607 \text{ \AA}$
	Ti_8Al_{24}	тетрагональная	$I4/mmm$	$3,877 \text{ \AA}$	$33,789 \text{ \AA}$

3.2.2 Структура интерметаллидного слоя $TiAl_3$, возникшего в процессе термической обработки сварного соединения

С использованием металлографического анализа в интерметаллидном слое $TiAl_3$ было зафиксировано формирование двух субслоев, заметно отличающихся по

цвету (рисунок 3.6 а). В прослойке триалюминида титана, прилегающей к алюминию, доминируют зерна с розовым оттенком, которые практически не наблюдаются в остальной части интерметаллидного слоя. С увеличением времени выдержки толщина обеих прослоек постепенно возрастает (рисунок 3.6 б), однако часть слоя, прилегающая к алюминию, растёт существенно медленнее. После одного часа термической обработки ее толщина достигает $18 \pm 2,5$ мкм, после 5 часов отжига – 28 ± 1 мкм, а размер зерен составляет ~ 5 мкм. При увеличении времени выдержки свыше 5 часов скорость роста данной области резко уменьшается и за 100 часов отжига ее толщина достигает 38 ± 3 мкм, а размер зерен возрастает до $9,5 \pm 2$ мкм. Граница между двумя данными прослойками была принята за маркерную плоскость для проведения расчетов, описанных в разделе 3.6.

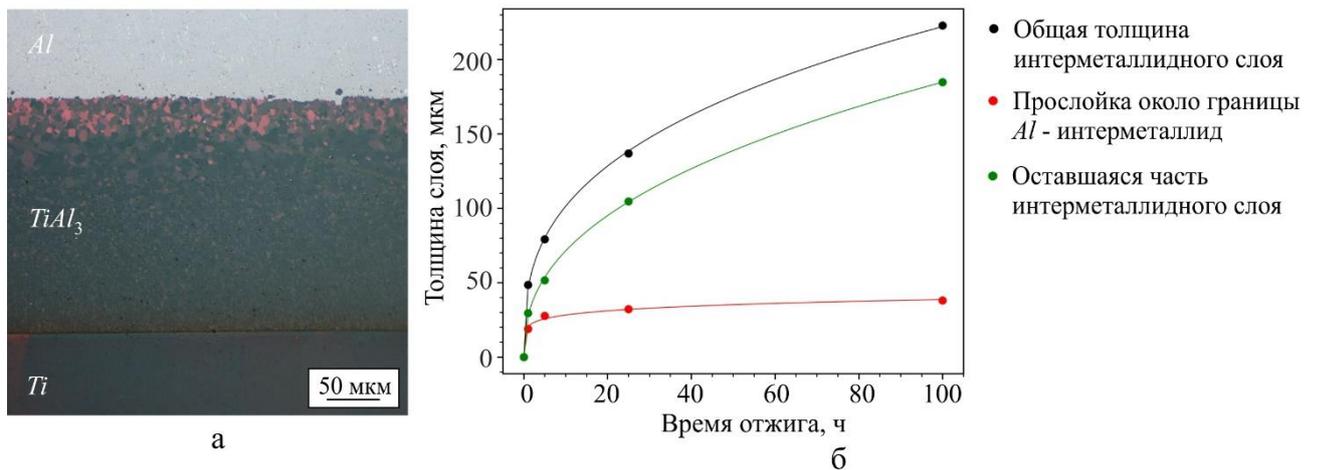


Рисунок 3.6 – Изменение структуры слоя $TiAl_3$. а – ДИК-изображение композита $Al - TiAl_3 - Ti$, сформированного в процессе 100-часового отжига заготовки при температуре 630 °С; б – зависимость толщины субслоев интерметаллидного слоя от времени отжига

Зёрненная структура интерметаллидного слоя $TiAl_3$ хорошо различима на карте контраста линий Кикучи, представленной на рисунке 3.7 а. Вблизи поверхности раздела $Al - TiAl_3$ размер зёрен интерметаллида составляет 8 ± 2 мкм. При удалении от нее этот параметр возрастает до 13 ± 1 мкм, а затем уменьшается в направлении границы $TiAl_3 - Ti$. Вблизи границы он составляет несколько сотен нанометров. По мере уменьшения размеров зёрен вблизи поверхности раздела

$TiAl_3 - Ti$ изображение интерметаллидного слоя на рисунке 3.7 а становится более темным, что, вероятно, связано с влиянием границ зерен, снижающих контраст линий Кикучи.

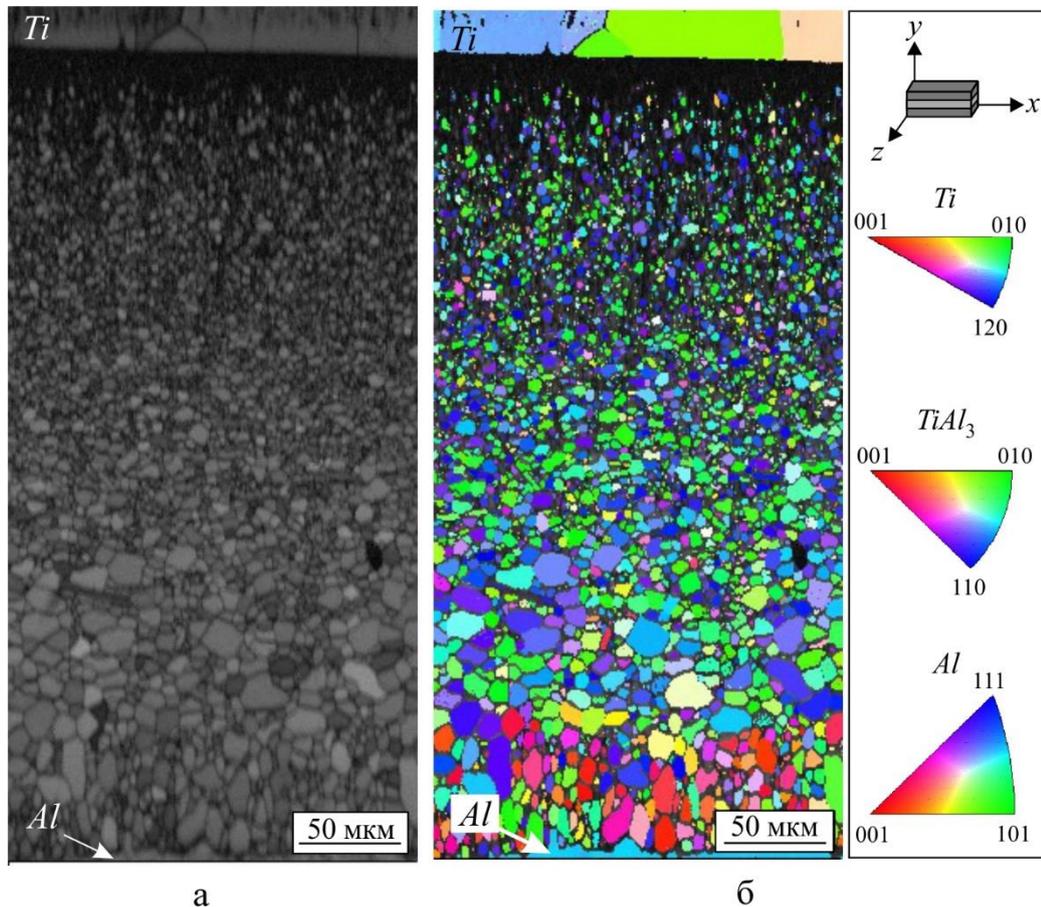


Рисунок 3.7 – Результаты исследования диффузионного слоя методом дифракции обратно рассеянных электронов. а – карта контраста линий Кикучи; б – *IPF*-карта, характеризующая распределение ориентировок зёрен

Особенности распределения зерен интерметаллида по размерам в слоистых металл-интерметаллидных композитах системы $Al - Ti$ были подробно рассмотрены в работе Н. Тиянешварана и соавторов [179]. Было показано, что из-за более высокого коэффициента диффузии алюминия в титане по сравнению с коэффициентом диффузии титана в алюминии зарождение новых зерен интерметаллида на границе $TiAl_3 - Ti$ происходит существенно быстрее, чем на границе $TiAl_3 - Al$. Более высокая скорость зарождения обуславливает меньший размер зерна на границе $TiAl_3 - Ti$. Анализ изображения, представленного на рисунке 3.7, позволяет отметить, что зерна интерметаллида вблизи границы с

алюминием вытягиваются в направлении, перпендикулярном границе. В то же время в остальной части интерметаллидного слоя зерна триалюминида титана $TiAl_3$ являются более равноосными.

На рисунке 3.7 б представлена карта распределения кристаллографических ориентировок различных фаз по сечению образца. Следует подчеркнуть, что, как структура типа DO_{22} , так и сверхструктура, обнаруженная методом рентгеновской дифракции на ее основе, относятся к пространственной группе симметрии $I4/mmm$. В большинстве случаев картины Кикучи, соответствующие обеим структурам, практически идентичны и отличаются лишь низкоинтенсивными линиями. По этой причине при проведении автоматического компьютерного индцирования разделить их сложно. В данном разделе структура соединений $TiAl_3$ и Ti_8Al_{24} отдельно не обсуждается, хотя отмеченные текстурные эффекты справедливы по отношению к обеим модификациям триалюминида титана.

Вытянутые и равноосные зерна фазы $TiAl_3$ отличаются цветами, что иллюстрирует наличие разных типов кристаллографических текстур. Из рисунка 3.8 а следует, что для равноосных зерен характерна волокнистая текстура, в которой направление $[001]$ триалюминида титана перпендикулярно границам $TiAl_3 - Al$ и $TiAl_3 - Ti$ (т.е. перпендикулярно плоскости XZ на рисунке 3.7 б). При исследовании вытянутых зерен интерметаллида также зафиксирована волокнистая текстура. Однако в данном случае перпендикулярно границам преимущественно ориентирована совокупность направлений $\langle 100 \rangle$ (рисунок 3.8 б). При этом совместно с полюсами, соответствующими текстуре $\langle 100 \rangle$, на фигурах, представленных на рисунке 3.8 б, наблюдается некоторая доля полюсов, которые на первый взгляд кажутся случайными. Очевидно, что толщина интерметаллидного слоя, характеризующегося текстурой $[001]$, существенно больше, чем слоя с текстурой $\langle 100 \rangle$ (примерно в 5,5 раз согласно рисунку 3.7 б).

Одно из наиболее простых объяснений формирования текстуры в процессе роста слоёв связано с существенной анизотропией скорости диффузии в различных кристаллографических направлениях [38, 233]. Благоприятным образом ориентированный зародыш интерметаллида растёт быстрее соседних зародышей, ориентированных иным образом. Следовательно, он будет становиться крупнее и поглощать мелких соседей на последующем этапе собирательной

рекристаллизации, минимизируя суммарную энергию системы за счет снижения вклада, связанного с границами зерен.

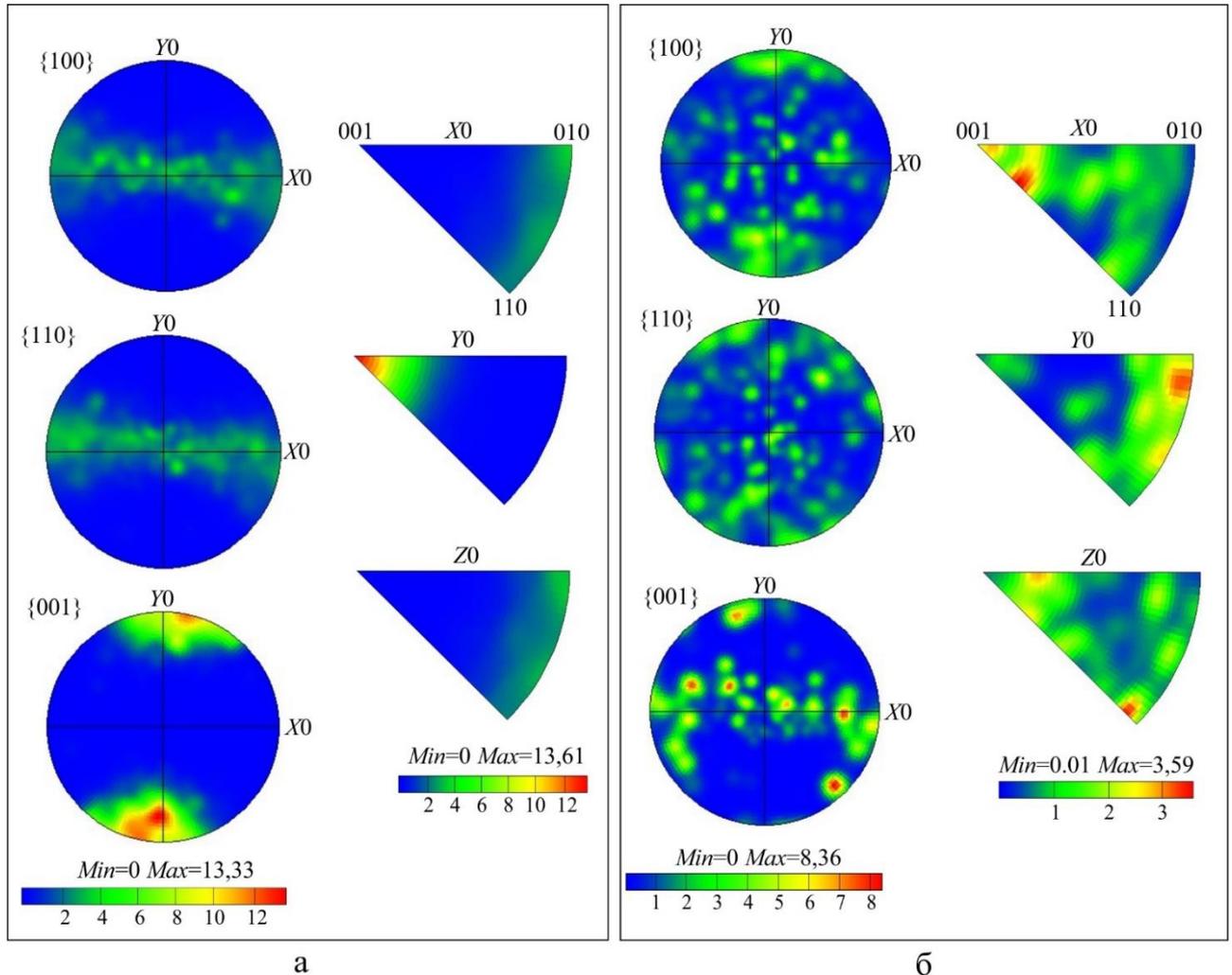


Рисунок 3.8 – Полусные и обратные полусные фигуры, зафиксированные при исследовании термически обработанного сварного соединения $Al - Ti$.

а – фигуры, иллюстрирующие волокнистую текстуру типа $[001]$ интерметаллидного слоя, прилегающего к границе $TiAl_3 - Ti$; б – фигуры, иллюстрирующие волокнистую текстуру $\langle 100 \rangle$ интерметаллидного слоя, прилегающего к границе $TiAl_3 - Al$

Дж. Маас с соавторами считали [38], что единственным элементом, диффундирующим через слой триалюминида титана, является алюминий. В то же время в работе [179] было показано, что через слой $TiAl_3$ могут диффундировать как титан, так и алюминий. Однако скорость диффузии титана примерно в 20 раз меньше по сравнению с алюминием. Таким образом, слой триалюминида титана

растёт как за счёт диффузии атомов алюминия и продвижения границы $TiAl_3 - Ti$ в сторону титана, так и за счёт диффузии атомов титана и продвижения границы $TiAl_3 - Al$ в сторону алюминия. С этой точки зрения было бы логичным предположить, что формирование двух отмеченных типов текстуры обусловлено тем, что алюминий быстрее диффундирует в направлении $[001]$, а титан – в направлениях $\langle 100 \rangle$. Следует, тем не менее отметить, что в работе Дж. Мааса с соавторами считалось, что текстура $[001]$ обусловлена диффузионным ростом, тогда как текстура $\langle 100 \rangle$ – последующей рекристаллизацией материала. С нашей точки зрения оба типа текстуры могли быть сформированы в процессе роста интерметаллидного слоя. Анализ, подтверждающий эту гипотезу, представлен в следующих разделах диссертационной работы.

3.2.3 Образование сверхструктуры при формировании интерметаллидного слоя $TiAl_3$

Рентгенограммы, полученные при сканировании синхротронным пучком в направлении, поперечном интерметаллидному слою, показаны на рисунке 3.9 а. Так как полная ширина на половине высоты пучка составляла $\sim 0,2$ мм, а шаг сканирования 0,1 мм, соседние измерения выполнялись с некоторым перехлестом. Схема расположения областей съемки показана на рисунке 3.9 б.

Количественная оценка объёмной доли сверхструктуры в различных участках интерметаллидного слоя была получена с использованием метода прямого сравнения, предложенного М. Диксоном в работе [262] и позволяющего минимизировать влияние кристаллографической текстуры на результат анализа. В соответствии с этим методом соотношение объёмных долей фаз a и b (C_a/C_b) рассчитывается с использованием выражения:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{\frac{1}{n_a} \sum_0^{n_a} \frac{I_a}{R_a}}{\frac{1}{n_b} \sum_0^{n_b} \frac{I_b}{R_b}}, \quad (3.1)$$

где R_a и R_b – теоретические интенсивности рефлексов $\{hkl\}$ фаз a и b ,

I_a и I_b – интегральные интенсивности,

n_a и n_b – число рассматриваемых пиков.

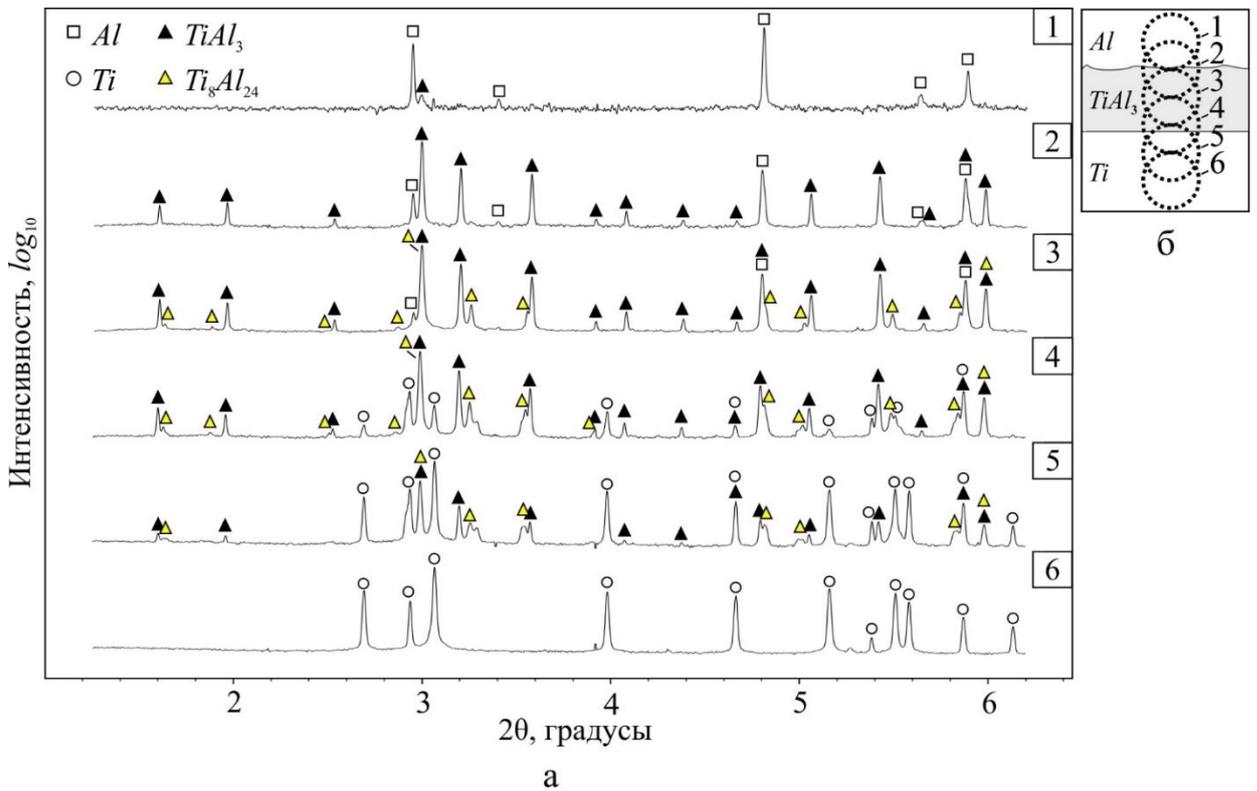


Рисунок 3.9 – Дифракционные картины, полученные при сканировании образца пучком синхротронного рентгеновского излучения. а – дифрактограммы, зафиксированные при сканировании в направлении от пластины алюминия к пластине титана через слой $TiAl_3$; б – схема сканирования и примерные зоны образца, от которых были получены дифракционные картины

Значения интенсивности R_a и R_b зависят от угла отражения и кристаллической структуры образца и рассчитываются по формуле:

$$R_i = \frac{1}{V^2} \left(|F^2| p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right) (e^{-2M}), \quad (3.2)$$

где F – структурный фактор,

p – фактор повторяемости,

V – объем элементарной ячейки,

$(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$ – произведение фактора Лоренца и поляризационного фактора,

e^{-2M} – температурный фактор, близкий к единице (поскольку все измерения проводились при комнатной температуре).

Анализируя две тетрагональные фазы, в работе рассматривали максимальное число различных рефлексов. При варьировании числа рефлексов средние значения C_a и C_b остаются на одном уровне, что подтверждает отсутствие влияния текстурных эффектов на объемные доли фаз [262]. Объемная доля модификации Ti_8Al_{24} в диффузионном слое составляет 0 % для области 2, $9 \pm 1,6$ % – для области 3, $35 \pm 0,5$ % – для области 4, $37 \pm 0,5$ % – для области 5.

В соответствии с полученными результатами, объемная доля сверхструктуры возрастает по мере приближения к границе с титаном и уменьшается в обратном направлении. Подобную особенность распределения фазы Ti_8Al_{24} по сечению диффузионного слоя ранее наблюдали Дж. Маас с соавторами [38]. Отмечалось также, что с повышением температуры отжига объемная доля фазы Ti_8Al_{24} уменьшается. Особенно четко соединение Ti_8Al_{24} проявлялось после термической обработки при 595 °С. Для отжига сварного соединения $Al - Ti$ при 545 °С по данным отмеченных авторов характерно формирование фазы $Ti_{16}Al_{48}$, параметр решетки c которой примерно в 8 раз больше по сравнению с обычным триалюминидом титана.

Несмотря на множество работ, связанных с ростом триалюминида титана при отжиге пластин титана и алюминия, факт образования сверхструктуры Ti_8Al_{24} в подобных процессах зафиксирован лишь в работах Дж. Мааса с соавторами [38], Ф. ван Лу и Дж. Рика [37], а также Дж. Чжана с соавторами [263]. Этому факту может быть несколько объяснений. Во-первых, сверхструктурные рефлексы фазы Ti_8Al_{24} отличаются слабой интенсивностью и выделить их из фона без использования синхротронного излучения высокой яркости проблематично.

Во-вторых, во многих работах вместо пластин чистого титана для реакционного спекания используют его сплавы, например, сплав $Ti-6Al-4V$. Возможно, ванадий и другие легирующие элементы, входящие в титановый сплав, оказывают дестабилизирующий эффект на образование фазы Ti_8Al_{24} .

В-третьих, на формирование сверхструктуры значительное влияние оказывает температура процесса. В ряде опубликованных ранее работ реакционное спекание пластин титана и алюминия осуществляли при 640 °С. Дж. Маас с

соавторами отмечали, что в этих условиях в непосредственной близости к границе с титаном образуется лишь небольшое количество сверхструктуры.

Следует отметить, что Дж. Маас с соавторами не представили убедительного обоснования причин образования соединения Ti_8Al_{24} . По их мнению, формирование этой структуры может быть связано с механическими напряжениями, поскольку ранее сверхструктура наблюдалась в экспериментах по измельчению порошка $TiAl_3$ в шаровых мельницах. Однако причин появления напряжений вблизи границы $TiAl_3 - Ti$ и их отсутствия вблизи границы $TiAl_3 - Al$ приведено не было.

Не отвергая гипотезу Дж. Мааса с соавторами, в диссертационной работе предложено иное объяснение факта преимущественного образования сверхструктуры у границы с титаном. Предполагается, что вблизи этой границы возможно небольшое увеличение содержания титана в слое интерметаллида на величину x и смещение состава от строго стехиометрического $TiAl_3$ в область $Ti_{1+x}Al_{3-x}$.

В ряде работ было показано, что для сплавов $Ti_{1+x}Al_{3-x}$ характерно формирование различных длиннопериодических структур [39–41]. С кристаллографической точки зрения их рассматривают как сочетание доменов различной длины, базирующихся на структуре $L1_2$, разделенных сложным образом антифазными границами. Так, в работе [41] на основании многочисленных исследований с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения была обоснована диаграмма состояния системы $Al - Ti$, в соответствии с которой вблизи соединения $TiAl_3$ находится область длиннопериодических низкотемпературных фаз, расширяющаяся при снижении температуры. Таким образом, повышенное содержания титана могло привести к формированию данного типа структур с длиной домена $M = 8/6$, что соответствует сверхструктуре Ti_8Al_{24} [264].

Можно предположить, что рост анализируемой интерметаллидной структуры обусловлен кинетическими соображениями, играющими значительную роль при относительно невысоких температурах диффузионного процесса и в условиях нехватки алюминия, поступление которого контролируется диффузионными процессами. Рост нестехиометрической фазы происходит быстрее, возможно, по

той причине, что для ее формирования требуется меньшее количество алюминия, а также, в связи с тем, что наличие в ней вакансий оказывает существенное влияние на диффузию в упорядоченных фазах. По мере продвижения границы «Ti - интерметаллид» структура Ti_8Al_{24} постепенно исчезает в процессе рекристаллизационного роста зёрен и притока дополнительных атомов алюминия и заменяется фазой $TiAl_3$ стехиометрического состава. Эта особенность объясняет снижение объёмной доли структуры Ti_8Al_{24} вблизи границы с алюминием.

Следует отметить, что экспериментально зафиксировать небольшие отклонения в составе интерметаллидного слоя от $TiAl_3$ стехиометрического состава достаточно сложно. Используемый для измерений элементного состава метод МРСА обладает недостаточно высокой точностью, чтобы надёжно контролировать изменения концентрации алюминия на уровне десятых долей процента. Таким образом, для проверки предложенной нами гипотезы требуется проведение дополнительных исследований, которые описаны в пятом разделе диссертационной работы.

3.2.4 Исследование интерметаллидного слоя при отжиге биметалла Al - Ti методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения *in-situ*

Задача описания роста диффузионного слоя на начальных стадиях отжига биметалла Al - Ti остается актуальной [265]. Один из наиболее подходящих для этого методов основан на синхротронной рентгеновской дифракции в режиме *in-situ*. Следует отметить, что ранее такой подход к проблеме анализа процессов формирования слоя триалюминида титана в биметаллах или слоистых композитах на его основе не использовался. Например, в работе Д. Хараха и К. Веккио [117] начальные стадии процесса зарождения триалюминида титана исследовали *ex-situ* с использованием классических металлографических методик. В данном разделе представлены результаты эксперимента, проведённого нами с использованием синхротронного излучения (СИ), позволяющего детально провести анализ начальных стадий процесса формирования слоя $TiAl_3$ при отжиге слоистых заготовок.

Исследования проводились в Институте ядерной физики СО РАН на источнике ВЭП-3. Образец, состоящий из чередующихся слоёв алюминия и титана, нагревался со скоростями $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту (до достижения температуры $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), и $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту (в диапазоне температур от 600 до $640\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее образец в течение 4 часов выдерживался при $640\text{ }^{\circ}\text{C}$. Термическая обработка проводилась в среде гелия, который выполнял также функцию теплоносителя. Для предотвращения реакции материала с кислородом помимо инертного газа в камеру подавался водород. Расход гелия составлял $100\text{ см}^3/\text{мин}$, а водорода – $4\text{ см}^3/\text{мин}$. В результате термической обработки на межслойных границах были сформированы интерметаллидные слои толщиной $75 \pm 4\text{ мкм}$. Согласно результатам МРСА, слои состояли из 25 ат. \% Ti и 75 ат. \% Al и характеризовались отсутствием градиента концентрации.

Характер изменения фазового состава композита с течением времени приведен на рисунке 3.10 а в виде цветовой диаграммы, которая представляет собой набор дифракционных картин в координатах «время – угол рассеяния (2θ)». Интенсивность регистрируемого сигнала на каждом угле и в каждый момент времени задаётся цветом точки. В соответствии с данными рентгенофазового анализа в процессе выдержки при $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ возник только один интерметаллид - $TiAl_3$ с кристаллической решеткой типа $D0_{22}$. Появление дифракционных максимумов (103), (004) и (200) триалюминида титана зафиксировано уже через 16 минут после начала нагрева (температура $\sim 590\text{ }^{\circ}\text{C}$). Особенности изменения интенсивности дифракционных максимумов $TiAl_3$ во время отжига отражены на рисунках 3.10 б-д на примере рефлексов (101), (103), (200) и (004).

Из представленных данных следует, что в процессе изотермической выдержки изменение содержания триалюминида титана характеризуется непостоянной скоростью. Рост дифракционных максимумов, и, соответственно, рост интерметаллидного слоя, можно разделить на три этапа. Первый этап характеризуется низкой скоростью роста. Его продолжительность составляет около 100 минут (из которых первые 30 минут эксперимента были затрачены на нагрев до температуры $640\text{ }^{\circ}\text{C}$). Можно предположить, что такая скорость роста характерна для инкубационного периода [7, 32, 132, 266].

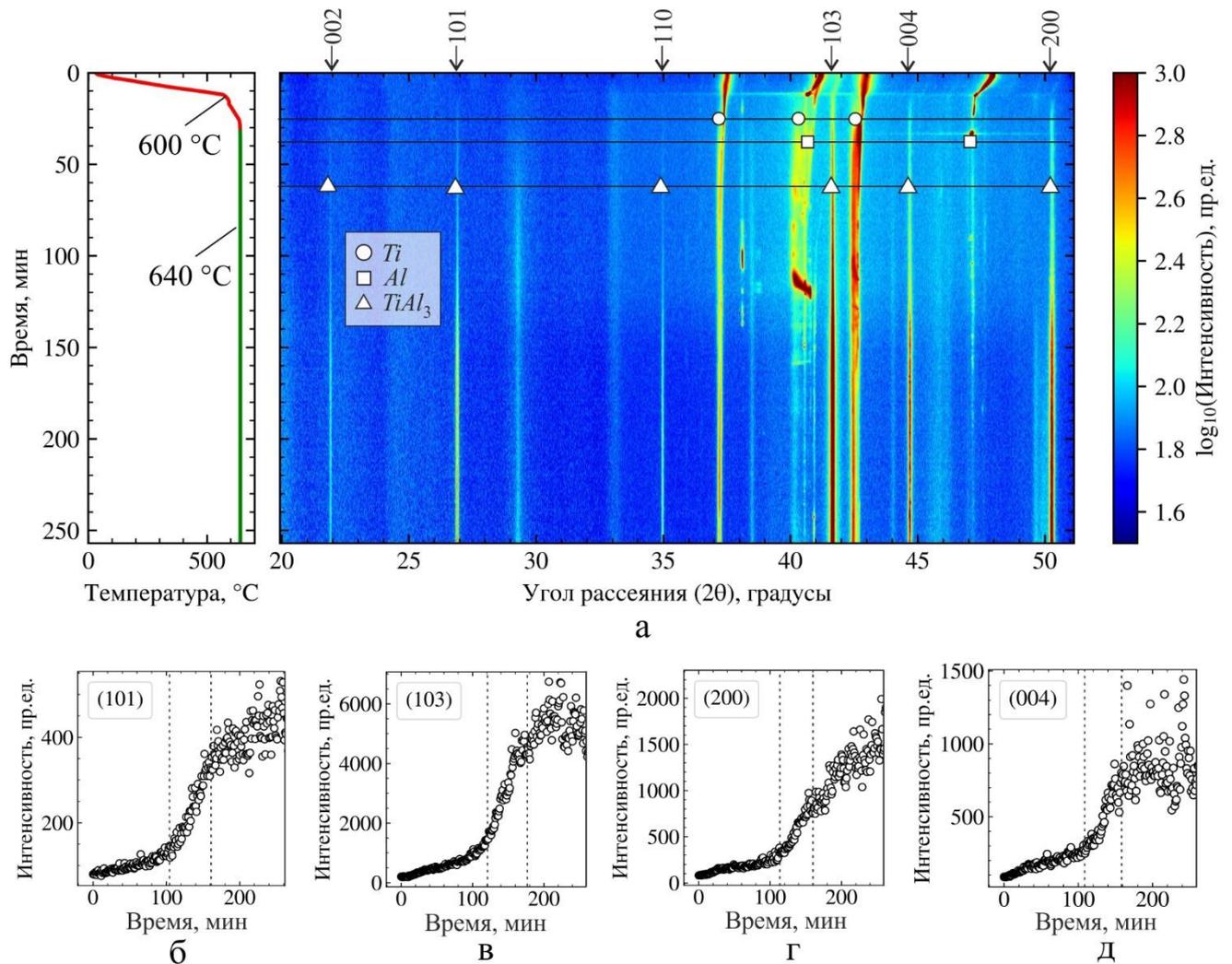


Рисунок 3.10 – Результаты рентгенофазового анализа, выполненного методом СИ.

а – множество дифракционных картин, представленных в виде цветной диаграммы в координатах «время – 2θ »; цвет каждой точки соответствует интенсивности регистрируемого излучения на данном угле в данный момент времени; слева приведен график нагрева материала; б, в, г, д – изменение интенсивности излучения со временем выдержки для нескольких характерных пиков триалюминиды титана; пунктирная линия указывает на моменты, соответствующие изменению скорости роста слоя триалюминиды титана

Второй этап характеризуется высокой скоростью роста интенсивности дифракционных максимумов и длится ~ 60 минут при заданной температуре. Следует отметить, что реакция чистых алюминия и титана, сопровождающаяся формированием триалюминиды титана, является экзотермической. Можно предположить, что стадия быстрого роста обусловлена двумя следующими

факторами. Во-первых, речь идет о дополнительном локальном «подогреве» материала на межслойных границах, обусловленном экзотермическим характером химической реакции. Второй фактор связан с малой толщиной формирующегося слоя, а, следовательно, малой величиной диффузионного пути, который атомам требуется преодолеть для начала реакции.

Третий этап, наступающий при достижении некоторой критической толщины интерметаллидного слоя, характеризуется низкой скоростью роста и проявляется примерно через ~ 160 минут после начала эксперимента. В этом случае процесс роста контролируется диффузией атомов через интерметаллидный слой. Процесс реакции замедляется, что также снижает количество выделяющегося на границе тепла.

Представленные численные значения длительности различных этапов могут быть использованы в практических целях для определения максимальной длительности рабочего ресурса биметалла *Al - Ti* при повышенных температурах без образования интерметаллидных фаз, а также для оценки времени, необходимого для получения интерметаллидной прослойки заданной величины.

3.3 Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы *Al - Zr*

3.3.1 Состав интерметаллидного слоя, сформированного в процессе термической обработки сварных соединений *Al - Zr*

На рисунке 3.11 а, в представлена структура биметаллического образца после отжига в течение 100 часов при 630 °С. Результатом такого термического воздействия является формирование однородного интерметаллидного слоя толщиной ~ 350 мкм. Отчетливо видно, что со стороны алюминия возникают пустоты, выстроенные цепочками вдоль межслойных границ. Появление дефектов такого типа объясняется эффектом Киркендалла, т.е. существенным различием в значениях скорости диффузии алюминия и циркония и формированием вакансий, возникающих из-за различия в количестве атомов циркония и алюминия, движущихся навстречу друг другу [179, 267]. Поры, возникшие со стороны

циркония, отличаются специфической формой. Характерной особенностью их строения является наличие острых углов (рисунок 3.11 в), являющихся местами концентрации механических напряжений. Присутствие этих дефектов способствует зарождению и распространению продольных трещин еще на этапе формирования композита. Появление протяженных поперечных трещин, наблюдаемых на рисунке 3.11, обусловлено термическими напряжениями, возникшими на этапе охлаждения материала.

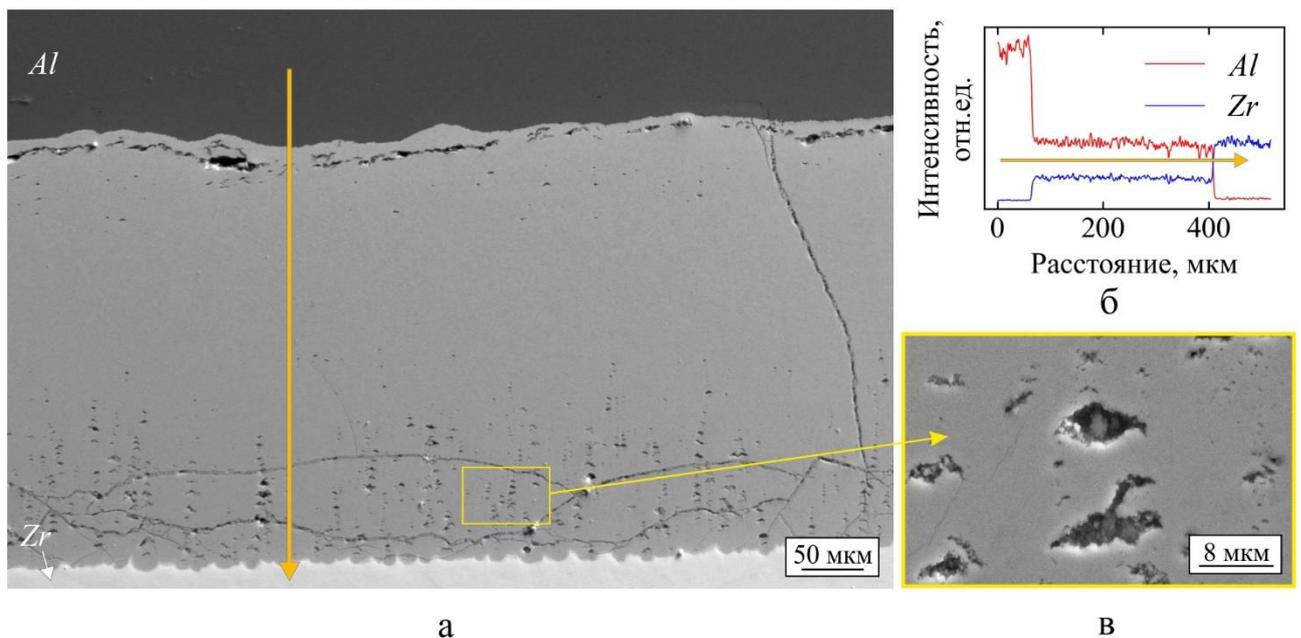


Рисунок 3.11 – Строение интерметаллидного слоя, сформированного на границе пластин *Al* и *Zr* и подвергнутого 100-часовому отжигу при 630 °С. а – общий вид слоя в поперечном сечении; б – распределение интенсивности спектральных линий *Zr* и *Al*, зафиксированное методом МРСА; в – поры в интерметаллидном слое вблизи границы с цирконием

По данным МРСА отожжённых образцов *Zr* - *Al* интерметаллидные слои состоят из 25 ат. % *Zr* и 75 ат. % *Al*. Значительных отклонений от этого состава при обработке сварных соединений по указанным режимам не наблюдалось. В соответствии с данными рентгенофазового анализа в зоне сопряжения пластин алюминия и циркония формируется триалюминид циркония со структурой типа $D0_{23}$ (рисунок 3.12). Параметры кристаллической ячейки меняются по толщине диффузионного слоя, о чем подробно описано в разделе 3.3.3.

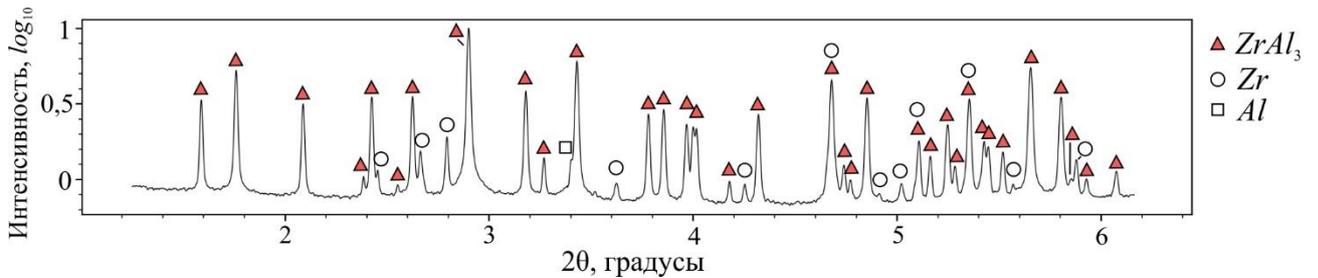


Рисунок 3.12 – Дифракционная картина, зарегистрированная при исследовании интерметаллидного слоя

3.3.2 Строение интерметаллидного слоя $ZrAl_3$, возникшего в процессе термической обработки сварного соединения $Zr - Al$

В соответствии с результатами структурного анализа в интерметаллидном слое $ZrAl_3$ преобладают равноосные по форме зерна. По мере движения к границе с циркониевой пластиной их размер уменьшается от 4 мкм до сотен нанометров (рисунок 3.13 а, г). На границе с алюминием находится прослойка $ZrAl_3$ толщиной ~ 10 мкм, состоящая из зерен, вытянутых вдоль границы раздела $ZrAl_3 - Al$ (рисунок 3.13 б, в). Согласно расчетам, проведенным с использованием метода секущих (ГОСТ 21073.3-75), длина зерен составляет ~ 3 мкм, а ширина $\sim 2,2$ мкм. В центре интерметаллидного слоя находятся равноосные зерна $ZrAl_3$. На участке, представленном на рисунках 3.13 г, д, средний размер зерен составляет 1,4 мкм, однако по мере приближения к границе $Zr - ZrAl_3$ их величина постепенно уменьшается. В непосредственной близости от границы с цирконием размер зерен зафиксировать сложно из-за малой их величины.

Во многих парах типа $Al - Me$ скорость диффузии алюминия намного выше по сравнению со вторым металлом. Так, например, при отжиге пары $Al - Ti$ часто полагают, что титан через слой $TiAl_3$ по направлению к алюминию не диффундирует и слой триалюминида титана формируется исключительно за счёт диффузии алюминия. Данное предположение было оспорено авторами работы [179], в которой было показано, что скорость диффузии титана в слое $TiAl_3$, хотя и существенно меньше (примерно в 20 раз) по сравнению с алюминием, однако является измеримой и вносит свой вклад в суммарную скорость роста слоя интерметаллида.

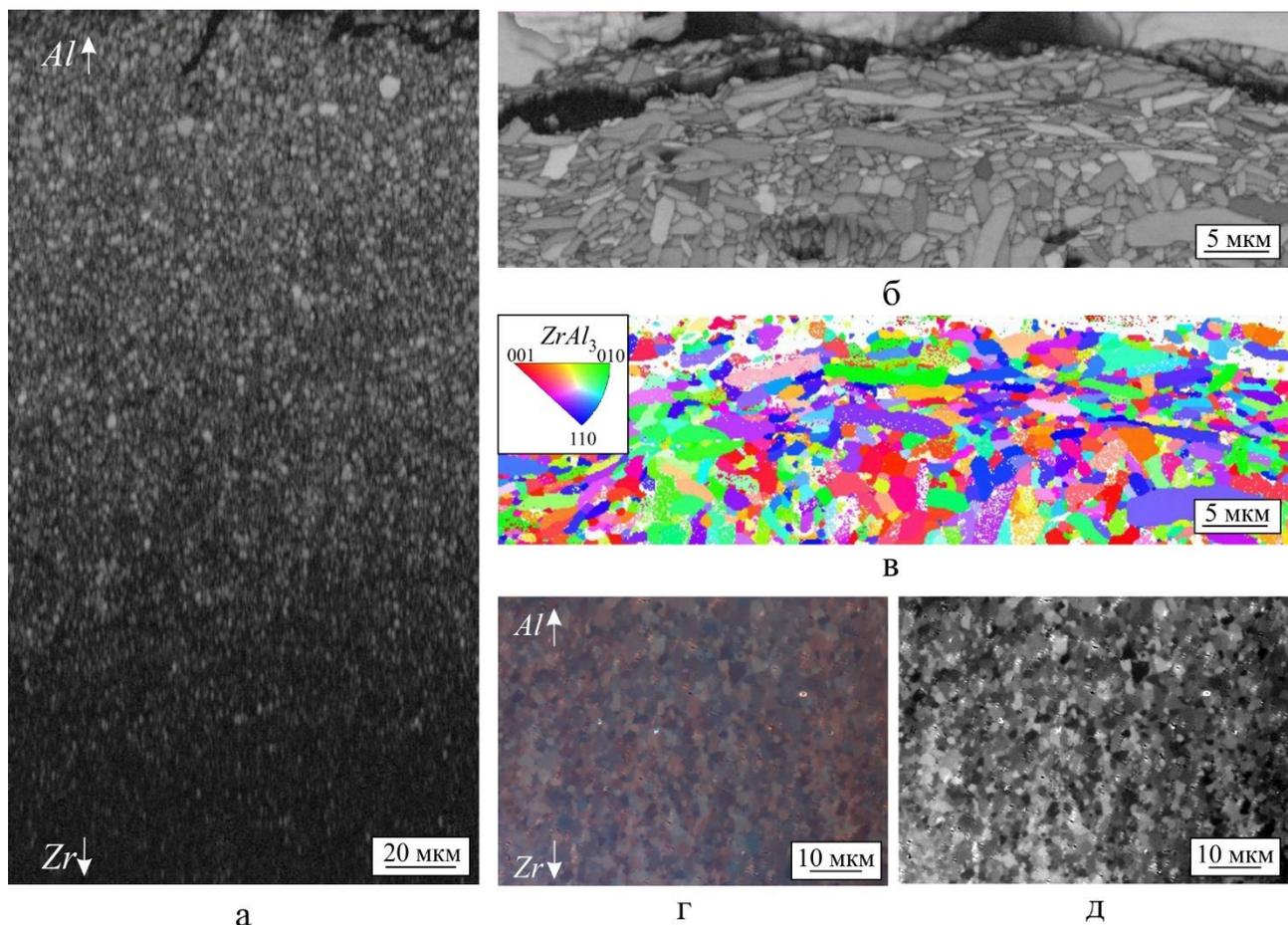


Рисунок 3.13 – Результаты исследования текстуры диффузионного слоя $ZrAl_3$ методом дифракции обратно рассеянных электронов. а – карта контраста линий Кикучи, иллюстрирующая особенности зеренной структуры; б – карта контраста линий Кикучи области, расположенной вблизи границы $Al - ZrAl_3$; в – карта кристаллографических ориентировок интерметаллидного слоя вблизи границы $Al - ZrAl_3$; г – микроструктура интерметаллида $ZrAl_3$ в центре слоя, зафиксированная в режиме ДИК-микроскопии; д – тот же участок, что и на изображении (г), но с измененным контрастом

В паре $Al - Zr$ наблюдается подобная закономерность – рост интерметаллидного слоя обеспечивается преимущественно за счёт диффузии алюминия через слой триалюминида циркония, при этом цирконий диффундирует значительно медленнее. Следует отметить, что размер зерна триалюминида циркония существенно меньше вблизи границ $ZrAl_3 - Zr$. По мере приближения к границе $ZrAl_3 - Al$ размер зерна сначала возрастает и достигает максимального значения, а затем снова уменьшается. Объяснить такой характер

структурообразования можно тем, что зарождение зёрен происходит вблизи границ металл - интерметаллид. Зёрна, расположенные на удалении от границ, являются более «старыми» и успевают вырасти в процессе собирательной рекристаллизации.

При анализе кристаллографических ориентировок было отмечено, что прослойка, формирующаяся вблизи границы $ZrAl_3$ - Al , обладает текстурой, для которой характерна ориентация направления $[001]$ вдоль направления роста слоя (рисунок 3.14 а). В оставшейся части слоя преобладает текстура $\langle 100 \rangle$ (рисунок 3.14 б). Следует отметить, что, в отличие от триалюминида титана, текстура в слое триалюминида циркония является выраженной не столь ярко.

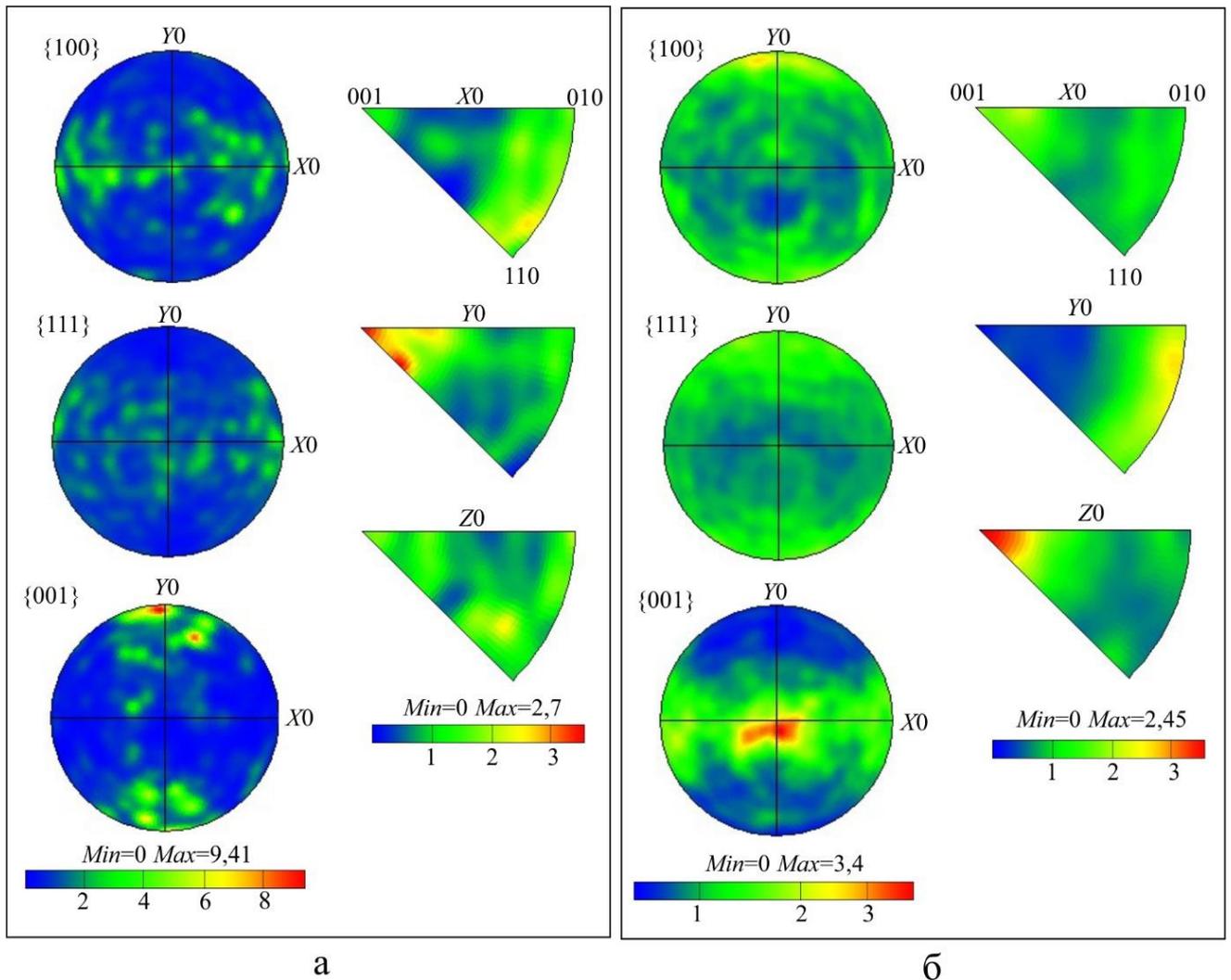


Рисунок 3.14 – Полусные и обратные полусные фигуры, иллюстрирующие волокнистую текстуру. а – с направлением $[001]$ вблизи границы $ZrAl_3$ - Al ;
б – с направлением $\langle 100 \rangle$ вблизи границы $ZrAl_3$ - Zr

Дж. Маас с соавторами зафиксировали только одно направление текстуры интерметаллидного слоя $ZrAl_3$ – $\langle 100 \rangle$ [38], но не нашли возможным связать его с процессами диффузии, поскольку не обнаружили данную текстуру на границе $Zr - ZrAl_3$, на которой происходит образование фазы $ZrAl_3$ [38, 154]. Формирование текстуры $\langle 100 \rangle$ авторы связали с процессами рекристаллизации материала. В данной диссертационной работе в связи со сложностью идентификации кристаллических ориентировок в мелкозернистой структуре методом дифракции обратно-рассеянных электронов на границе $Zr - ZrAl_3$ наличия текстуры также обнаружено не было. Однако с нашей точки зрения оба типа текстуры (в направлениях $[001]$ и $\langle 100 \rangle$) могли быть сформированы в процессе диффузионного роста слоя, но на разных его этапах.

Можно предположить, что на начальном этапе реакции фронт диффузионного роста движется в сторону пластины алюминия. Этому могут способствовать несколько факторов. Во-первых, температура процесса близка к температуре плавления алюминия. В связи с этим подвижность атомов в его решётке выше, что может приводить к более интенсивной диффузии атомов циркония в решётке алюминия по сравнению с перемещением атомов алюминия в решётке более тугоплавкого циркония. Во-вторых, известно, что на начальном этапе развития диффузионных процессов первым насыщается твердый раствор $Al(Zr)$. Сходство ГЦК-структуры алюминия со структурой типа $D0_{23}$ способствует образованию фазы $ZrAl_3$. При достижении критической толщины интерметаллидного слоя рост фазы $ZrAl_3$ начинает контролироваться процессами объемной диффузии. В связи с тем, что атомы алюминия диффундируют через слой $ZrAl_3$ быстрее по сравнению с атомами циркония, образование соединения $ZrAl_3$ происходит за счет насыщения раствора $Zr(Al)$. В данных условиях формируется другой тип текстуры, что может объяснить результаты экспериментальных исследований.

Из результатов исследований структуры образцов $Al - Ti$ и $Al - Zr$ следует, что преимущественная ориентировка зерен в интерметаллидном слое с типом кристаллических решеток исходных материалов не связана. Как титан, так и цирконий обладают гексагональной кристаллической структурой типа $P6_3/mmc$, при этом интерметаллидные слои $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ характеризуются разными

направлениями текстуры. Подробное описание формирования структур на основании геометрического анализа атомного строения интерметаллидов, а также возможные механизмы диффузии описаны в разделе 5 на примере соединения $TiAl_3$.

3.3.3 Параметры кристаллической структуры интерметаллида $ZrAl_3$ в различных участках слоя

На основании анализа элементного состава образцов, отожжённых в течение 25 и 100 часов при 570, 590, 610 и 630 °С, можно сделать вывод об отсутствии в интерметаллидных слоях областей с элементным составом, не соответствующим соединению $ZrAl_3$. Данные рентгенофазового анализа, выполненного с использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения, подтверждают результаты микрорентгеноспектрального анализа. Дифрактограмма, представленная на рисунке 3.12, свидетельствует о том, что в слое интерметаллида, сформированного в процессе 100-часового отжига при 630 °С, образуется лишь одна фаза – триалюминид циркония $ZrAl_3$ со структурой типа $D0_{23}$. Таким образом, выводы работ [153, 155] о многофазном состоянии интерметаллидного слоя, возникающего при отжиге заготовок $Zr - Al$, результатами данного исследования не подтверждаются.

Исследования, проведенные с использованием синхротронного излучения, позволили оценить параметры кристаллической структуры триалюминида циркония в различных участках слоя (таблица 3.3). В общей сложности было зафиксировано шесть дифракционных картин, области съемки которых схематично представлены на рисунке 3.15 а. Положения дифракционных максимумов, уточненных путем полнопрофильного анализа, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.3. Параметры решетки фазы $ZrAl_3$ в различных областях интерметаллидного слоя

Параметры	Номер участка на рисунке 3.15					
	1	2	3	4	5	6
$a, \text{Å}$	4,0083	4,0093	4,0088	4,0085	4,0080	4,0066
$c, \text{Å}$	17,2960	17,2933	17,2930	17,2926	17,2947	17,2960

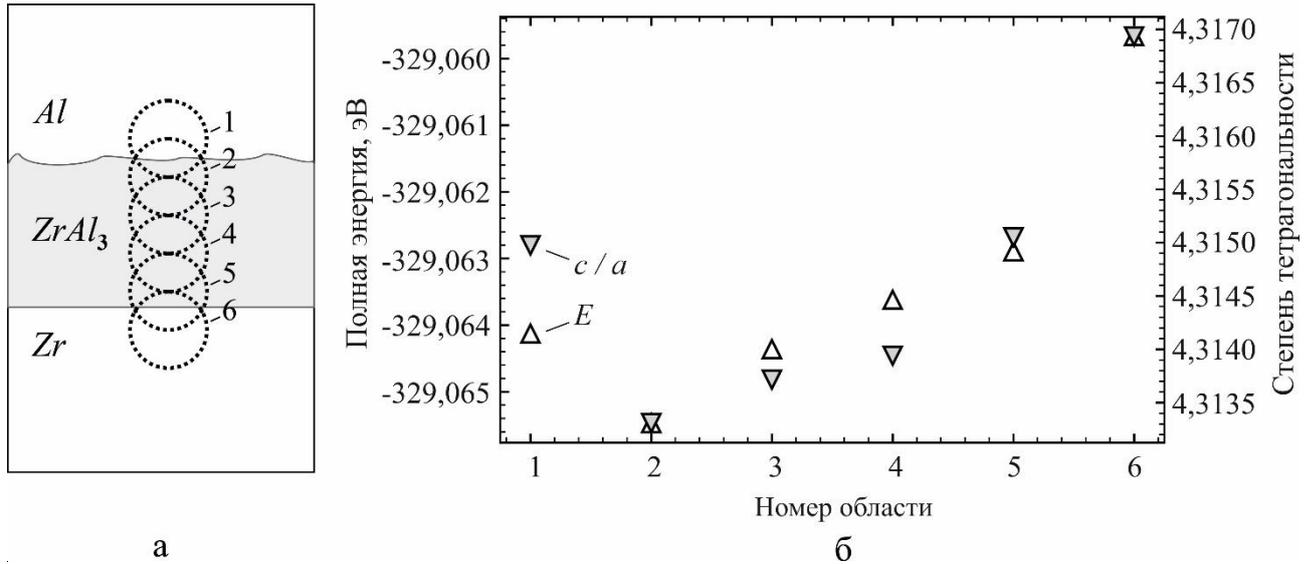


Рисунок 3.15 – Дифракционные исследования промежуточного слоя в биметалле *Al - Zr*. а – схема регистрации дифракционных картин (шаг между измерениями составляет 0,1 мм); б – значения полной энергии (E) и степени тетрагональности кристаллической решетки триалюминида циркония (c/a) в различных зонах промежуточного слоя. 1-6 – номера анализируемых зон

Таблица 3.4 – Результаты уточнения позиций некоторых дифракционных максимумов $ZrAl_3$

Номер области	hkl								
	114	008	107	200	204	211	109 0010	118	213
	2 θ , градусы								
1	2,9000	3,1800	3,2765	3,4298	3,7806	3,8569	3,9661	4,0012	4,0183
2	2,9003	3,1806	3,2695	3,4303	3,7813	3,8561	3,9686	4,0006	4,0169
3	2,9005	3,1808	3,2694	3,4308	3,7817	3,8565	3,9690	4,0009	4,0175
4	2,9007	3,1808	3,2696	3,4310	3,7819	3,8568	3,9691	4,0010	4,0177
5	2,9007	3,1807	3,2695	3,4311	3,7820	3,8569	3,9692	4,0011	4,0180
6	2,9010	3,1812	3,2709	3,4315	3,7818	3,8578	3,9682	4,0029	4,0179

Математический критерий качества аппроксимации оценивали с применением R -фактора в соответствии с формулой:

$$R = \sum_i \frac{|I_3 - I_p|}{I_p}, \quad (3.3)$$

где I_3 – экспериментальные значения интенсивности,

I_p – значения, полученные расчетным путем.

Кривая, характеризующая разность значений экспериментальной и расчетной интенсивности, показана на рисунке 3.16 б. R -фактор составил 0,05.

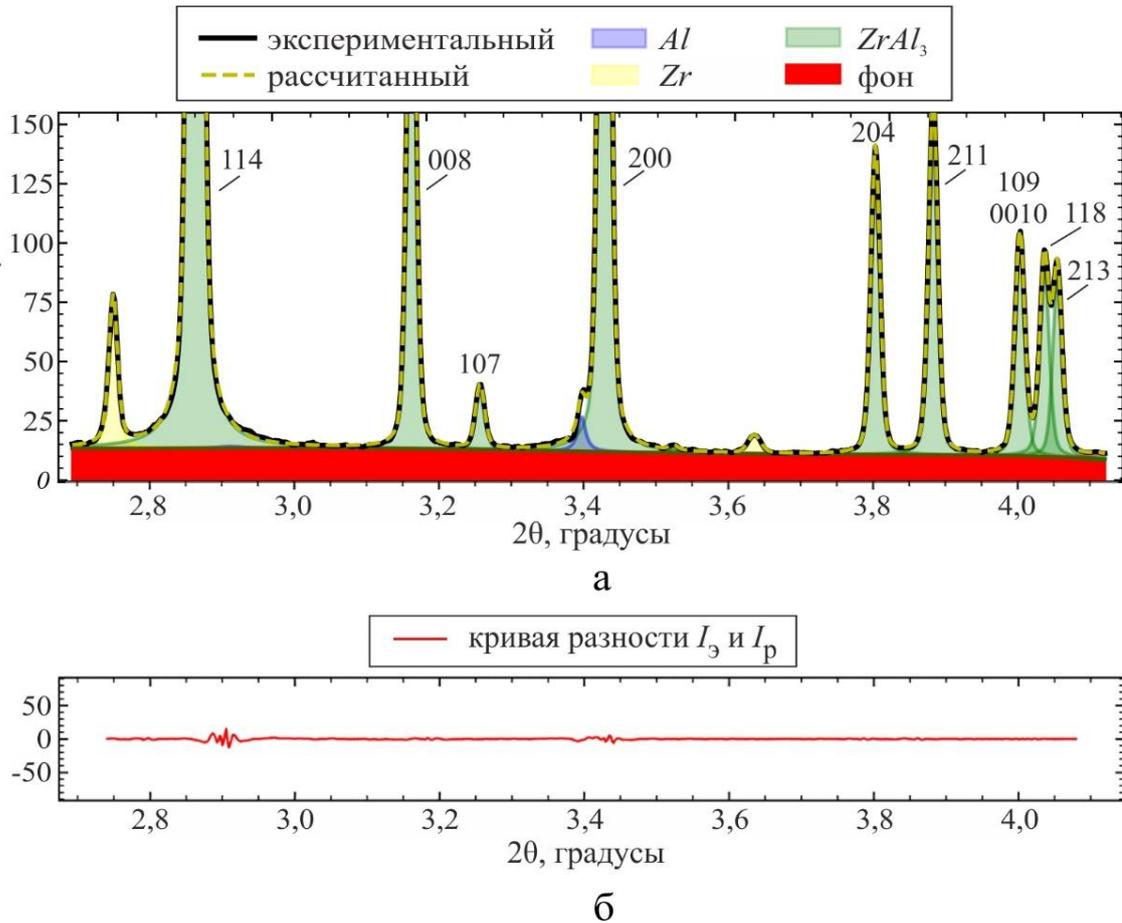


Рисунок 3.16 – Результаты рентгеноструктурных исследований соединения $Al - Zr$. а – фрагмент дифракционной картины, зафиксированной при изучении области 4 (на рисунке 3.15 а); б – кривая разности значений экспериментальной и расчётной интенсивности

Методом профильного анализа были определены параметры кристаллической ячейки $ZrAl_3$ в каждой из анализируемых областей. Полученные экспериментальным путем значения являлись исходными данными для проведения расчётов с использованием ТФП (теории функционала плотности). Расчёты, проведенные методом ТФП, позволили оценить полную энергию триалюминида циркония при $T = 0$ К для различных значений параметров решётки (рисунок 3.15 б). Согласно результатам моделирования, минимальное значение полной энергии характерно для интерметаллида, находящегося в области 2 (вблизи границы сопряжения фазы $ZrAl_3$ и алюминия, рисунок 3.15 а). Следует отметить,

что положение минимума полной энергии совпадает с положением минимума параметра c/a . Минимальное значение энергии свидетельствует о том, что триалюминид циркония с параметрами решетки, характерными для точки 2, является более стабильным по сравнению с интерметаллидом в других зонах анализируемого слоя. Увеличение потенциальной энергии фазы $ZrAl_3$ в зонах 1 и 3-6 указывает на искажения структуры, которые могут быть обусловлены присутствием дефектов кристаллического строения. Можно предположить, что интерметаллид, сформировавшийся в зоне 2 в начальный момент реакции, подвергался температурному воздействию существенно дольше, чем интерметаллид в зонах 1 и 3-6, что способствовало развитию релаксационных процессов за счёт роста зёрен и устранения дефектов кристаллической структуры.

Описанные особенности кристаллического строения соединения $ZrAl_3$ в дальнейшем помогут расширить представления о диффузионных процессах, развивающихся во время термической обработки слоистых заготовок с образованием однородных интерметаллидных прослоек.

3.4 Образование интерметаллидных слоев в металл-интерметаллидном композите системы $Al - Nb$

На рисунках 3.17 а-в представлены изображения поперечных сечений образцов биметалла $Al - Nb$ после отжига длительностью 100 часов при температуре 630 °С. Как было описано в подразделе 3.1, в зонах перемешивания, возникших в процессе сварки взрывом, формируются наноразмерные выделения стабильных и метастабильных фаз, в том числе микрообъемы, характеризующиеся аморфным строением. В процессе последующего отжига на границе сопряжения пластин формируется неоднородный по толщине диффузионный слой. Из представленных снимков следует, что форма интерметаллидного слоя определяется геометрическими особенностями межслойной границы, возникшей на этапе сварки взрывом. Так, наибольшая толщина интерметаллидного слоя характерна для участков, соответствующих более крупным зонам перемешивания. В остальных зонах межслойной границы толщина слоя триалюминида ниобия существенно меньше.

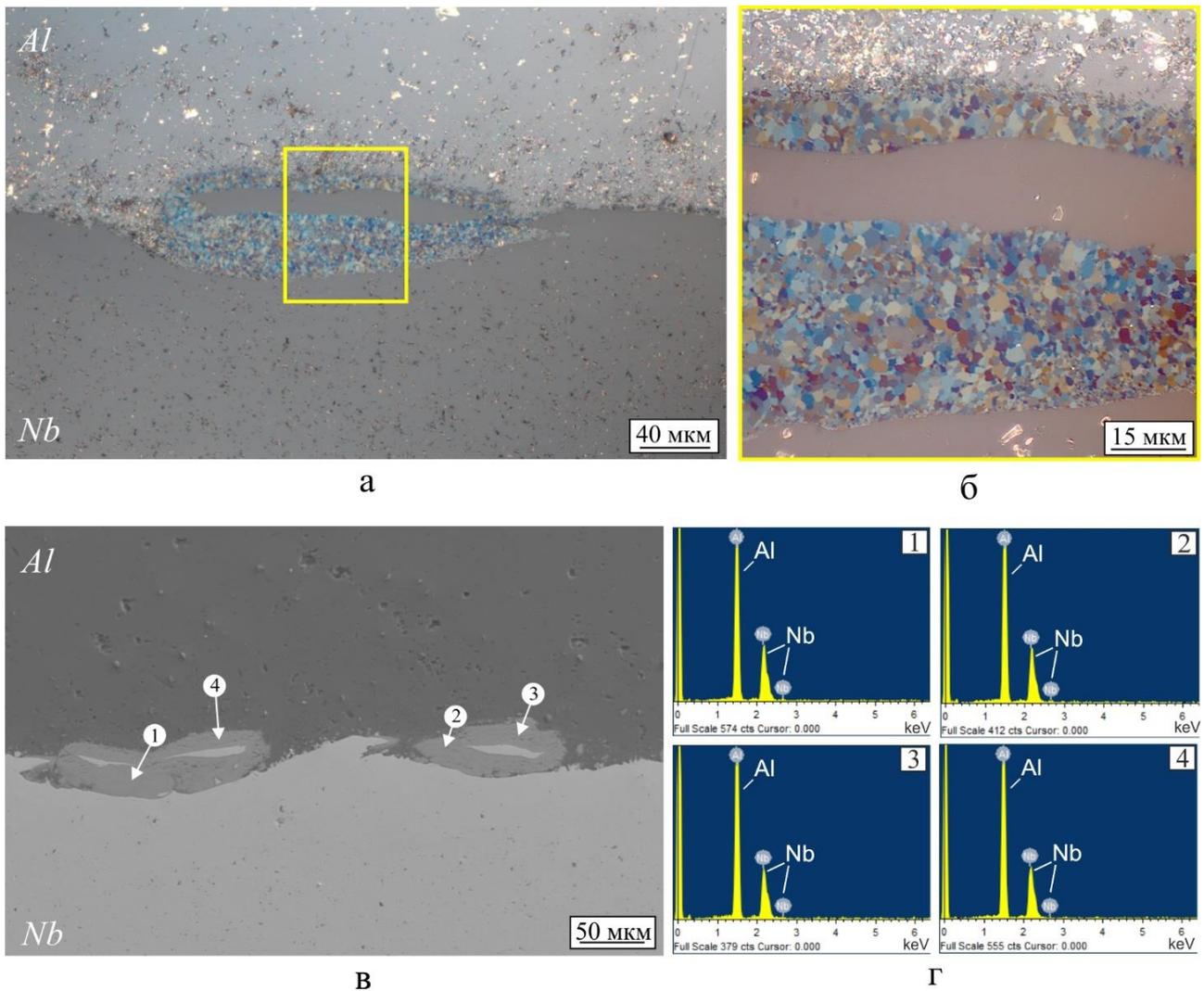


Рисунок 3.17 – Структура биметалла *Al - Nb* после 100-часового отжига при температуре 630 °С. а, б – световая микроскопия в режиме ДИК; в – РЭМ-изображение образца; г – распределение интенсивности спектральных линий *Nb* и *Al* в областях, обозначенных на рисунке (в), зафиксированное методом МРСА

Согласно МРСА, концентрация алюминия в областях, указанных на рисунке 3.17 в, составляет 75 ат. %. Таким образом, результаты проведенных исследований указывают на формирование на межслойной границе интерметаллида $NbAl_3$ с пространственной группой симметрии $I4/mmm$ и параметрами ячейки $a = 3,841 \text{ \AA}$, $c = 8,613 \text{ \AA}$. Данные РФА, полученные с использованием синхротронного излучения (см. типичную дифрактограмму на рисунке 3.18), подтверждают отсутствие других фаз.

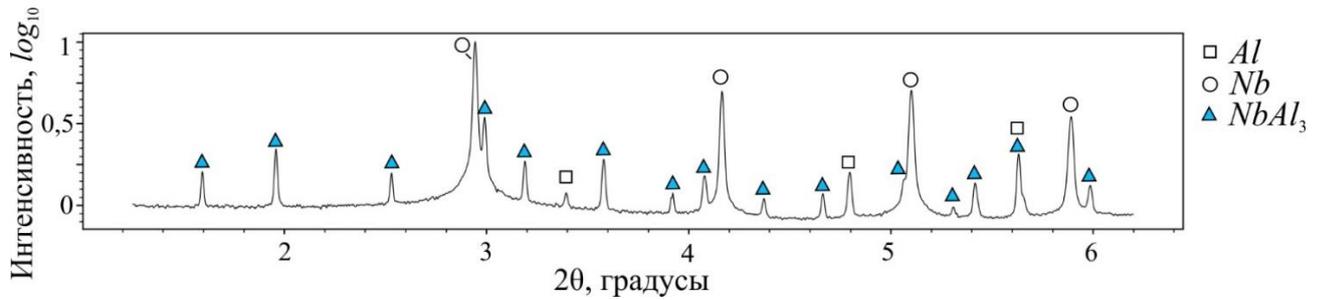


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма образца *Al - Nb*, отожженного в течение 100 часов при 630 °С (получено методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения)

Зёрненная структура интерметаллидов хорошо выявляется методом световой микроскопии в режиме дифференциально-интерференционного контраста (рисунок 3.17 а-б), а также с использованием методов растровой электронной микроскопии и ДОРЭ (рисунок 3.19).

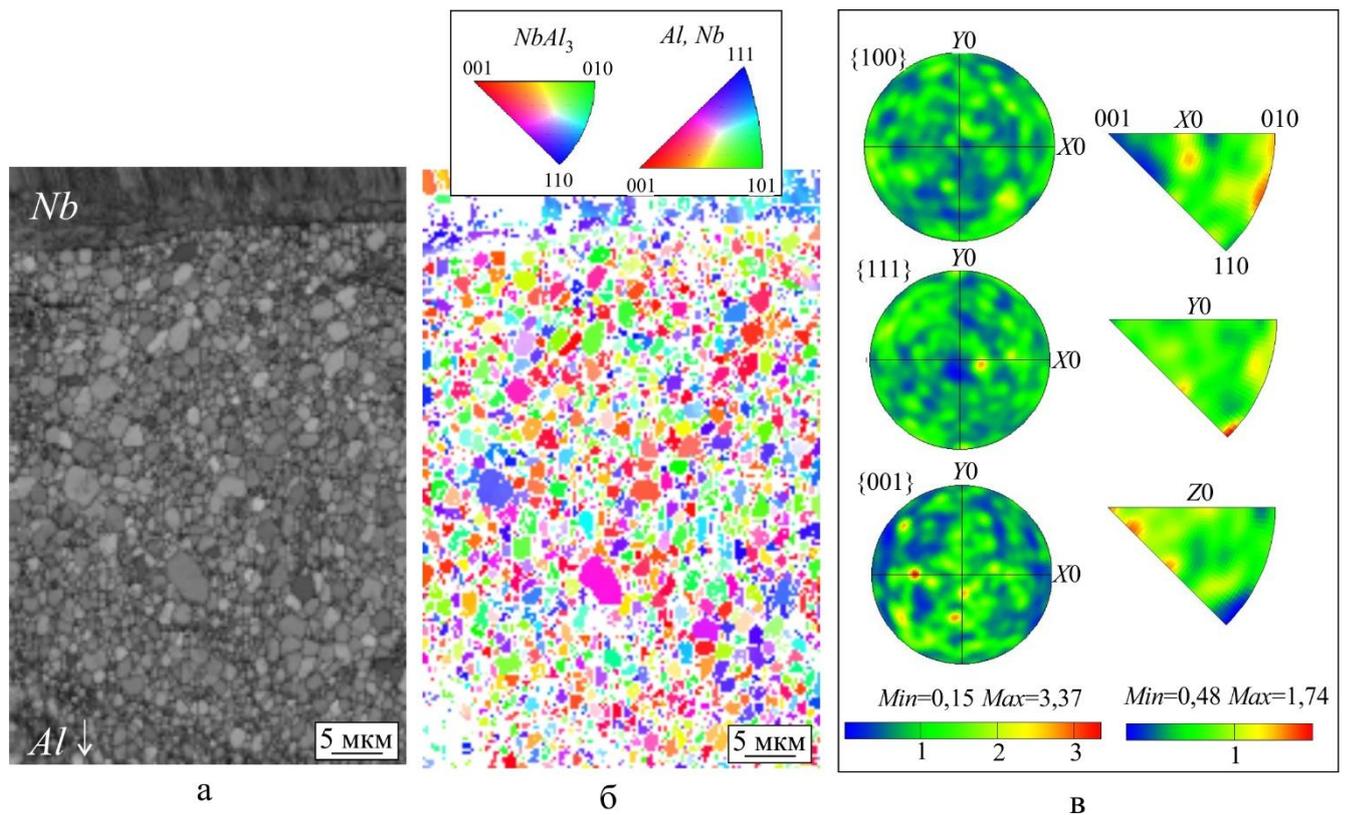


Рисунок 3.19 – Результаты исследования текстуры диффузионного слоя *NbAl₃* методом ДОРЭ. а – карта контраста линий Кикучи, иллюстрирующая особенности зеренной структуры; б – карта кристаллографических ориентировок интерметаллидного слоя; в – полюсные и обратные полюсные фигуры

При изучении полученных снимков было установлено, что во время продолжительной выдержки при 630 °С образуются участки триалюминид ниобия с равноосными зёрнами, средний размер которых составляет $1,25 \pm 0,1$ мкм. Из рисунков 3.19 б-в следует, что какой-либо преобладающей кристаллографической ориентировки зёрна не имеют. Связано это может быть с тем, что в процессе термической обработки слой $NbAl_3$ растёт очень медленно и триалюминид ниобия формируется преимущественно в зонах перемешивания материалов, в которых нет доминирующего направления диффузии. При этом не формируется так называемой текстуры роста, которая была характерна для образцов из биметаллов $Al - Ti$ и $Al - Zr$.

3.5 Образование интерметаллидных слоёв в металл-интерметаллидном композите системы $Al - Ta$

При прочих равных условиях рост интерметаллидного слоя на границе сопряжения пластин в биметалле $Al - Ta$ происходит существенно медленнее, чем при отжиге биметаллов $Al - Zr$ и $Al - Ti$. Из рисунка 3.19 а следует, что после 100 часов отжига при 630 °С слой триалюминид тантала достигает толщины ~ 10 мкм. При этом на участках с крупными зонами перемешивания толщина интерметаллидного слоя больше. На рисунке 3.20 б обозначены зоны проведения анализа элементного состава, результаты которого представлены в таблице 3.5. Согласно полученным данным, в процессе отжига на месте зон перемешивания возникают участки, примерный состав которых соответствует 75 ат. % Al и 25 ат. % Ta .

Области 9, 8, 10 на рисунке 3.20 б и подобные им находятся на значительном удалении от источников чистого тантала (пластины тантала и крупные «островки» чистого тантала, находящиеся в зонах перемешивания). В соответствии с результатами МРСА в данных участках в среднем содержится ~ 1 ат. % Ta . В связи с этим в процессе отжига в данных зонах формируется механическая смесь алюминидов тантала и практически чистого алюминия.

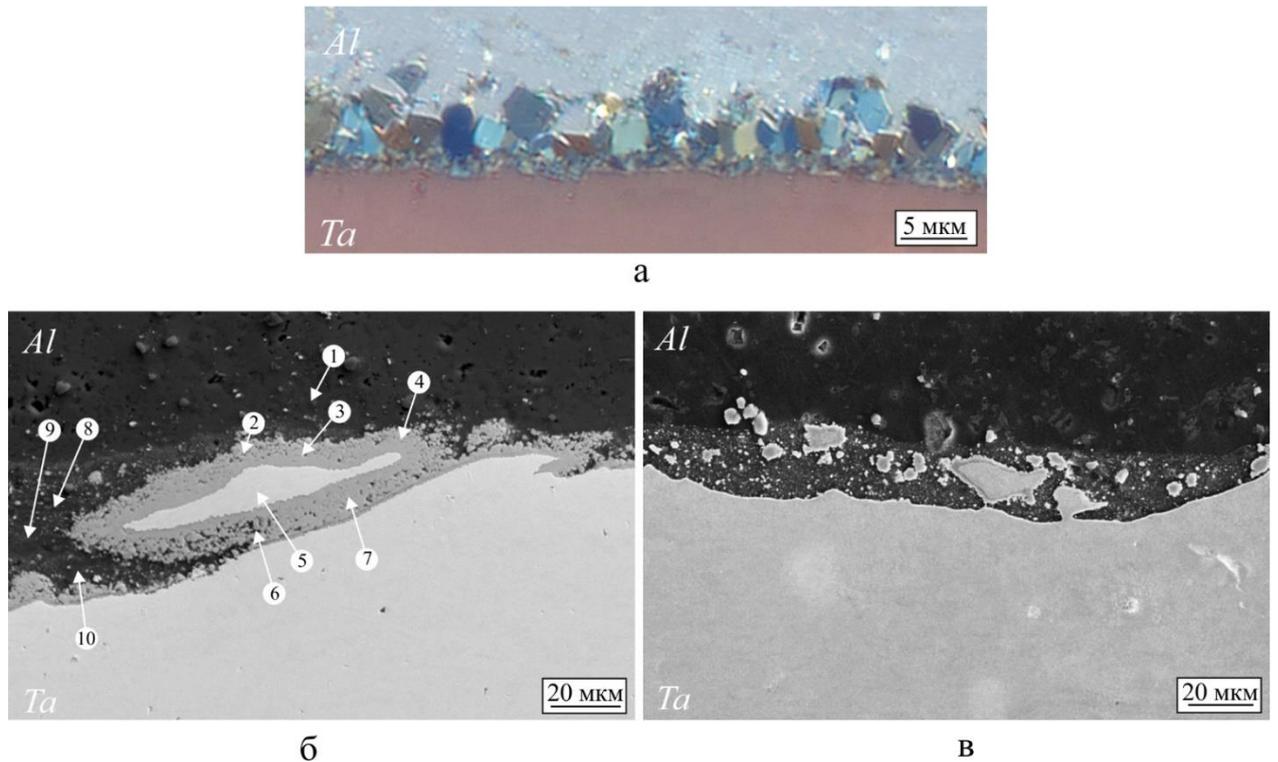


Рисунок 3.20 – Структура биметалла *Al - Ta* после 100-часового отжига при температуре 630 °С. а – световая микроскопия в режиме ДИК; б, в – РЭМ-изображение, на котором стрелками обозначены области для проведения МРСА

Таблица 3.5 – Результаты МРСА участков, обозначенных на рисунке 3.20 б

Номер участка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Al</i> , ат.%	100	75	74	72	0	75	74	99	99	99
<i>Ta</i> , ат.%	0	25	26	28	100	25	26	1	1	1

Анализ дифрактограмм, полученных с использованием синхротронного рентгеновского излучения (рисунок 3.21), показал, что в процессе продолжительного отжига на границе *Al - Ta* образуется только один тип интерметаллида – $TaAl_3$, соответствующий пространственной группе симметрии $I4/mmm$ ($a = 3,844 \text{ \AA}$ и $c = 8,547 \text{ \AA}$).

После продолжительного отжига на границе между алюминием и танталом зафиксирован слой интерметаллида $TaAl_3$, в котором можно выделить два характерных «подслоя», отличающихся как формой, так и размером зёрен (рисунки 3.20 а и 3.22 а, б). Со стороны алюминия формируется подслой, состоящий из крупных, вытянутых в направлении диффузии зёрен длиной 3,3 мкм и шириной 2 мкм. Со стороны тантала наблюдается подслой из равноосных зёрен со средним размером менее 0,5 мкм.

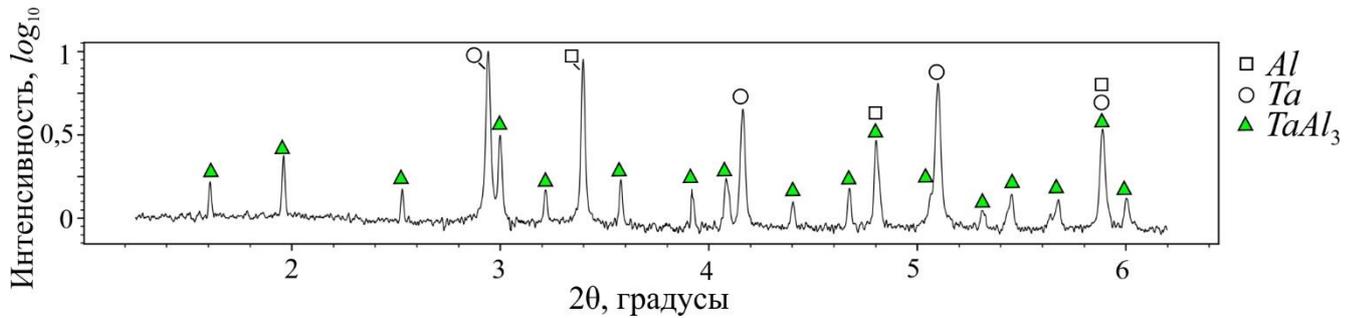


Рисунок 3.21 – Дифрактограмма образца Al - Ta, отожженного в течение 100 часов при 630 °С (получено методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения)

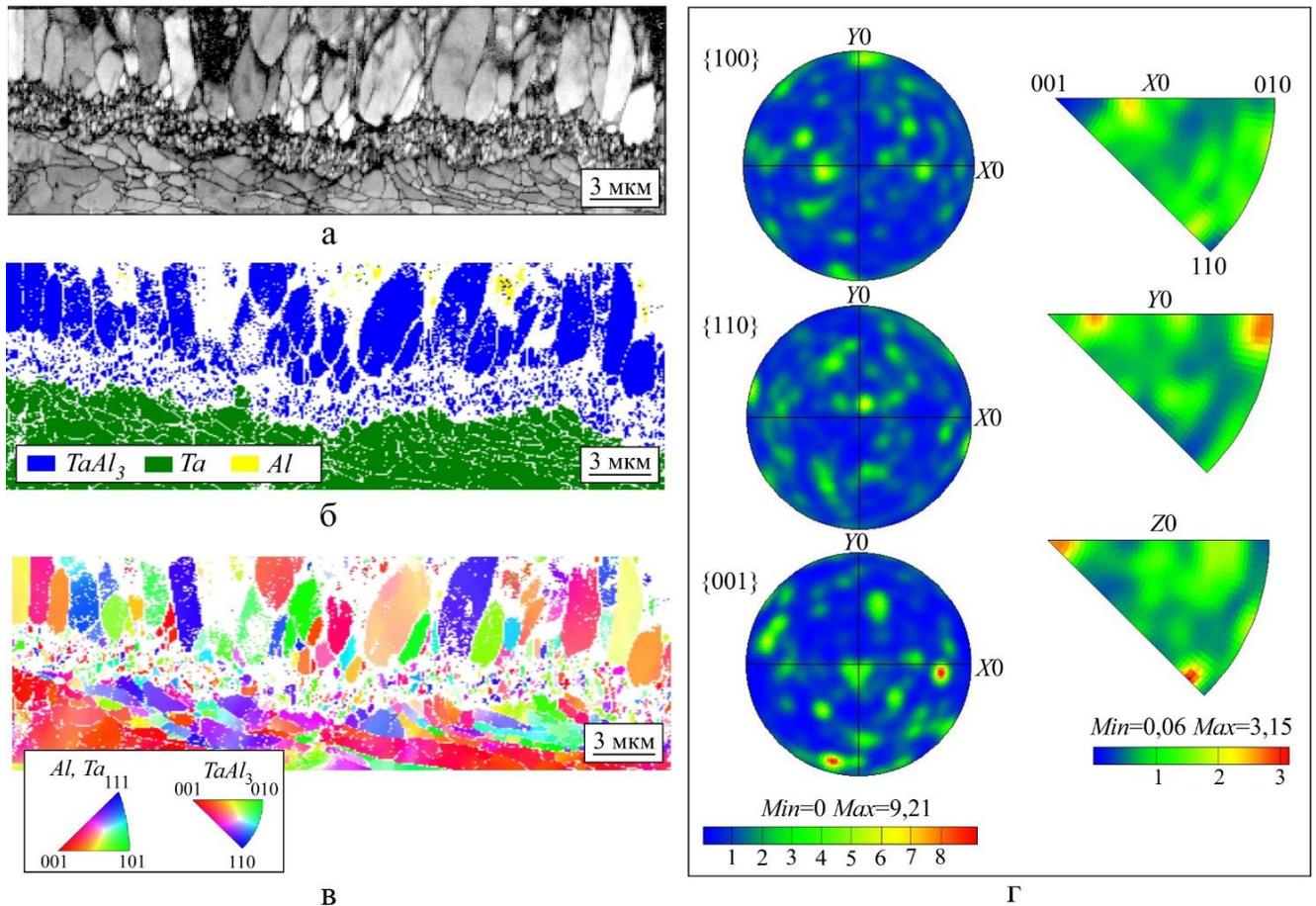


Рисунок 3.22 – Результаты исследования кристаллографической ориентировки диффузионного слоя TaAl₃ методом дифракции обратно рассеянных электронов. а – карта контраста линий Кикучи, иллюстрирующая особенности зеренной структуры; б – идентификация фаз на границе TaAl₃ - Ta; в – карта кристаллографических ориентировок; г – полюсные и обратные полюсные фигуры

Анализ кристаллографических ориентировок (рисунок 3.22 в, г) слоя TaAl₃ не показал наличия явной текстуры в какой-либо из его частей. В работе [38]

отмечалось, что после отжига в течение 261 часа при температуре 640 °С толщина слоя триалюминида тантала достигла всего 10 мкм. При этом сформированный слой характеризовался текстурой двух типов. Для одной из них совокупность направлений $\langle 110 \rangle$ ориентирована вдоль вектора потока элементов (перпендикулярно границе раздела пластин), для другого - вдоль этого вектора ориентированы направления $\langle 100 \rangle$. Следует отметить, что выводы, представленные в работе [38], не подтверждены какими-либо экспериментальными данными в табличной форме или в виде графиков, поэтому оценить корректность полученных результатов не представляется возможным.

3.6 Кинетика роста интерметаллидных слоев

Для выявления особенностей формирования интерметаллидов и оценки скорости диффузии в процессе отжига биметаллов была определена энергия активации роста интерметаллидных слоев $TiAl_3$ и $ZrAl_3$. В связи с тем, что интерметаллидный слой, формирующийся при отжиге образцов $Al - Nb$ и $Al - Ta$, имеет нерегулярный характер, оценить энергию активации его роста путем измерения толщины не представляется возможным.

При увеличении времени отжига толщина интерметаллидных слоев $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ постепенно возрастает. Количественно связь между этими параметрами для каждой из анализируемых в работе температур представлена на рисунке 3.23. Приведенные зависимости имеют параболический вид и могут быть описаны формулой (1.2). В идеальном случае начальная толщина слоя должна быть равна нулю. Следует, однако, учитывать, что на стадиях нагрева и охлаждения рост диффузионных слоев продолжается. В расчетах учитывали лишь время выдержки материала при анализируемой температуре.

Известно, что на начальном этапе скорость роста диффузионных слоев контролируется химической реакцией и остается постоянной величиной. При этом зависимость толщины слоя от времени термической обработки является линейной. При достижении критической толщины слоя $h_{кр}$ наступает второй этап, на котором скорость роста прослойки контролируется миграцией атомов через интерметаллидный слой. В этом случае толщина слоя связана со временем

термической обработки степенной зависимостью. При этом показатель степени n определяет доминирующий механизм роста интерметаллидного слоя. При $n = 1$ процесс контролируется скоростью химической реакции. Значениям $n = 0,5 \dots 1$ соответствует механизм роста, который определяется комбинацией химической реакции и диффузии элементов. При $n = 0,5$ рост интерметаллида определяется процессом объемной диффузии. Следует отметить, что значение $n = 0,5$ может соответствовать также и процессу, который контролируется сочетанием объемной и зернограничной диффузии, однако при этом размер зерна в процессе роста слоя должен оставаться неизменным. В случаях, соответствующих значению $n < 0,5$, механизм роста определяется сочетанием процессов объемной и зернограничной диффузии при увеличении размера зерна.

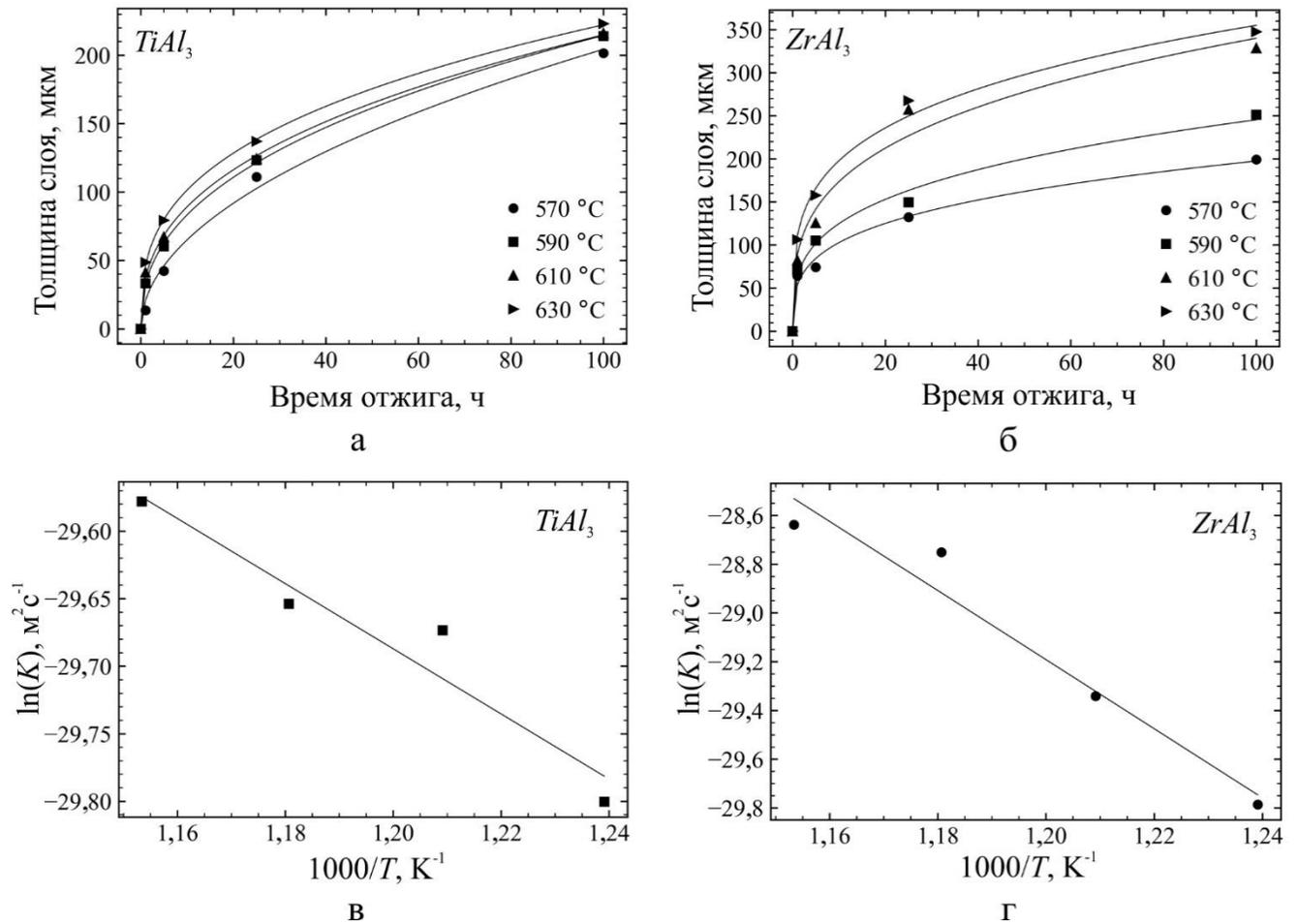


Рисунок 3.23 – Зависимость толщины интерметаллидных слоев от длительности термической обработки сварных соединений $Al - Ti$ (а) и $Al - Zr$ (б), а также зависимость константы скорости роста интерметаллидных слоев от температуры отжига в координатах « $\ln(K) - 1000/T$ » для образцов $Al - Ti$ (в) и $Al - Zr$ (г)

Для определения коэффициента n формула (1.4) была преобразована к логарифмическому виду:

$$\ln h = \ln k + n \ln (t - t_0). \quad (3.4)$$

По причине высокой скорости зарождения фаз $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ в процессе отжига инкубационный период t_0 принимался равным нулю. Значения коэффициентов n , представленные в таблице 3.6, определялись методом линейной регрессии.

Таблица 3.6 – Константы скорости реакции при отжиге сварных соединений $Al - Ti$ и $Al - Zr$

Температура отжига, °C	$TiAl_3$		$ZrAl_3$	
	n	$K, \text{ м}^2/\text{с}$	n	$K, \text{ м}^2/\text{с}$
570	0,59	$1,14 \times 10^{-13}$	0,25	$1,16 \times 10^{-13}$
590	0,41	$1,29 \times 10^{-13}$	0,27	$1,81 \times 10^{-13}$
610	0,36	$1,32 \times 10^{-13}$	0,32	$3,26 \times 10^{-13}$
630	0,33	$1,43 \times 10^{-13}$	0,27	$3,65 \times 10^{-13}$

Для образцов системы $Al - Ti$ значения n находятся в диапазоне от 0,33 до 0,59. При этом более высокие значения n соответствуют низким температурам. Данный факт, возможно, обусловлен тем, что этап, контролируемый химической реакцией при низких температурах, является более продолжительным и, соответственно, средние значения n становятся больше (ближе к 1). Отмеченный вывод согласуется с результатами работ [150, 152].

Второй этап начинается при достижении некоторой критической толщины интерметаллидного слоя, когда скорость роста контролируется скоростью диффузии атомов через интерметаллидный слой, а не химической реакцией на границах слоев $Ti - TiAl_3$ и $Al - TiAl_3$.

Как известно, при развитии контролируемых диффузией процессов скорость роста диффузионного слоя обратно пропорциональна его толщине. Обусловлено это тем, что с увеличением толщины слоя величина диффузионного потока уменьшается, поскольку атомы вынуждены диффундировать на большие расстояния. В работе была принята упрощенная модель, в соответствии с которой процесс контролируется только диффузией атомов через интерметаллидный слой. В связи с этим дальнейшие расчеты были выполнены при фиксированном значении

$n = 0,5$. В таком случае влияние времени отжига на толщину слоя может быть описано зависимостью вида:

$$h^2 = K(t - t_0), \quad (3.5)$$

где K – константа скорости диффузионного роста, $\text{м}^2/\text{с}$.

С использованием линейного регрессионного анализа в соответствии с уравнением (3.5) были найдены константы скорости диффузионного роста K для каждой из исследуемых температур (таблица 3.6). Полученные при этом значения являются величинами того же порядка, что и в работах [37, 183, 268].

Зависимость константы скорости диффузионного роста от температуры выражается уравнением Аррениуса (уравнение 1.5), принимающей вид:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{RT}, \quad (3.6)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель,

Q – энергия активации роста, Дж/моль,

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль \times К),

T – абсолютная температура, К.

Значения K_0 и Q можно получить, анализируя зависимость $\ln(K)$ от обратной температуры $1000/T$, представленную на рисунке 3.23 в, г. Параметры скорости диффузионного роста слоя TiAl_3 K_0 и Q составляют $2,6 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $21,8 \pm 4,3 \text{ кДж/моль}$ соответственно (уравнение (3.6)). Значение энергии активации диффузионного роста слоя TiAl_3 согласуется с данными, полученными при выполнении ряда исследований (17,4 кДж/моль [150], 33,1 кДж/моль [174], 33,8 кДж/моль [184], 33,2 кДж/моль [140]). Однако в других работах, отмеченных в таблице 3.7, значения энергии активации были заметно выше.

Относительно низкая энергия активации, зафиксированная в данной работе, может быть обусловлена рядом причин. Во-первых, на энергию активации роста интерметаллидного слоя могут влиять чистота металлов, участвующих в диффузии и наличие в них легирующих элементов. Так, в работе Т. Симодзаки с соавторами [184] энергия активации на уровне 33,8 кДж/моль была получена при изучении пары алюминия (чистота 99,999 %) с титаном (чистота 99,99 %). Снижение чистоты титана до 99,5 % привело к росту энергии активации до 61,4 кДж/моль.

Таблица 3.7 – Сравнение параметров кинетики роста фазы $TiAl_3$, определенных в данной работе, с исследованиями других авторов

Диффузионная пара	Темп., °C	Время, ч	n	Q , кДж/моль	Источник
99,9 вес.% Ti - 99,9 вес.% Al	520-630	1-100	0,33 - 0,59 ($n=0,5$)	$21,8 \pm 4,3$	Данная работа
99,7 вес.% Ti - 99,99 вес.% Al	580-640	1-125	1	179,5	[37]
$TiAl$ - 99,9 вес.% Al	516-640	20-60	0,5	95	[37]
99,5 вес.% Ti - 99,5 вес.% Al	600-650	1-4	1	295,8	[140]
99,5 вес.% Ti - 99,5 вес.% Al	520-575	1-64	0,5	33,2	[140]
99,9 вес.% Ti - 99,6 вес.% Al	520-630	1-12,8	0,63-0,93	232,1	[150]
99,9 вес.% Ti - 99,6 вес.% Al	520-630	12,8-260	0,31-0,56	17,4	[150]
85,95 - 95,7 вес.% Ti - 9,99 вес.% Al	530-635	1-20	0,5	105,1	[183]
99 вес.% Ti - 99,9 вес.% Al	520-630	6-46	0,5	170,1	[268]
99,9 вес.% Ti - 99,99 вес.% Al	550-625	0-96	0,33-0,55	33,1	[174]
99,9 вес.% Ti - 99,99 вес.% Al	625-650	0-48	0,25-0,33	296,2	[174]
99,9 вес.% Ti - 99,99 вес.% Al	550-650	0-96	0,25-0,55	76,8	[174]
99,99 вес.% Ti - 99,99 вес.% Al	540-650	4-64	0,5	33,8	[184]
99,6 вес.% Ti - 99,5 вес.% Al	525-625	1/12-1	1	195,75	[263]
99,6 вес.% Ti - 99,5 вес.% Al	550-625	1-64	0,5	33,69	[263]

*показатели, рассчитанные на основании данных, приведенных в указанных источниках

Во-вторых, известно, что на начальных стадиях роста наличие оксидных пленок приводит к повышению энергии активации и существенному замедлению скорости роста интерметаллидов. Оксидные пленки, находящиеся на границах сопряжения материалов, увеличивают энергию активации роста, поскольку в этом случае процесс контролируется скоростью диффузии атомов алюминия и титана через оксидную пленку [184]. Коэффициент диффузии алюминия в Al_2O_3 очень мал. При этом титан через оксидную пленку такого типа диффундировать не может [117].

Низкие значения энергии активации, зафиксированные в данном исследовании, можно связать с тем, что биметаллические заготовки были получены методом высокоскоростного соударения, а значит для них характерно отсутствие оксидных пленок на межслойных границах. Кроме того, в сваренных взрывом заготовках наблюдаются зоны перемешивания, которые также способствуют зарождению и росту интерметаллидных слоев на начальном этапе отжига.

Коротко рассмотрим результаты анализа кинетики роста слоя триалюминида титана, представленные в работах других исследователей. Авторы работы [174] ссылались на зависимость энергии активации от температуры отжига. В серии экспериментов, проведенных при относительно низких температурах (550...625 °C), были получены значения n и Q равные 0,33...0,55 и 33,1 кДж/моль соответственно. В процессе отжига при 625...650 °C значения n и Q были равны соответственно 0,25...0,33 и 296,2 кДж/моль. Рост энергии активации авторы работы объяснили тем, что при низких температурах отжига доминирует механизм диффузии по границам зерен, который требует меньших затрат энергии, в то время как при повышенных температурах процесс роста контролируется диффузией через объём зёрен. Вместе с тем можно отметить, что при повышении температуры термической обработки показатель n уменьшается от максимального значения (0,55) до минимального (0,25). Однако, согласно имеющимся представлениям, значения n , близкие к 0,5, соответствуют объемной диффузии, а при значениях менее 0,5 проявляется совокупность механизмов объемной и зернограничной диффузии. Например, в работе [150] утверждается, что при $n = 0,25$ доминирующим механизмом является диффузия по границам зерен и с ростом температуры отжига его влияние увеличивается. Таким образом, для объяснений, представленных авторами [174], характерны некоторые противоречия.

Авторы ряда исследований, перечисленных в таблице 3.7, делают вывод о том, что рост фазы $TiAl_3$ контролируется процессом объемной диффузии, поскольку значение n равно 0,5. Однако, как отмечалось ранее, значение n может быть равным 0,5 также для роста, контролируемого объемным и зернограничным механизмами, когда размер зерна фазы $TiAl_3$ остается неизменным с течением

времени. При высокой температуре отжига и продолжительной выдержке значение n отклоняется от 0,5, поскольку размер зерен фазы $TiAl_3$ постепенно увеличивается, что наблюдалось в работах [150, 263]. Кроме того, из таблицы 3.7 следует, что значения энергии активации роста слоя в разных исследованиях существенно различаются даже в тех случаях, когда значение n было одинаковым (равным 0,5).

Таким образом, на основании анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что снижение величины n при повышении температуры отжига наблюдалось во всех выполненных ранее работах. Однако общепринятого объяснения этому факту не даётся.

В работе А. Пола и соавторов [138] отмечается, что на первых этапах отжига, когда размер зерен очень мал, рост интерметаллида может происходить в основном за счет потока диффундирующих атомов через их границы. Однако с увеличением времени и температуры отжига образовавшиеся на начальных этапах зерна укрупняются. Поэтому после определенного времени отжига, процесс диффузии может контролироваться движением атомов по кристаллической решетке.

Рассмотрим кинетику роста слоя триалюминида циркония. При температуре отжига 630 °С интерметаллид $ZrAl_3$ растет быстрее чем $TiAl_3$ (рисунок 3.23 а, б). После выдержки длительностью 25 часов толщина слоя составляет 250 мкм. При увеличении времени отжига до 100 часов анализируемая величина возрастает до 350 мкм. В таких же температурных условиях толщина слоя $TiAl_3$ после 100-часовой выдержки достигает всего 220 мкм.

С повышением температуры отжига коэффициент диффузии K для фазы $ZrAl_3$ возрастает от $1,16 \times 10^{-13}$ до $3,65 \times 10^{-13}$ м²/с. Энергия активации объемной диффузии для соединения $ZrAl_3$ составляет $128,1 \pm 20,3$ кДж/моль, параметр $K_0 - 1,0 \times 10^{-5}$ м²/с. Указанные данные вместе с результатами, полученными другими авторами, представлены в таблице 3.8.

Следует отметить, что при одинаковых условиях отжига сформированные в центре слоя зерна $ZrAl_3$ растут медленнее чем, зерна $TiAl_3$. Их размер составляет всего 1,5...3 мкм, тогда как зерна $TiAl_3$ достигают 9,5 мкм. Таким образом, вклад границ зерен в общий объём слоя $ZrAl_3$ больше, чем триалюминида титана. Можно

предположить, что диффузия по границам зерен в слое $ZrAl_3$ вносит большой вклад в рост данного интерметаллидного слоя. Отмеченный факт объясняет более низкие значения параметра n , полученные при исследовании триалюминида циркония по сравнению с триалюминидом титана.

Таблица 3.8 – Параметры кинетики роста фазы $ZrAl_3$ в сравнении с результатами других авторов

Диффузионная пара	Температура, °C	Время, ч	n	Q , кДж/моль	Источник
99,9 вес.% Zr – 99,9 вес.% Al	520-630	1-100	0,25 - 0,33	$128,1 \pm 20,3$	Данная работа
99,9 вес.% Zr – 99,99 вес.% Al	523-640	1-144	0,5	192	[154]
99,9 вес.% Zr – 99,9 вес.% Al	565-625	168	0,5	188	[155]
99,9 вес.% Zr – 99,99 вес.% Al	525-625	24, 240	0,5	173	[153]

Можно отметить, что значение энергии активации роста слоя $ZrAl_3$, полученное в данной работе, меньше значений, представленных авторами других исследований. В работах [153–155] диффузионные пары были подготовлены с использованием схожих методов – очисткой поверхностей пластин алюминия и циркония механическим полированием и химической обработкой, сжатием слоистых пакетов и последующим их отжигом. По сравнению со сваркой взрывом использованные в большинстве работ подходы не обеспечивают идеального контакта пластин на границе их сопряжения. Очищенные при динамическом взаимодействии заготовки соприкасаются ювенильными поверхностями. Зарождению интерметаллидов способствует также наличие в сваренных взрывом образцах зон перемешивания. Кроме того, известно, что коэффициент диффузии пропорционален произведению концентрации вакансий и средней частоты скачков вакансий. Очевидно, что дефектная структура, возникшая в процессе высокоскоростной деформации, также является фактором, ответственным за высокие значения скорости диффузии. Отмеченные факторы объясняют низкие показатели энергии активации, зафиксированные в данной работе, и высокие значения предэкспоненциального множителя.

Интегральный коэффициент взаимной диффузии $TiAl_3$ можно рассчитать по уравнению, представленному в работе А. Пола и соавторов [138], полученному на основе подхода К. Вагнера [269]:

$$\tilde{D}_{int}^{\beta} = \int_{N_B^{\beta_1}}^{N_B^{\beta_2}} \tilde{D} dN_B, \quad (3.7)$$

где β – анализируемая фаза (например, триалюминид титана),

N_B – диапазон гомогенности анализируемой фазы, равный $N_B = N_B^{\beta_2} - N_B^{\beta_1}$,

\tilde{D} – коэффициент взаимной диффузии.

$TiAl_3$ является единственной интерметаллидной фазой, образующейся в результате реакции между пластинами Al и Ti . Поскольку этот интерметаллид имеет узкую область гомогенности [270] и влияние других фаз на рост слоя $TiAl_3$ отсутствует, формулу (3.7) можно привести к следующему виду:

$$\tilde{D}_{int}^{TiAl_3} = \frac{(N_{Ti}^{TiAl_3} - N_{Ti}^-)(N_{Ti}^+ - N_{Ti}^{TiAl_3}) (\Delta x_{TiAl_3})^2}{N_{Ti}^+ - N_{Ti}^-} \frac{1}{2t}, \quad (3.8)$$

где $\tilde{D}_{int}^{TiAl_3}$ – интегральный коэффициент взаимной диффузии $TiAl_3$,

Δx_{TiAl_3} – толщина диффузионного слоя,

$N_{Ti}^{TiAl_3}$ – атомная доля Ti в соединении $TiAl_3$,

N_{Ti}^+ и N_{Ti}^- – атомная доля Ti на стороне Ti и Al соответственно.

Используя указанную формулу, были найдены интегральные коэффициенты диффузии для отжига при 570, 590, 610, 630 °С в течение 100 часов. Полученные результаты представлены в таблице 3.9.

Зависимость логарифма интегрального коэффициента взаимной диффузии от температуры и времени выдержки показана на рисунке 3.24. Из рисунка 3.24 а следует, что значения $\tilde{D}_{int}^{TiAl_3}$ с увеличением продолжительности отжига при температуре отжига 590...630 °С уменьшаются. Аналогичный тренд характерен и для коэффициента $\tilde{D}_{int}^{ZrAl_3}$. Повышенные показатели коэффициентов взаимной диффузии на начальных этапах отжига могут быть связаны с наличием на межслойных границах областей перемешивания, сформированных при сварке материалов взрывом, а также с высокой концентрацией дефектов в сваренных заготовках. Кроме того, можно ожидать, что в связи с увеличением размеров зёрен

в процессе роста слоя вклад зернограничного механизма диффузии в общий коэффициент диффузии будет снижаться.

Таблица 3.9 – Величина интегрального коэффициента взаимной диффузии \tilde{D}_{int}^{β} , рассчитанного для каждого режима отжига образцов $Al - Ti$ и $Al - Zr$

Режим отжига (Температура, °C – время, ч) и соответствующий $\tilde{D}_{int}^{TiAl_3}$, м ² /с							
570 - 1	$0,48 \times 10^{-14}$	590 - 1	$2,87 \times 10^{-14}$	610 - 1	$4,38 \times 10^{-14}$	630 - 1	$6,14 \times 10^{-14}$
570 - 5	$0,93 \times 10^{-14}$	590 - 5	$1,89 \times 10^{-14}$	610 - 5	$2,38 \times 10^{-14}$	630 - 5	$3,27 \times 10^{-14}$
570 - 25	$1,28 \times 10^{-14}$	590 - 25	$1,58 \times 10^{-14}$	610 - 25	$1,61 \times 10^{-14}$	630 - 25	$1,95 \times 10^{-14}$
570 - 100	$1,06 \times 10^{-14}$	590 - 100	$1,19 \times 10^{-14}$	610 - 100	$1,21 \times 10^{-14}$	630 - 100	$1,29 \times 10^{-14}$
Режим отжига (Температура - время) и соответствующий $\tilde{D}_{int}^{ZrAl_3}$, м ² /с							
570 - 1	$10,79 \times 10^{-14}$	590 - 1	$12,98 \times 10^{-14}$	610 - 1	$17,56 \times 10^{-14}$	630 - 1	$29,31 \times 10^{-14}$
570 - 5	$2,88 \times 10^{-14}$	590 - 5	$5,75 \times 10^{-14}$	610 - 5	$8,19 \times 10^{-14}$	630 - 5	$12,94 \times 10^{-14}$
570 - 25	$1,82 \times 10^{-14}$	590 - 25	$2,33 \times 10^{-14}$	610 - 25	$6,88 \times 10^{-14}$	630 - 25	$7,46 \times 10^{-14}$
570 - 100	$1,03 \times 10^{-14}$	590 - 100	$1,64 \times 10^{-14}$	610 - 100	$2,81 \times 10^{-14}$	630 - 100	$3,14 \times 10^{-14}$

Для интегрального коэффициента взаимной диффузии зависимость Аррениуса можно записать в виде [138]:

$$\tilde{D}_{int} = \tilde{D}_{int}^0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right). \quad (3.9)$$

Значения Q_D и \tilde{D}_{int}^0 рассчитывались как для различной длительности выдержки (1, 5, 25 и 100 часов), так и оценивались их усредненные значения (таблица 3.10).

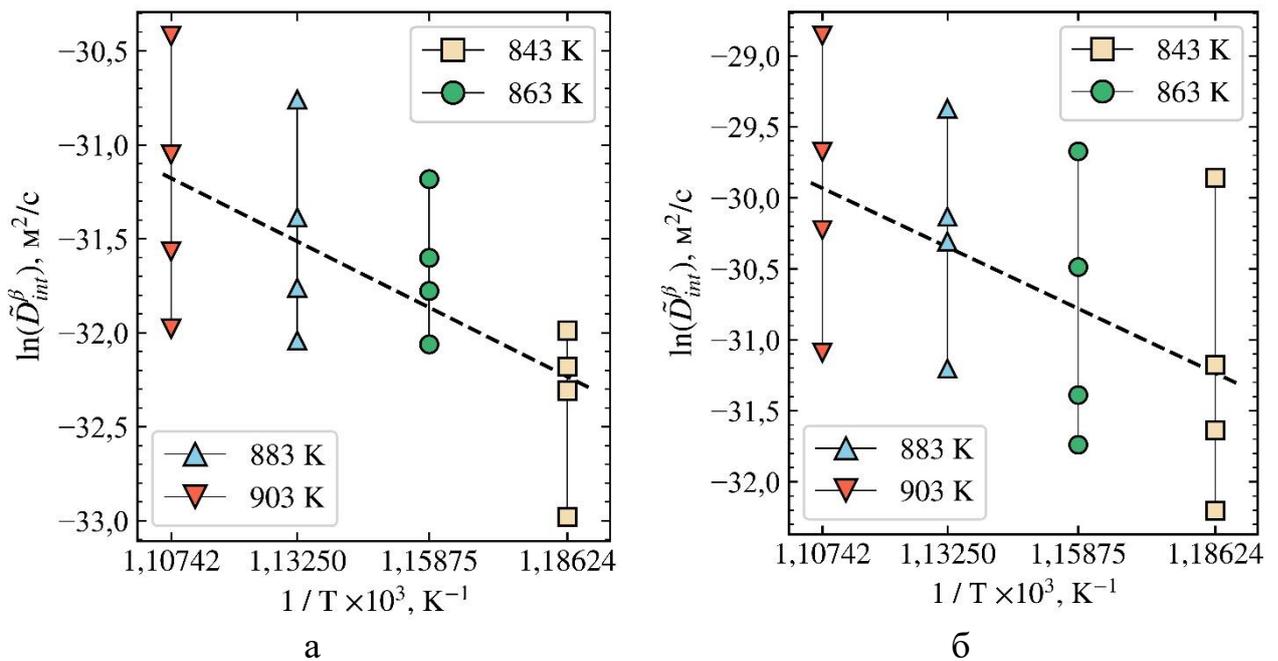


Рисунок 3.24 – Изменение коэффициента \tilde{D}_{int}^{β} в зависимости от температуры и времени выдержки диффузионных пар. а – $Al - Ti$; б – $Al - Zr$

Таблица 3.10 – Значения энергии активации Q_D при различной продолжительности выдержки

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	$TiAl_3$	$ZrAl_3$
		$Q_D, \text{кДж/моль}$	$Q_D, \text{кДж/моль}$
570-630	1-100	$111,3 \pm 35,5$	$137,2 \pm 59,7$
	1	$258,4 \pm 75,1$	$103,9 \pm 18,0$
	5	$126,6 \pm 21,6$	$154,0 \pm 13,6$
	25	$40,4 \pm 8,3$	$168,1 \pm 41,5$
	100	$19,7 \pm 4,0$	$122,9 \pm 19,2$

Из данных, представленных в таблице 3.10, следует, что с увеличением продолжительности отжига значения энергии активации уменьшаются. Результаты работ, выполненных другими авторами (см. таблицу 3.7 и работу [263]), свидетельствуют о том, что для соединения $TiAl_3$ энергия активации на начальных этапах диффузионного роста (когда $n = 1$) выше, чем для второго этапа (когда $n = 0,5$). Такой же результат был получен в данной диссертационной работе. Значения Q_D для соединения $TiAl_3$ уменьшаются от $258,4 \pm 75,1$ кДж/моль после 1 часа отжига до $19,7 \pm 4,0$ кДж/моль после 100 часов. Показатели Q_D для соединения $ZrAl_3$ подобной зависимости от продолжительности отжига не подчиняются и находятся примерно на одном уровне.

Для лучшего понимания вклада различных элементов в процесс роста интерметаллидного слоя имеет смысл оценить величину собственных коэффициентов диффузии Al и Ti в триалюминиде титана. Как правило, такую задачу решают на основании метода Больцмана-Матано и уравнений Даркена, для которых важно знать положение плоскости Киркендалла. В работе [138] было показано, что примерное положение плоскости Киркендалла можно определить на основании анализа положения каких-либо неоднородностей, например пор. В данной диссертационной работе для оценки коэффициентов самодиффузии за плоскость Киркендалла принималась граница раздела двух субслоев, характерных для триалюминида титана, которые отличаются своей текстурой, а также хорошо различимы с использованием металлографического анализа.

Соотношение коэффициентов диффузии атомов алюминия и титана рассчитывали с использованием уравнения, предложенного А. Полом и соавторами [138]:

$$\frac{D_{Ti}^*}{D_{Al}^*} = \frac{N_{Ti}^+ \Phi - N_{Ti}^- \Psi}{-N_{Al}^+ \Phi + N_{Al}^- \Psi}, \quad (3.10)$$

где D_{Ti}^* и D_{Al}^* – коэффициенты диффузии атомов Al и Ti ,

N_{Ti}^+ и N_{Ti}^- – атомные доли Ti на стороне Ti и Al соответственно,

N_{Al}^+ и N_{Al}^- – атомные доли Al на стороне Ti и Al соответственно.

Если в зоне контакта диффузионной пары образуется только одно химическое соединение, то $\Phi = \frac{N_{Ti}^{TiAl_3} - N_{Ti}^-}{v_m^{TiAl_3}} \Delta x_{\beta_1}$ и $\Psi = \frac{N_{Ti}^+ - N_{Ti}^{TiAl_3}}{v_m^{TiAl_3}} \Delta x_{\beta_2}$,

$v_m^{TiAl_3}$ – молярный объем $TiAl_3$,

Δx_{β_1} и Δx_{β_2} – расстояния до плоскости Киркендалла от пластин Al и Ti соответственно.

Зная отношение коэффициентов диффузии атомов Al и Ti в $TiAl_3$, а также значение интегрального коэффициента взаимной диффузии и энергию Гиббса, можно определить значения коэффициентов диффузии каждого отдельного компонента по следующей формуле:

$$\tilde{D}_{int}^{TiAl_3} = -(N_{Al}^{TiAl_3} D_{Ti}^* + N_{Ti}^{TiAl_3} D_{Al}^*) \frac{\Delta f g_{TiAl_3}}{RT}, \quad (3.11)$$

где $N_{Al}^{TiAl_3}$ и $N_{Ti}^{TiAl_3}$ атомная доля Al и Ti в $TiAl_3$ соответственно;

$\Delta f g_{TiAl_3}$ – свободная энергия Гиббса при формировании фазы.

Значения свободной энергии Гиббса при формировании интерметаллида $TiAl_3$ были взяты из работы [271]. Параметры D_{Al}^* и D_{Ti}^* для нескольких режимов отжига занесены в таблицу 3.11. Из полученных данных следует, что при 630 °С алюминий диффундирует быстрее титана в 15 раз и в 26 раз при 570 °С. Коэффициенты диффузии близки к значениям, рассчитанным тем же методом авторами работы [179]. В то же время в данной диссертационной работе оценка коэффициентов самодиффузии проведена в более широком диапазоне значений температуры и времени выдержки, чем в работе [179].

Таблица 3.11 – Коэффициенты диффузии атомов алюминия и титана в триалюминиде титана

T, °C	t, ч	$\frac{D_{Al}^*}{D_{Ti}^*}$	$D_{Al}^*, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{Ti}^*, \text{ м}^2/\text{с}$
570	5	4,0	$4,5 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^{-15}$
	25	15,0	$9,0 \times 10^{-15}$	$0,6 \times 10^{-15}$
	100	25,8	$8,0 \times 10^{-15}$	$0,3 \times 10^{-15}$
630	1	5,1	$35,5 \times 10^{-15}$	$7,0 \times 10^{-15}$
	5	5,5	$19,4 \times 10^{-15}$	$3,5 \times 10^{-15}$
	25	9,4	$13,6 \times 10^{-15}$	$1,4 \times 10^{-15}$
	100	14,6	$9,8 \times 10^{-15}$	$0,7 \times 10^{-15}$

Выводы по 3 разделу

1. В процессе сварки взрывом вблизи границ сопряжения динамически взаимодействующих пластин формируются зоны перемешивания, которые при последующем нагреве являются центрами зарождения стабильных соединений. Неоднородный характер распределения этих зон вдоль границ сопряжения пластин является причиной неравномерного роста диффузионных слоев в процессе нагрева биметаллических заготовок. Непостоянство толщины слоев выражено наиболее заметно при формировании триалюминидов ниобия и тантала, характеризующихся низкой скоростью роста.

2. При отжиге сваренного взрывом композита $Al - Ti$ возникают две модификации триалюминида титана – $TiAl_3$ (структурный тип DO_{22}) и сверхструктура на его основе (Ti_8Al_{24}). Согласно данным рентгенофазового анализа, объёмная доля соединения Ti_8Al_{24} возрастает по мере приближения к границе раздела Ti - интерметаллид. Сверхструктуру Ti_8Al_{24} можно рассматривать как одну из длиннопериодных структур в соединениях $Ti_{1+x}Al_{3-x}$, образующихся на границе титан - интерметаллид. Её образование может быть обусловлено недостатком алюминия, требуемого для построения стехиометрического триалюминида титана.

3. Методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ* зафиксированы момент зарождения и стадийность роста триалюминида титана при отжиге биметалла $Al - Ti$. Дифракционные максимумы триалюминида титана выявлены при температуре ~ 590 °C (уже через 16 минут после начала

нагрева). В процессе изотермической выдержки при 640 °С выделены три этапа роста интерметаллидного слоя. Первый этап длительностью ~ 100 минут характеризуется малой скоростью роста. Для второго этапа (длительностью ~ 60 минут) характерен быстрый рост дифракционных максимумов триалюминид титана. Третий этап наступает после достижения критической толщины слоя, когда скорость его роста контролируется диффузией атомов через промежуточный интерметаллидный слой.

4. В процессе отжига сваренного взрывом композита *Al - Zr* образуется только одна фаза – $ZrAl_3$ со структурой типа $D0_{23}$ и параметрами решетки a (4,008 Å) и c (17,293 Å). Результаты структурно-фазовых исследований отожжённого композита *Al - Zr* свидетельствуют о том, что значения периодов кристаллической решетки и полной энергии основного состояния соединения $ZrAl_3$ изменяются по толщине интерметаллидного слоя. Микрообъемы фазы $ZrAl_3$, возникшие на начальном этапе отжига и подвергнутые термическому воздействию в течение более длительного промежутка времени, характеризуются пониженной энергией, что может быть связано с развитием релаксационных процессов (ростом зёрен и аннигиляцией дефектов кристаллического строения).

5. Интерметаллиды, возникшие при отжиге заготовок *Al - Nb* и *Al - Ta*, идентифицированы как $NbAl_3$ и $TaAl_3$. Иных соединений в результате термической обработки данных биметаллов зафиксировано не было.

6. В слое интерметаллида $TiAl_3$ зафиксирована волокнистая текстура двух типов. Вблизи границы *Ti - TiAl₃* формируется текстура с направлением [001] интерметаллидной фазы, перпендикулярным границе сопряжения пластин алюминия и титана. Вблизи границы *Al - TiAl₃* возникает волокнистая текстура типа <100>. Формирование текстуры обоих типов может быть объяснено анизотропией процесса диффузии. Следует ожидать, что в триалюминиде титана атомы алюминия быстрее диффундируют в направлении [001], тогда как атомы титана – в направлениях <100>.

7. Для диффузионного слоя $ZrAl_3$ характерны два типа текстуры: в направлении [001] вблизи границы *Al - ZrAl₃* и в направлениях <100> в остальном

объеме интерметаллида. Оба типа текстуры могли образоваться в процессе роста интерметаллидной прослойки.

8. Сопоставление значений параметров активации роста диффузионных слоев с данными, полученными с использованием других методов формирования диффузионных пар $Al - Ti$, $Al - Zr$, свидетельствует о существенном влиянии особенностей строения взаимодействующих материалов на процессы образования алюминидов. Снижение энергии активации в сваренных взрывом заготовках обусловлено присутствием в их структуре зон перемешивания, а также мелкодисперсных (наноструктурированных) построений в сильнодеформированных поверхностных слоях динамически взаимодействующих заготовок.

9. При продолжительном отжиге биметаллических заготовок интегральный коэффициент взаимной диффузии равен $1,29 \times 10^{-14}$ м²/с для $TiAl_3$ и $3,14 \times 10^{-14}$ м²/с для $ZrAl_3$. Коэффициент самодиффузии атомов алюминия в $TiAl_3$ больше значения диффузии атомов титана в 26 раз (при отжиге 570 °С в течение 100 часов) и в 15 раз (при отжиге при 630 °С в течение 100 часов). Коэффициенты самодиффузии Al и Ti в триалюминиде титана равны $9,838 \times 10^{-15}$ м²/с и $0,674 \times 10^{-15}$ м²/с соответственно (при отжиге при 630 °С в течение 100 часов).

4 СВОЙСТА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ

4.1 Микромеханические свойства биметаллов до отжига

На рисунке 4.1 представлены значения твердости (H) и приведенного модуля упругости (E), зафиксированные методом инструментального индентирования. Измерения проводились на поперечных шлифах в направлении, перпендикулярном межслойной границе. За точку отсчёта (нуль по оси X) была принята предполагаемая граница раздела пластин. Нагрузка на индентор составляла 0,009 Н, расстояние между отпечатками – 20 мкм.

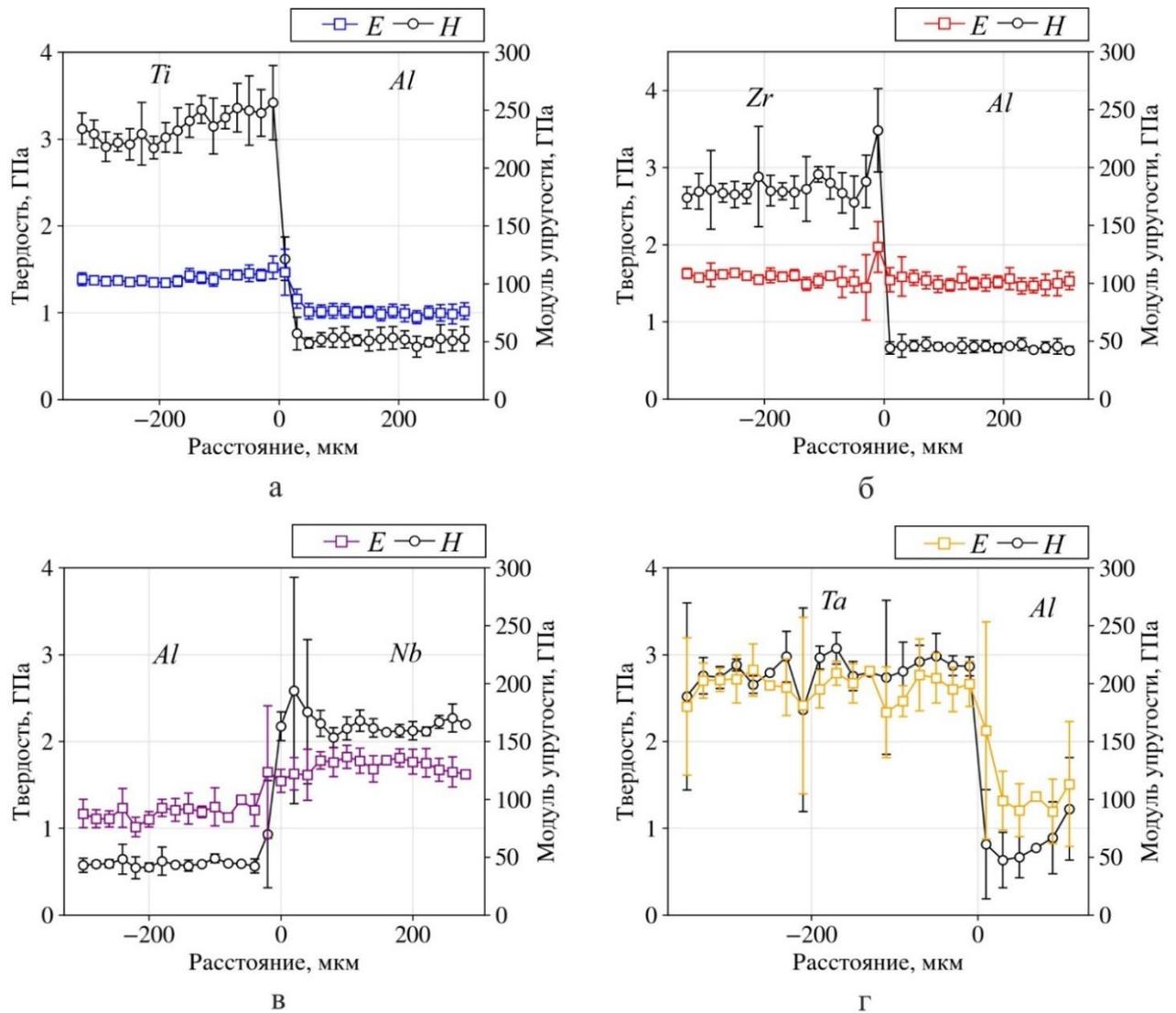


Рисунок 4.1 – Значения твердости и модуля упругости материалов при измерениях в направлении поперек слоев биметаллов (до отжига). а – Al - Ti;

б – Al - Zr; в – Al - Nb; г – Al - Ta

Анализ результатов измерений, представленных на рисунке 4.1, позволяет сделать ряд выводов. В первую очередь следует отметить, что твёрдость пластин алюминия во всех случаях практически одинакова и составляет $0,6 \pm 0,1$ ГПа. Данный факт является ожидаемым, поскольку все заготовки были получены с использованием одной и той же схемы, в соответствии с которой метаема алюминиевая пластина соударялась с неподвижными пластинами титана, циркония, ниобия и тантала при одинаковых скоростях и углах соударения. Таким образом, происходящее в процессе соударения упрочнение алюминиевых пластин во всех случаях было одинаковым. В то же время следует подчеркнуть, что существенного прироста твёрдости алюминия вблизи межслойной границы не происходит. Отмеченный факт обусловлен, вероятно, тем, что в чистом виде деформированный алюминий склонен к развитию релаксационных процессов даже при низких температурах. Таким образом, дислокации, формирующиеся в результате соударения, могли аннигилировать или перераспределиться после завершения сварки заготовок.

Экспериментально зафиксировано, что в биметалле $Al - Ti$ твердость титановой пластины в слое толщиной 200 мкм, прилегающем к границе раздела, изменяется от $2,9 \pm 0,1$ ГПа до $3,4 \pm 0,4$ ГПа. Обусловлено это высокой склонностью чистого титана к упрочнению, а также стабильностью его дислокационной структуры при температурах, имеющих место в процессе сварки взрывом. Незначительное повышение твердости вблизи межслойной границы наблюдается также в пластинах ниобия и циркония.

Значения твердости в зонах, расположенных вблизи межслойных границ биметаллов $Al - Zr$ и $Al - Nb$, составляют $3,5 \pm 0,5$ ГПа и $2,6 \pm 1,3$ ГПа соответственно, что существенно превышает твердость циркония и ниобия. Объясняется это формированием метастабильных мелкокристаллических интерметаллидных фаз при интенсивном перемешивании разнородных материалов в процессе сварки.

Значения приведенных модулей упругости всех металлических материалов, зафиксированные в данной работе методом индентирования, хорошо согласуются

со справочными данными [272, 273]. Значения модуля упругости вблизи межслойных границ, наблюдаемых в биметаллах $Al - Ti$, $Al - Nb$ и $Al - Ta$, не отличались от параметров, зафиксированных на удалении от границ раздела. Однако в биметалле $Al - Zr$ ($131,25 \pm 21,97$ ГПа) модуль упругости в зоне сварного шва находится на более высоком уровне, что связано с образованием крупных микрообъемов, содержащих интерметаллидные фазы.

Размер некоторых зон перемешивания в биметалле $Al - Nb$ был достаточно мал. По этой причине оценить их твёрдость путём стандартных измерений с построением графиков, представленных на рисунке 4.1, не удалось. Твёрдость такого рода зон оценивали отдельно. В качестве примера на рисунке 4.2 а показана зона перемешивания биметалла $Al - Nb$, значения твердости и модуля упругости для которой составляют $H = 6,9$ ГПа и $E = 219$ ГПа. Металлографический анализ, а также результаты измерений методом микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о том, что в отмеченной зоне присутствуют химические соединения алюминия и ниобия. Несмотря на то, что представленная на рисунке зона перемешивания визуально представляется однородной, значения твёрдости в ее разных участках значения существенно различаются (например, $H = 4,8$ ГПа, $E = 178$ ГПа и $H = 6,9$ ГПа, $E = 219$ ГПа), что связано, вероятно, с неоднородностью химического состава материала.

В ряде зон перемешивания, возникших в биметалле $Al - Nb$, исследования были проведены с использованием метода динамического механического анализа (рисунок 4.2 б, в). Отмеченный метод, называемый часто методом непрерывного измерения жесткости, является одной из разновидностей многоциклового нагружения с частичной разгрузкой. Суть его заключается в постепенном внедрении в поверхностный слой материала индентора, с наложением на процесс гармонического движения. Таким образом, испытание сопровождается множеством циклов нагрузки-разгрузки материала, в результате чего формируется массив экспериментальных данных, позволяющий определить значения твердости и модуля упругости как функций глубины внедрения индентора [274].

Так как механические свойства локальных зон перемешивания могут существенно изменяться по их объёму, важно проследить изменение значений H и E от глубины внедрения индентора. На рисунке 4.2 б, в указаны места, выбранные для анализа. Распределения значений твердости и модуля упругости в соответствующих зонах показаны на рисунках 4.2 г, д. Измерения методом динамического нагружения проводились при следующих условиях: глубина внедрения 500 нм, время нагружения и удержания индентора – 10 с и 2 с, частота и амплитуда колебаний, прикладываемых к индентору, – 20 Гц и 20 нм. Максимальная величина нагрузки на индентор достигала 18 мкН.

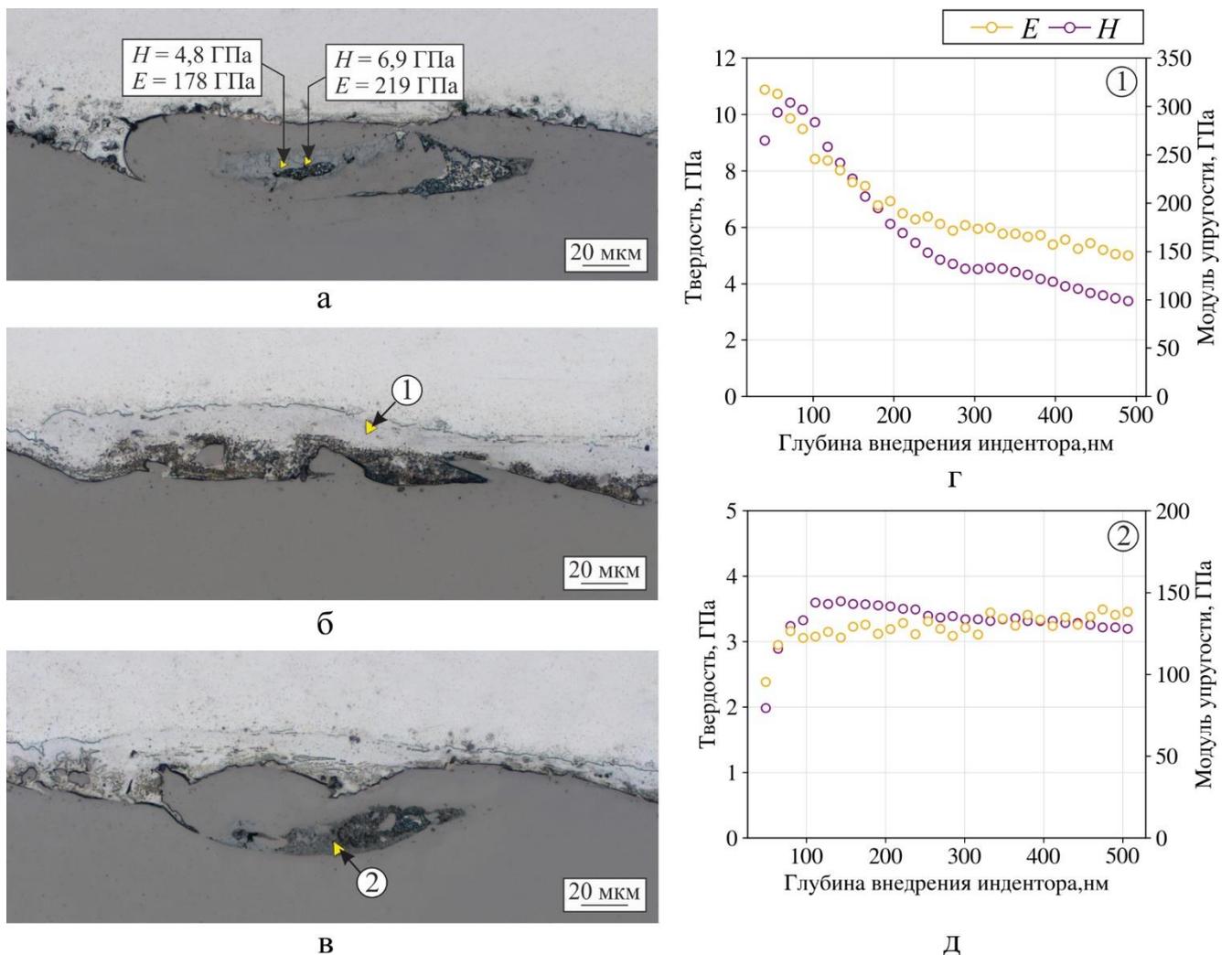


Рисунок 4.2 – Распределение значений твердости и модуля упругости, полученных при инструментальном индентировании в областях перемешивания биметалла $Al - Nb$ (до отжига). а, б, в – участки, выбранные для анализа; г, д – зависимости показателей H и E от глубины внедрения индентора в областях, показанных на снимках б и в

Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, участок, указанный на рисунке 4.2 б, характеризуется повышенным содержанием алюминия и малой долей (1...2 ат. %) ниобия. Тем не менее, значения твердости и модуля упругости материала данной зоны ($H = 3,4$ ГПа, $E = 146$ ГПа) многократно превышают соответствующие показатели чистого алюминия. Снижение твердости и модуля упругости при увеличении глубины погружения индентора (рисунке 4.2 б) свидетельствует о малом размере анализируемой зоны.

На рисунке 4.2 в показана область, которая может содержать чистые ниобий и алюминий, а также химические соединения на их основе, либо представлять сложную механическую смесь перечисленных фаз. Согласно данным МРСА, в участках такого типа содержится ~ 10...15 ат. % ниобия. При увеличении глубины погружения индентора и росте нагрузки на индентор значения твердости и модуля упругости возрастают (рисунке 4.2 д) и выходят на плато при значениях $H = 3,2$ ГПа, $E = 138$ ГПа, что немного превышает соответствующие показатели чистого ниобия. Можно полагать, что измеряемая зона изотропна по своим свойствам и является достаточно крупной по размеру.

Таким образом, с использованием метода инструментального индентирования установлено, что значения твердости и модуля упругости материала в зонах перемешивания, возникающих вблизи границы сопряжения сваренных взрывом пластин алюминия и ниобия, составляют 3,2...6,9 ГПа и 138...219 ГПа соответственно.

4.2 Механические свойства интерметаллидных прослоек, полученных в процессе отжига сваренных взрывом биметаллических образцов

Высокий уровень механических свойств слоистых металл-интерметаллидных композитов в значительной степени объясняется особенностями их строения и свойствами присутствующих фаз. На рисунке 4.3 представлены распределения значений твердости и модуля упругости по поперечному сечению образцов со структурой типа $Al - TiAl_3 - Ti$ и $Al - ZrAl_3 - Zr$, полученные методом инструментального индентирования. Средние значения

твёрдости алюминия, титана и интерметаллида $TiAl_3$ составляют 0,7 ГПа, 2,3 ГПа и 7,4 ГПа соответственно.

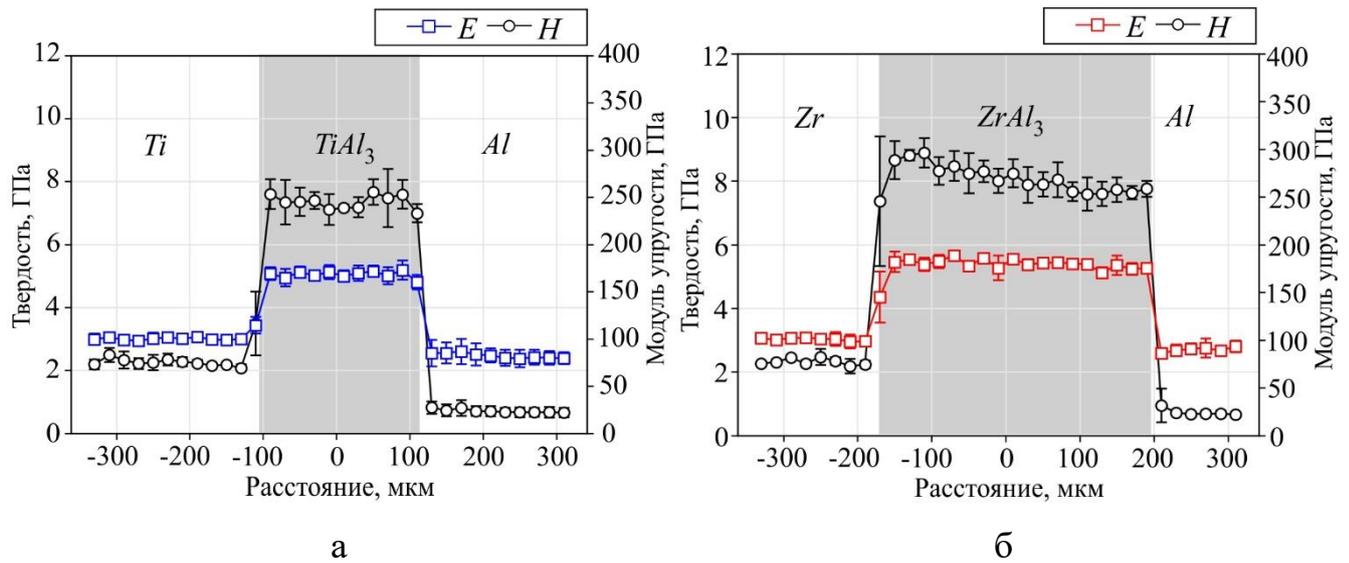


Рисунок 4.3 – Показатели твёрдости и модуля упругости материала вблизи зоны сварки разнородных заготовок (отжиг в течение 100 часов при 630 °С). а – биметалл Al - Ti; б – биметалл Al - Zr

Анализ результатов исследования образца со структурой Al - $TiAl_3$ - Ti позволяет сделать следующие выводы. По мере движения от пластины алюминия к титану твёрдость интерметаллидного слоя изменяется немонотонно. На границах $TiAl_3$ - Al и $TiAl_3$ - Ti ее среднее значение равно 7,6 ГПа, а в середине слоя твёрдость триалюминида титана снижается до 7 ГПа. Полученные экспериментально результаты согласуются с данными работ [53, 55]. Рост сопротивления внедрению индентора вблизи границ между $TiAl_3$ и металлическими пластинами связан с заметным уменьшением размеров зерен триалюминида титана в этих зонах. При этом модуль упругости интерметаллида $TiAl_3$ не изменяется по толщине диффузионного слоя и равен 170 ГПа, что немного ниже показателей, рассчитанных в работах [51] (208,5 ГПа) и [52] (215,7 ГПа) из первых принципов (*ab initio*).

Рассмотрим механические свойства трехслойной композиции Al - $ZrAl_3$ - Zr, сформированной при отжиге биметалла Al - Zr. Средние значения микротвёрдости алюминия, циркония и соединения $ZrAl_3$ составляют 0,7 ГПа, 2,5 ГПа и 8,3 ГПа соответственно. Твёрдость триалюминида циркония монотонно снижается в

направлении от границы с цирконием к границе с алюминием. Ее уровень составляет 9 ГПа вблизи $ZrAl_3 - Zr$ и 7,6 ГПа вблизи границы $ZrAl_3 - Al$. Отмеченная особенность также хорошо объясняется характером изменения размеров зерен фазы $ZrAl_3$. Диапазон значений твёрдости, представленный на рисунке 4.3 б, несколько ниже значений, зафиксированных в работе [67] при анализе включений $ZrAl_3$, расположенных в матрице алюминия. Модуль упругости интерметаллида $ZrAl_3$ по толщине диффузионного слоя практически не изменяется (175 ГПа) и соответствует данным, полученным экспериментально в работе (194...206 ГПа [67]) и методом математического моделирования в работах [51, 52] (198 и 202 ГПа).

В предыдущих разделах работы отмечалось, что триалюминиды, формирующиеся при отжиге биметаллов $Al - Nb$ и $Al - Ta$, широких сплошных слоев не образуют. Это обстоятельство затрудняет определение механических свойств соединений $NbAl_3$ и $TaAl_3$ путем измерений вдоль линии, как это было сделано на образцах с интерметаллидами $TiAl_3$ и $ZrAl_3$. При случайном выборе линий для проведения измерений в образцах $Al - Nb$ и $Al - Ta$ возможны ситуации, при которых «уколы» индентора в интерметаллид не попадают.

Следует отметить, что на поверхности образцов в процессе полирования возникает рельеф, обусловленный существенной разницей в механических свойствах чистых металлов и алюминидов на их основе. На границах отожденных образцов $Al - Nb$ и $Al - Ta$ данный рельеф выявляется методом сканирующей зондовой микроскопии (рисунок 4.4 б и г). Отмеченное обстоятельство было использовано при выборе участков для индентирования.

Характер распределения твердости в слое $NbAl_3$ аналогичен результатам, зафиксированным при изучении фазы $ZrAl_3$. Вблизи границы $Nb - NbAl_3$ значение твердости интерметаллида составляет $7,4 \pm 1,7$ ГПа, вблизи границы $Al - NbAl_3 - 5,6 \pm 1,3$ ГПа. Модуль упругости фазы $NbAl_3$ в различных точках интерметаллидного слоя практически не изменяется и составляет $205,3 \pm 37,6$ ГПа. Твердость алюминия и ниобия по данным наноиндентирования находилась на уровне $0,9 \pm 0,1$ ГПа и $1,9 \pm 0,3$ ГПа соответственно.

Анализируя биметалл $Al - Ta$, следует учитывать, что ширина прослойки интерметаллида $TaAl_3$ мала. С увеличением длительности отжига и повышением

температуры она изменяется слабо. Модуль упругости интерметаллида $TaAl_3$ практически не отличается от тантала и составляет $197,4 \pm 10,4$ ГПа. При этом твердость триалюминид тантала ($6,7 \pm 0,8$ ГПа) почти в три раза превышает твердость чистого тантала ($2,3 \pm 0,2$ ГПа).

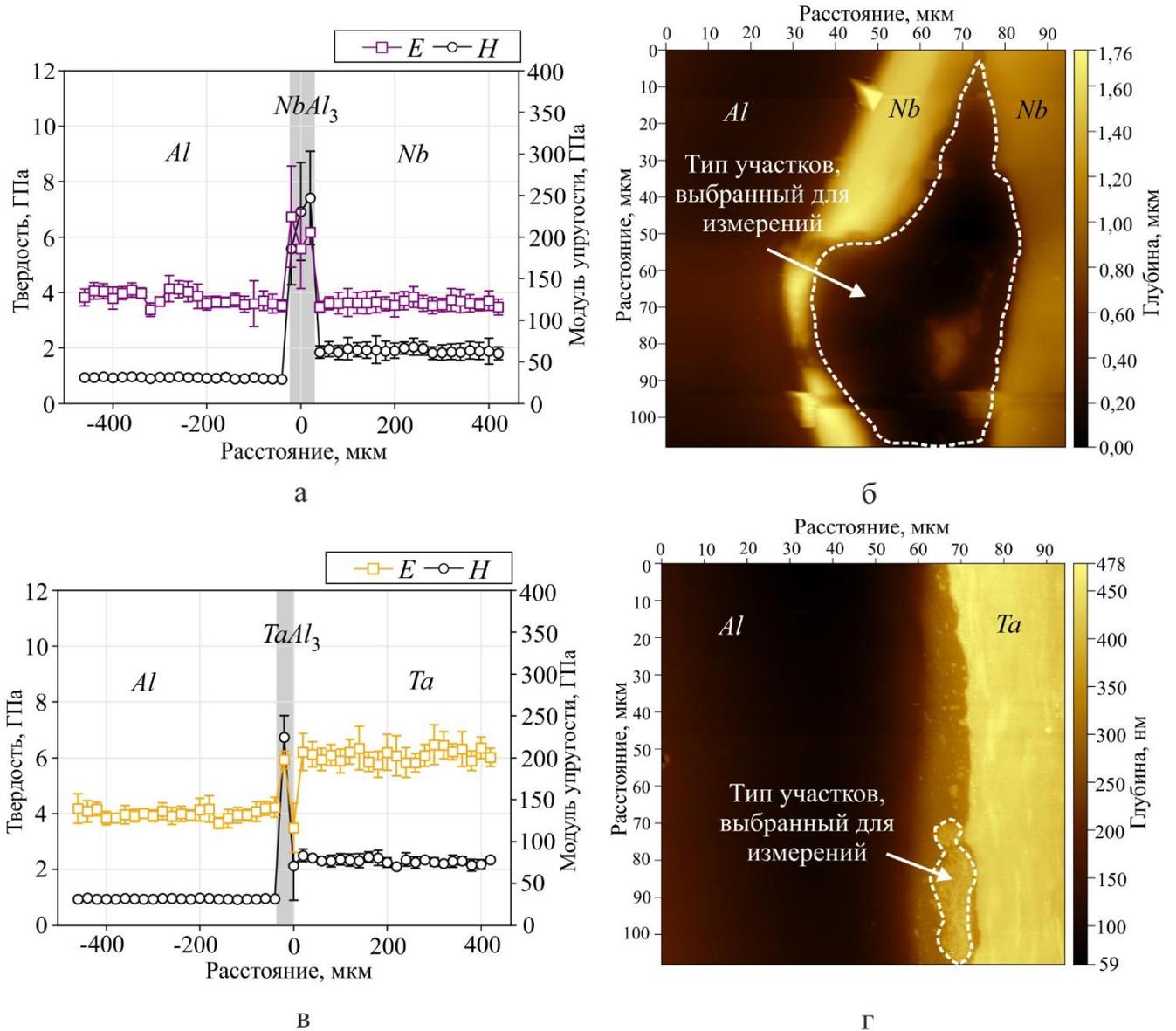


Рисунок 4.4 – Значения твердости и модуля упругости интерметаллидных слоев, возникших в процессе отжига биметаллов $Al - Nb$ и $Al - Ta$ в течение 100 часов при 610 °С. а – результаты анализа отожженного биметалла $Al - Nb$; б – типичное изображение отожженного образца $Al - Nb$ с указанием участков, выбранных для проведения измерений; в – результаты анализа отожженного биметалла $Al - Ta$; г – типичное изображение отожженного образца $Al - Ta$ с указанием участков, которые выбирались для проведения измерений

В таблице 4.1 сопоставлены результаты, полученные в настоящей работе, с данными других экспериментальных и расчётных исследований. Сравнительный анализ свидетельствует о том, что полученные в диссертационной работе количественные данные близки к средним значениям твердости, представленным в работах других авторов, либо соответствуют их верхним границам. Максимальный уровень твердости интерметаллидов, как правило, характерен для мелкозернистых зон вблизи границ титана, тантала, ниобия и циркония с соответствующими триалюминидами. Следует отметить, что модуль упругости триалюминидов, формирующихся в процессе отжига биметаллов или многослойных материалов, в работах других авторов ранее не оценивался.

Таблица 4.1 – Свойства интерметаллидных слоев, сформированных в процессе отжига сваренных взрывом биметаллических заготовок

Образец	Фазы	H, ГПа		E, ГПа	
		Данная работа	Литературные данные	Данная работа	Литературные данные
Al - Ti	TiAl ₃ Ti ₈ Al ₂₄	7...7,6	5,88 [53]	170	208,5 ¹ [51]
			5,5...7 [55]		215,7 ¹ [52]
Al - Zr	ZrAl ₃	7,6...9	7,2...7,6 [67]	175	198 ¹ [51]
					202 ¹ [52]
					200 ² [67]
Al - Nb	NbAl ₃	5,6...7,4	21,85 ¹ [77]	205	227 ¹ [48]
					243 ¹ [275]
					246 ¹ [77]
					252 ¹ [76]
Al - Ta	TaAl ₃	6,7	4,9 ¹ [91]	197	242 ¹ [276]
					235 ¹ [48]
					135,94 ¹ [92]
					254,17 ¹ [77]

¹значения, полученные с использованием расчетных методов;

²данные, зафиксированные тем же методом, что и в представленной работе (метод Оливера – Фарра с инструментальным наноиндентированием)

Значения вязкости разрушения исследуемых в работе интерметаллидов оценивали методом Палмквиста, основанном на вдавливании в полированную поверхность шлифа алмазного индентора [244] (таблица 4.2). Важнейшим его достоинством является возможность оценки трещиностойкости материалов с повышенным уровнем хрупкости.

Таблица 4.2 – Значения вязкости разрушения интерметаллидных прослоек, зафиксированные методом Палмквиста [244], и сравнительные данные, полученные из литературных источников

Образец	Фазы	Нагрузка, Н	K_{IC} , МПа $\times\sqrt{м}$	
			Данная работа	Литературные данные
<i>Al - Ti</i>	<i>TiAl₃, Ti₈Al₂₄</i>	2,94	1,83 ± 0,3	2,15 [277]
				2 [278, 279]
<i>Al - Zr</i>	<i>ZrAl₃</i>	2,94	1,46 ± 0,1	1,1 [67]
				0,85 [280]

Расчет значений вязкости разрушения был выполнен с использованием полуэмпирического уравнения (2.8). Основным количественным параметром, входящим в него, является средняя длина трещин Палмквиста (указаны стрелками на рисунке 4.5). Зависимости трещиностойкости интерметаллидов от температуры и продолжительности отжига не выявлено. В соответствии с результатами проведенных расчетов вязкость разрушения интерметаллида *TiAl₃* составила $1,83 \pm 0,3$ МПа $\times\sqrt{м}$. Для соединения *ZrAl₃* этот показатель находится на уровне $1,46 \pm 0,1$ МПа $\times\sqrt{м}$. Значение параметра K_{IC} фазы *TiAl₃* соответствует данным, зафиксированным в работах [278, 279] (2 МПа $\times\sqrt{м}$). Средний уровень трещиностойкости ($1,46 \pm 0,1$ МПа $\times\sqrt{м}$) соединения *ZrAl₃* превышает данные работ [67] ($1,1$ МПа $\times\sqrt{м}$) и [280] ($0,85$ МПа $\times\sqrt{м}$), полученные расчетным путем.

Низкие значения вязкости разрушения (~ 1 МПа $\times\sqrt{м}$), зафиксированные в рамках данного исследования, можно объяснить присутствием в интерметаллидных слоях дефектов в виде продольных и поперечных трещин, а также пор, являющихся концентраторами напряжений и способствующих распространению трещин при внедрении в материалы алмазного индентора.

Анализ результатов исследования материалов методом растровой электронной микроскопии свидетельствует о преимущественно межкристаллитном характере разрушения хрупких интерметаллидных фаз (рисунок 4.5 в, г). Использование интерметаллидов в сочетании со слоями пластичных металлических сплавов позволяет нивелировать отмеченный выше недостаток. Возникшие в интерметаллиде трещины могут быть заторможены при переходе в более пластичный металлический слой.

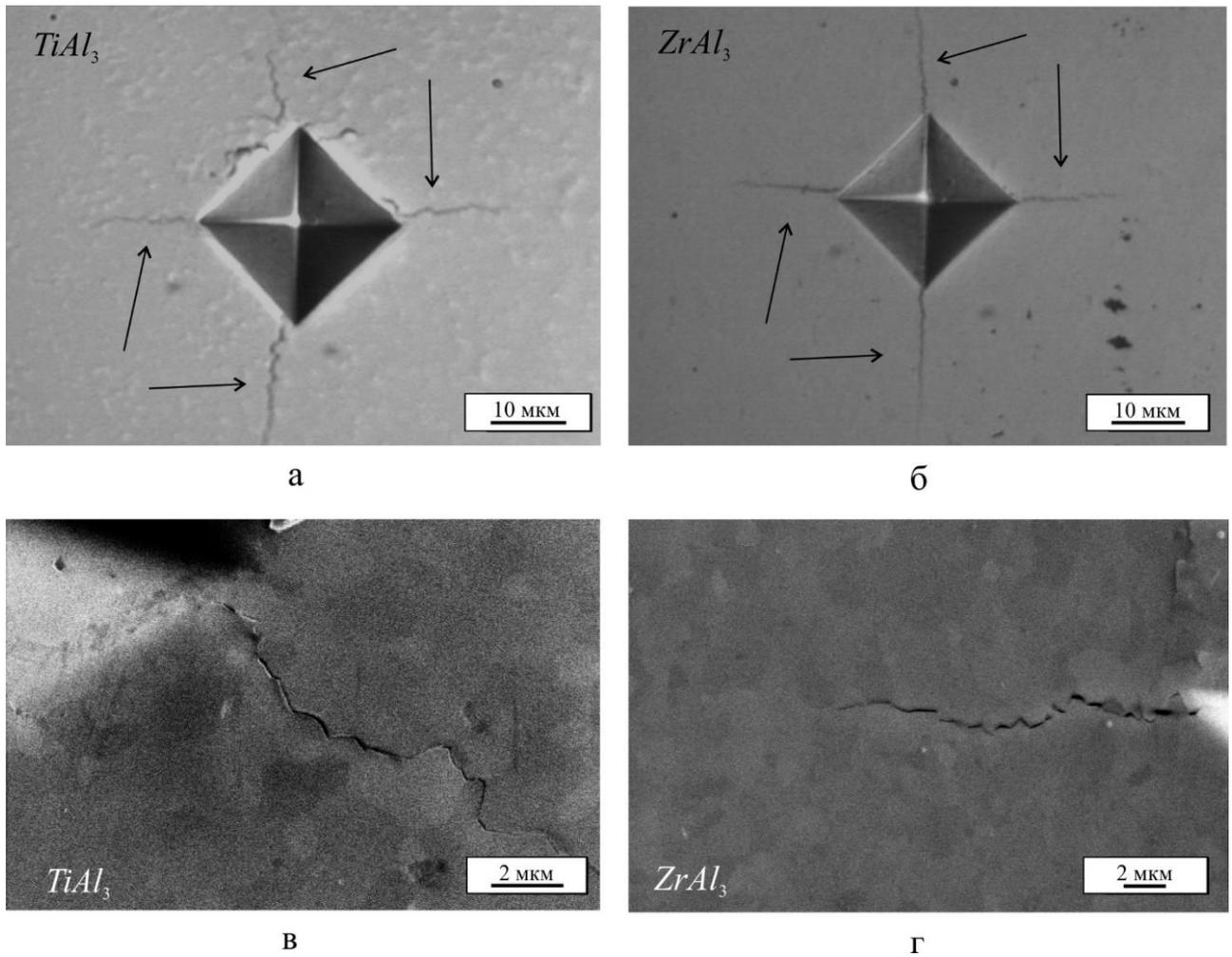


Рисунок 4.5 – Микрофотографии отпечатков, полученных при индентировании интерметаллидных прослоек (при нагрузке на алмазную пирамидку 0,3 кг).

а, в – соединение $TiAl_3$; б, г – соединение $ZrAl_3$

4.3 Триботехнические свойства интерметаллидных прослоек, полученных при отжиге сваренных взрывом биметаллических образцов

Согласно принципу Шарпи, высокие триботехнические свойства материалов достигаются при сочетании высокопрочной составляющей, обеспечивающей стойкость к истиранию в процессе трения, и менее прочной вязкой матрицы, объединяющей структурные элементы. В слоистых металл-интерметаллидных композитах чередуются прочные (малопластичные) и вязкие (низкопрочные) слои. Анализ поведения такого рода материалов в условиях изнашивания представляет интерес с практической и научной точек зрения.

Учитывая малые размеры зон, подлежащих анализу, для проведения триботехнических испытаний использовали нанотвердомер «НаноСкан – 3D

Стандарт», оснащенный специальным истирающим устройством. В процессе эксперимента контртело (сферический сапфировый наконечник с радиусом закругления 15 мкм, прижатый к поверхности образца с усилием 10 мН) совершал возвратно-поступательные движения со скоростью 7 мкм/с, изнашивая при этом материал. Общее количество циклов нагружения при исследовании каждого объекта составляло 150. Значения глубины внедрения индентора регистрировались после каждого его прохода в одном направлении. Критерием, используемым для оценки процесса изнашивания, являлся объем формируемой лунки. Схема проведения триботехнических экспериментов описана во втором разделе диссертационной работы и отражена на рисунке 4.6 в.

Пример лунки износа, сформированной сапфировым наконечником на поверхности интерметаллидных слоев, представлен на рисунке 4.6 г. Кроме артефактов в виде выдавленного материала, наблюдаемого у краев лунки, других особенностей (трещин, сколов, вырывов) при проведении испытаний зафиксировано не было.

Результаты триботехнических испытаний при истирании поверхности сферическим наконечником представлены на рисунке 4.6 а, б. На каждом из графиков выделены две стадии, одна из которых соответствует процессу приработки пары трения, а вторая – устойчивому изнашиванию материала. Стадии приработки на полученных экспериментально зависимостях аппроксимированы пунктирными линиями, стадии стабильного изнашивания – штрихпунктирными. Более резкий наклон пунктирных линий свидетельствует о высокой скорости изнашивания материалов и является результатом высокого локального давления, которое контртело (сапфировый наконечник) оказывает на поверхность образцов на стадии приработки.

В соответствии с результатами, представленными на рисунке 4.6, стадия ускоренного изнашивания как в случае триалюминидов титана, так и в случае триалюминидов циркония завершается после 20...25 проходов (около 10 циклов) триботехнического воздействия. Однако объем изношенного материала на этой стадии при исследовании отмеченных триалюминидов существенно отличается. Так, например, при трении вдоль интерметаллидных слоев потеря объема триалюминидов циркония на данной стадии составляет 5 мкм³, тогда как при

воздействии контртела на триалюминид титана объем изношенного материала в два раза больше – 10 мкм^3 (рисунок 4.6 а, б).

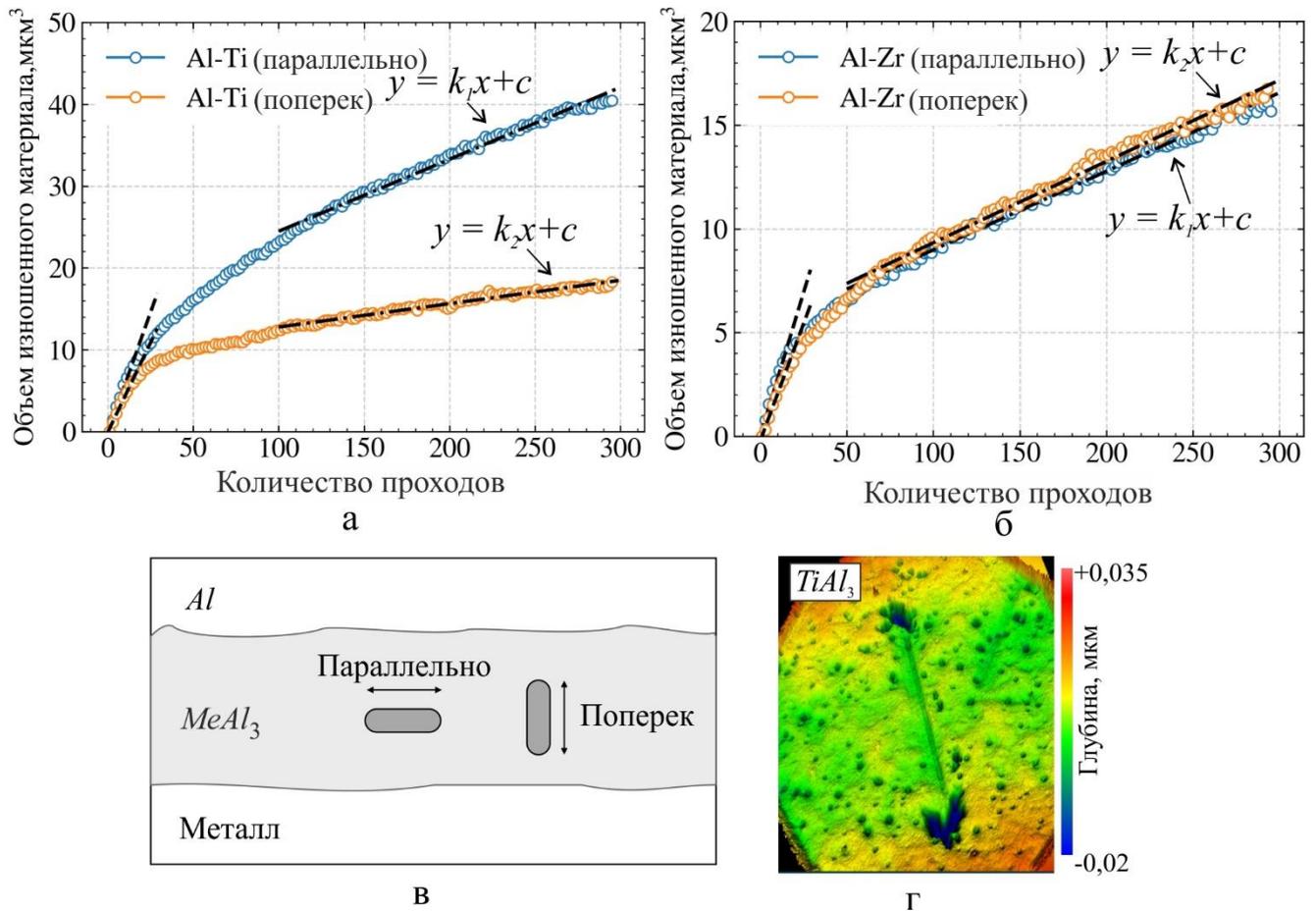


Рисунок 4.6 – Результаты триботехнических испытаний интерметаллидов. а – объем материала, удаленного при испытании триалюминида титана; б – объем материала, удаленного при испытании триалюминида циркония; в – схема, иллюстрирующая два направления перемещения контртела относительно интерметаллидного слоя; г – топография поверхности образца после испытания на трение триалюминида титана, полученного отжигом биметалла $Al - Ti$ в течение 100 часов при $630 \text{ }^\circ\text{C}$

Значения скорости изнашивания анализируемых интерметаллидов имеет смысл оценивать по наклону кривых, представленных на рисунке 4.6, а также с учетом результатов, приведенных в таблице 4.3. Из представленных данных следует, что триалюминид титана обладает меньшей износостойкостью по сравнению триалюминидом циркония. Особенно заметна эта тенденция при

испытаниях параллельно интерметаллидному слою. При испытаниях в поперечном направлении разница не столь существенна.

Таблица 4.3 – Объем изношенного материала и коэффициенты k , характеризующие скорость изнашивания и наклон линий тренда, выделенных на рисунке 4.6

Образец	Параллельно		Поперёк		V_1/V_2
	Потеря объема, V_1 , мкм ³	k_1 , (мкм ³ /проход)	Потеря объема, V_2 , мкм ³	k_2 , (мкм ³ /проход)	
<i>Al - Ti</i>	41	0,088	18	0,028	2,3
<i>Al - Zr</i>	16	0,038	17	0,039	0,9

Кривая, полученная в процессе триботехнических испытаний отожжённого биметалла *Al - Ti* с возвратно-поступательным перемещением контртела поперек слоя, расположена ниже по сравнению с аналогичной кривой, построенной для случая перемещения контртела параллельно границе раздела слоев. Из таблицы 4.3 следует, что износостойкость интерметаллидного слоя, возникшего при отжиге образца *Al - Ti*, зависит от направления движения контртела. Наиболее вероятная причина проявления анизотропии триботехнических свойств исследуемого интерметаллида связана с формированием в нем кристаллографической текстуры.

Исследование износостойкости триалюминида циркония при истирании его сферическим контртелом существенной анизотропии трибологических свойств не выявило. Отсутствие анизотропии в данном случае объясняется менее выраженной кристаллографической текстурой, характерной для слоя $ZrAl_3$.

Выводы по 4 разделу

1. При исследовании микромеханических свойств биметаллов в неотожженном состоянии установлено, что значения модуля упругости и твердости пластин технически чистых металлов соответствуют справочным значениям. Наблюдаемое экспериментально повышение уровня твердости вблизи межслойных границ объясняется наклепом поверхностных слоев металлических заготовок в процессе их динамического взаимодействия.

2. Величина модуля упругости материала сварных швов в термически необработанных биметаллических образцах $Al - Ti$ и $Al - Ta$ не отличается от значений, характерных для составляющих их пластин. В то же время модуль упругости материалов околошовных зон в биметаллах типа $Al - Zr$ и $Al - Nb$ возрастает. Повышенные значения модуля упругости обусловлены образованием при сварке зон перемешивания с измельченными интерметаллидными включениями.

3. На примере биметалла $Al - Nb$ показано, что зоны перемешивания, образующиеся во время сварки пластин соударением, характеризуются существенной неоднородностью механических свойств. В частности, вблизи межслойной границы твердость материала изменяется в пределах от 3,2 до 6,9 ГПа, а модуль упругости – в диапазоне 138...219 ГПа. Существенные различия свойств связаны, в первую очередь, с локальной неоднородностью химического состава материала.

4. При исследовании интерметаллидных слоев $TiAl_3$ и $ZrAl_3$, возникших во время продолжительного отжига, установлено, что в направлении от середины слоев к границам $TiAl_3 - Ti$ и $ZrAl_3 - Zr$ микротвердость интерметаллидов возрастает, что связано с существенным измельчением зеренной структуры вблизи пластин титана и циркония. Твёрдость соединений $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ в этих зонах составляет 7...7,6 и 7,6...9 ГПа, а модуль упругости – 170 и 175 ГПа соответственно.

5. Триалюминиды, формирующиеся при отжиге биметаллов $Al - Nb$ и $Al - Ta$, широких сплошных слоев не образуют. Это обстоятельство затрудняет определение механических свойств соединений $NbAl_3$ и $TaAl_3$. Твёрдость соединений $NbAl_3$ и $TaAl_3$ составляет 5,6...7,4 и 6,7 ГПа, а модуль упругости – $205,3 \pm 37,6$ и $197,4 \pm 10,4$ ГПа соответственно.

6. Вязкость разрушения интерметаллидов $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ составляет $1,83 \text{ МПа} \times \sqrt{\text{м}}$ и $1,46 \text{ МПа} \times \sqrt{\text{м}}$ соответственно. В присутствии дефектов строения интерметаллидных слоев величина этого показателя снижается до $1 \text{ МПа} \times \sqrt{\text{м}}$.

7. При испытании на изнашивание интерметаллидного слоя $TiAl_3$ зафиксирована явно выраженная анизотропия триботехнических свойств. Объем

материала, изношенного индентором, перемещающимся поперек интерметаллидного слоя, примерно в два раза меньше по сравнению с изнашиванием контртелом, движущимся параллельно границе раздела слоев. Анизотропия триботехнических свойств исследуемого материала является следствием формирования кристаллографической текстуры, формирующейся в процессе роста интерметаллидного слоя. Существенной анизотропии триботехнических свойств интерметаллидного слоя $ZrAl_3$ не выявлено, что связано с менее выраженной кристаллографической текстурой, характерной для этого материала.

5 АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И РЕАЛИЗАЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТРИАЛЮМИНИДАХ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Один из наиболее значимых факторов, определяющих скорость роста интерметаллидных слоёв при нагреве биметаллов, связан с интенсивностью протекания диффузии через слои образующихся продуктов реакции. Об этом свидетельствует, например, характер кинетики роста интерметаллидных слоёв. Экспериментально установлено, что скорость роста интерметаллидов вблизи границ взаимодействия разнородных материалов, как правило, описывается параболическим законом. В соответствии с современными представлениями диффузия атомов в кристаллических материалах в значительной степени определяется наличием и особенностями миграции точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов. В настоящее время для исследования диффузионных процессов в материалах широко применяются методы математического моделирования, такие как теория флуктуации плотности, кинетический метод Монте-Карло, а также метод молекулярной динамики. В разделе представлены новые сведения о точечных дефектах и механизмах диффузии в триалюминиды титана, ниобия и циркония, полученные в данной работе с использованием расчётных методов.

5.1 Определение энергии формирования точечных дефектов с использованием теории функционала плотности

Точечные дефекты – вакансии, межузельные атомы и антиструктурные дефекты – оказывают принципиальное влияние на механизмы и скорость развития диффузионных процессов в интерметаллидах. Экспериментальные методы их исследования являются чрезвычайно трудоемкими и дорогостоящими (например, позитронная аннигиляционная спектроскопия), либо характеризуются недостаточно высокой точностью (например, анализ изменения электросопротивления материала) [209, 211, 281]. Указанные обстоятельства

объясняют все более широкое применение для анализа точечных дефектов различных методов квантово-химического моделирования, в первую очередь, методов, основанных на теории функционала плотности [209, 210, 213, 216].

Основным параметром, определяющим вероятность появления в структуре точечного дефекта X , а также характеризующим концентрацию таких дефектов при заданной температуре, является энергия их формирования ($E^f[X]$). Теория функционала плотности позволяет оценить энергию основного состояния для любого вещества [212] и, в общем случае, не требует использования в расчетах каких-либо параметров, определяемых эмпирическим путём. Энергия формирования точечного дефекта может быть определена как разница энергий сверхъядейки, содержащей вакансию, и сверхъядейки, находящейся в бездефектном состоянии. Кроме того, необходимо учитывать разницу в количестве атомов, содержащихся в двух сверхъядейках. В ряде случаев (например, в полупроводниках или ионных кристаллах) в результаты расчетов вводятся дополнительные поправки [213].

Для расчёта энергии формирования точечного дефекта X с использованием метода ТФП может быть использована следующая формула [213]:

$$E^f[X^q] = E_{tot}[X^q] - E_{tot}[bulk] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{corr}, \quad (5.1)$$

где $E^f[X^q]$ – энергия дефекта X , имеющего заряд q ,

$E_{tot}[X^q]$ – полная энергия сверхъядейки, содержащей дефект,

$E_{tot}[bulk]$ – полная энергия идеальной сверхъядейки,

n_i – число атомов i , которые были добавлены в сверхъядейку (в этом случае принимается, что $n_i > 0$), либо удалены из сверхъядейки (в этом случае считается, что $n_i < 0$), чтобы сформировать дефект кристаллического строения,

μ_i – химический потенциал добавленных или удалённых атомов,

E_F – энергия Ферми,

E_{corr} – слагаемое, учитывающее количество k -точек при расчете так называемых «мелких» примесей (термин, распространенный в физике полупроводниковых материалов).

Рассмотрим в качестве примера энергию формирования единичной вакансии на месте элемента Me в некотором интерметаллиде ($E^f[V_{Me}]$). Для такого случая

$q = 0$; $E_{corr} = 0$; $i = 1$; $n_1 = -1$. Таким образом, выражение (5.1) существенно упрощается и принимает вид:

$$E^f[V_{Me}] = E_{tot}[vac] - E_{tot}[bulk] + \mu_{Me}, \quad (5.2)$$

где μ_{Me} – химический потенциал «удалённого» атома.

Точный анализ величины химического потенциала элемента, находящегося в соединении, представляет собой нетривиальную задачу [225, 282, 283]. В качестве приближения в ТФП-расчётах часто принимается, что химический потенциал элемента, находящегося в соединении, равен его химическому потенциалу в чистом виде [284].

Таким образом, энергия формирования вакансии может быть найдена как разница энергий сверхъядчейки, содержащей вакансию, и идеальной (бездефектной) сверхъядчейки. Однако, полная энергия представляет собой экстенсивную величину, то есть энергия системы возрастает пропорционально количеству атомов, содержащихся в ней. Очевидно, что в сверхъядчейке, содержащей вакансию, содержится на один атом меньше, чем в идеальной. Таким образом, её энергия (без учета эффекта, который вносит вакансия) будет ниже по сравнению с энергией идеальной сверхъядчейки. По этой причине, для выделения лишь того вклада, который обусловлен присутствием самой вакансии, к полученной разнице необходимо добавить химический потенциал удалённого атома, как это сделано в формуле (5.2). Следует отметить, что в полупроводниках и ионных кристаллах проблема нахождения энергии формирования дефекта значительно сложнее, чем в металлах [213].

Используя те же рассуждения для анализа атома Me , находящегося в межузлии X , можно прийти к следующей формуле для расчета энергии формирования такого дефекта:

$$E^f[X_{Me}] = E_{tot}[inter] - E_{tot}[bulk] - \mu_{Me}. \quad (5.3)$$

В случае антиструктурного дефекта (атома металла $Me1$, занимающего позицию металла $Me2$) энергия его формирования может быть оценена по формуле:

$$E^f[Me1_{Me2}] = E_{tot}[inter] - E_{tot}[bulk] - \mu_{Me1} + \mu_{Me2}, \quad (5.4)$$

где μ_{Me1} и μ_{Me2} – химические потенциалы металлов $Me1$ и $Me2$.

В элементарных ячейках соединений $TiAl_3$ и $NbAl_3$ различают две структурно-неэквивалентные позиции атомов алюминия ($Al1$ и $Al2$) и одну позицию атомов второго элемента (рисунки 5.1 а, 5.2). Таким образом, в этих соединениях возможно формирование трёх типов вакансий, которые далее обозначаются символами V_{Al1} , V_{Al2} и V_{Me} ($Me = Ti, Nb$). Данные типы вакансий представлены на рисунке 5.1 б-в.

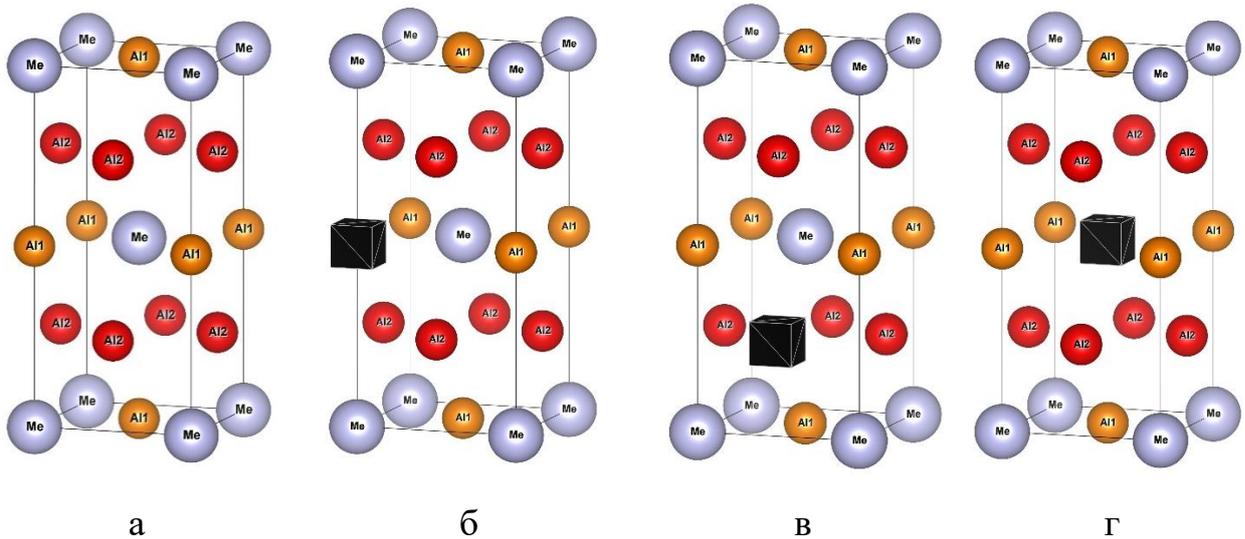


Рисунок 5.1 – Особенности кристаллического строения триалюминидов титана и ниобия. а – элементарная ячейка, характерная для соединений $TiAl_3$ и $NbAl_3$; б – вакансия типа V_{Al1} ; в – вакансия типа V_{Al2} ; г – вакансия типа V_{Me} . Вакансии изображены в виде черных кубов

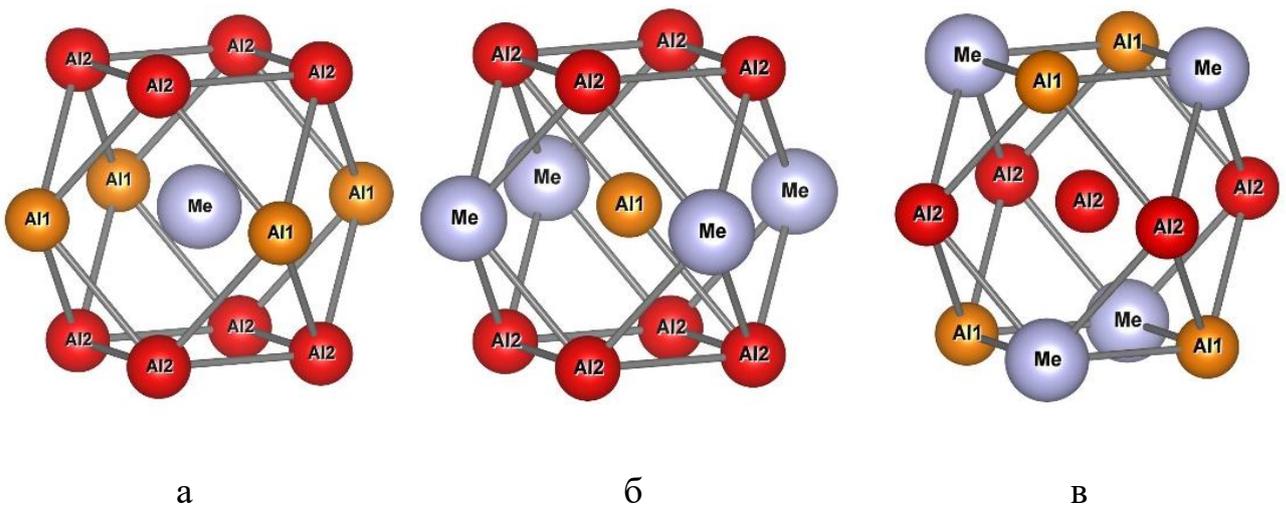


Рисунок 5.2 – Локальное окружение различных атомов в соединениях $TiAl_3$ и $NbAl_3$. а – окружение атомов титана или ниобия; б – окружение атома $Al1$; в – окружение атома $Al2$

В соединении $ZrAl_3$ различают три структурно-неэквивалентные позиции атомов алюминия и одну позицию атомов циркония (рисунок 5.3). Таким образом, возможно формирование единичных вакансий четырёх различных типов.

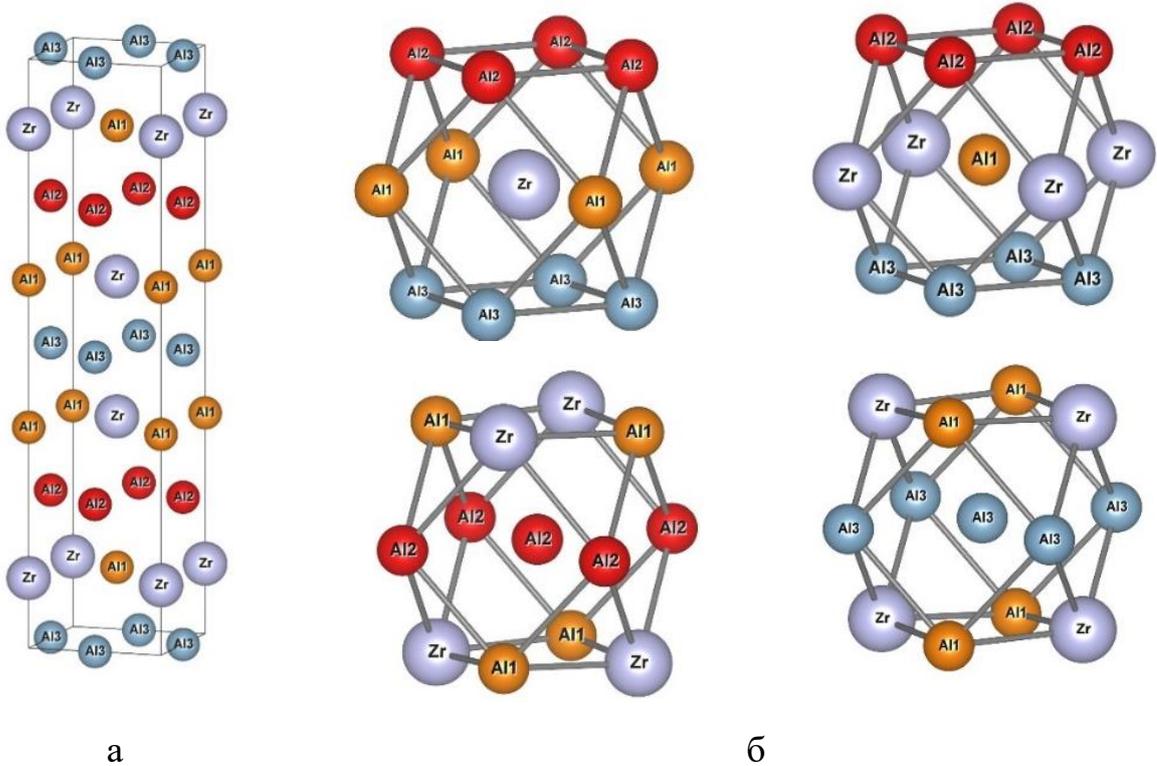


Рисунок 5.3 – Кристаллическая структура триалюминида циркония.

а – элементарная ячейка соединения $ZrAl_3$; б – локальное окружение различных атомов в триалюминиде циркония

Значения энергии формирования различных типов вакансий, рассчитанные с использованием метода ТФП, представлены в таблице 5.1. Следует отметить, что энергия формирования вакансии, возникшей на месте алюминия, в значительной степени зависит от его локального окружения. Наименьшей энергией формирования характеризуются вакансии типа V_{Al1} . В соответствии с проведенными расчетами значение $E^f[V_{Al1}]$ на 0,25 эВ, 0,62 эВ и 0,53 эВ ниже, чем $E^f[V_{Al2}]$ в триалюминиде титана, ниобия и циркония соответственно. Таким образом, вакансии типа V_{Al1} в триалюминиде должны встречаться существенно чаще, чем V_{Al2} .

Таблица 5.1 – Значения энергии формирования вакансий в триалюминиде металлов (эВ)

Соединение	$E^f [V_{Me}]$	$E^f [V_{Al1}]$	$E^f [V_{Al2}]$	$E^f [V_{Al3}]$
$TiAl_3$	2,6141	2,3683	2,6265	
$NbAl_3$	2,6693	2,4718	3,0889	
$ZrAl_3$	2,9525	1,6307	2,1659	1,9542

Энергия формирования вакансии на месте атомов титана, ниобия и циркония также существенно выше, чем $E^f [V_{Al1}]$ в соответствующих соединениях. Данный факт объясняет причину, в соответствии с которой в процессе нагрева указанные атомы диффундируют через слой интерметаллида существенно медленнее, чем атомы алюминия. Учитывая, что равновесная концентрация вакансий пропорциональна величине $e^{-E^f/kT}$, отличие энергии формирования вакансий на несколько десятых долей электронвольта существенно влияет на соотношение вакансий различного типа. Так, например, при температуре 630 °С (903 К) концентрация вакансий V_{Al1} в триалюминиде титана будет примерно в 24 раза выше, чем концентрация вакансий V_{Ti} . При этой же температуре расчётная концентрация вакансий V_{Al1} в триалюминиде циркония будет на семь порядков выше, чем концентрация V_{Zr} . Таким образом, можно предположить, что слой $ZrAl_3$ будет практически полностью расти за счёт миграции атомов алюминия. Следует отметить, что, несмотря на схожесть позиций $Al2$ и $Al3$ в триалюминиде циркония, энергия формирования вакансий в этих позициях заметно отличается.

Возможные варианты размещения межузельных атомов алюминия и металла Me в триалюминиде титана и ниобия представлены на рисунке 5.4. В решётках этих фаз возможны три типа структурно неэквивалентных пор. Две из них – октаэдрические $O1$ (рисунок 5.4 а, г) и $O2$ (рисунок 5.4 б, д), а одна – тетраэдрическая $T1$ (рисунок 5.4 в, е). Более сложная решетка триалюминиде циркония предполагает наличие в ней ещё одной октапоры ($O3$). Анализ модели

жестких сфер позволяет сделать вывод о том, что из трех перечисленных пор самым большим объемом обладает октапора $O1$, а самым маленьким – тетрапора $T1$.

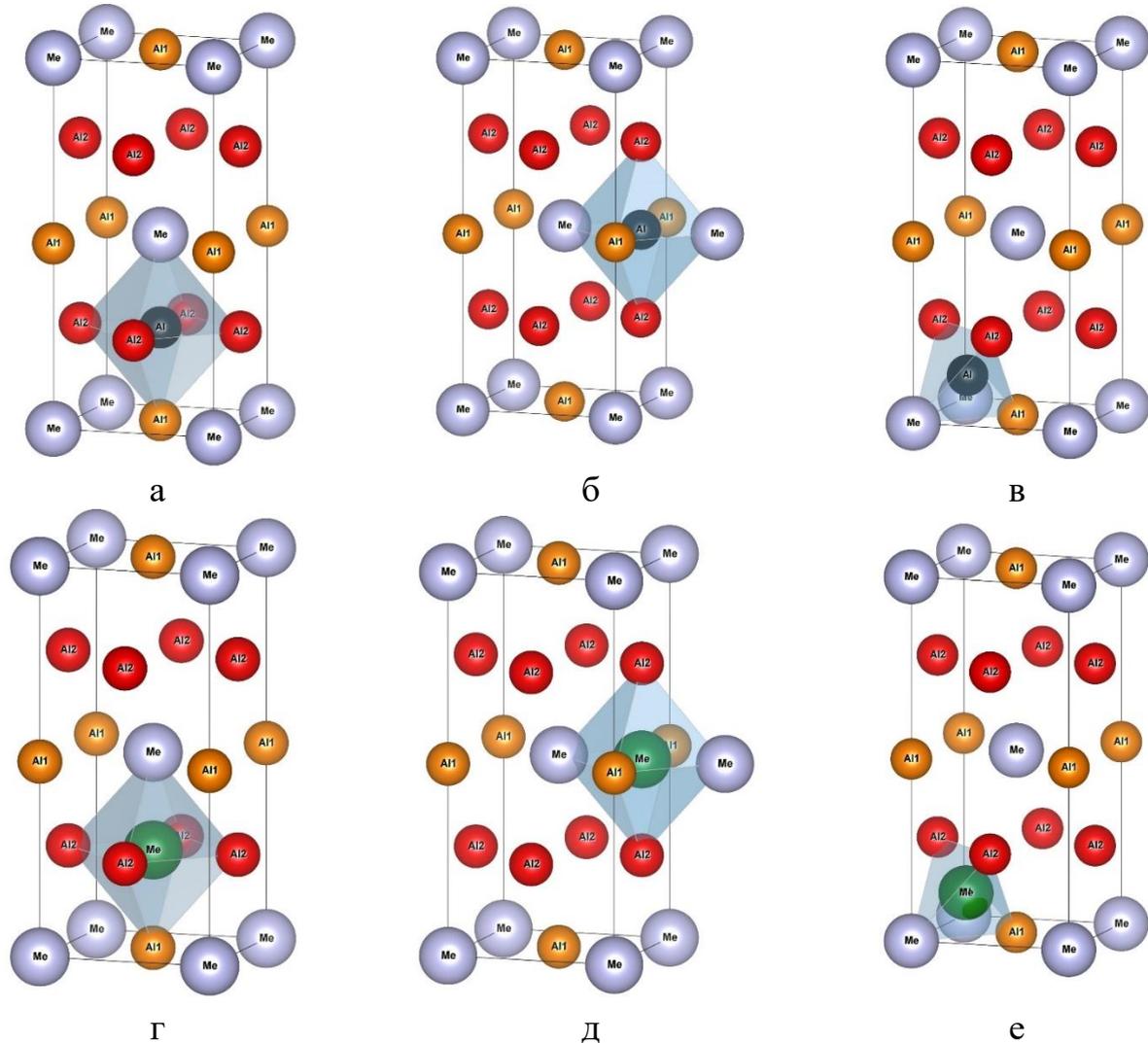


Рисунок 5.4 – Возможные варианты размещения междузельных атомов алюминия и металла Me в решетках триалюминидов титана и ниобия. а – атом алюминия в октаэдрической поре $O1$; б – атом алюминия в октаэдрической поре $O2$; в – атом алюминия в тетраэдрической поре $T1$; г – атом металла Me в октаэдрической поре $O1$; д – атом металла Me в октаэдрической $O2$; е – атом металла Me в тетраэдрической поре $T1$

Результаты оценки энергии формирования междузельного атома представлены в таблице 5.2. Следует подчеркнуть, что энергия формирования дефекта такого типа в триалюминидов достаточно велика. Это означает, что основным механизмом самодиффузии в указанных соединениях является

вакансионный. Можно отметить также, что энергия формирования дефекта в виде атома алюминия, расположенного в межузлии, значительно ниже, чем энергия формирования дефекта с атомом металла (то есть титаном, ниобием или цирконием) в аналогичных межузлиях.

Таблица 5.2 – Значения энергии формирования межузельных атомов в различных порах триалюминидов титана, ниобия и циркония (эВ)

	$O1_{Al}$	$O2_{Al}$	$O3_{Al}$	T_{Al}	$O1_{Me}$	$O2_{Me}$	$O3_{Me}$	T_{Me}
$TiAl_3$	12,4924	13,1089	-	22,2837	13,9997	13,1999	-	20,0659
$NbAl_3$	14,1652	15,4948	-	25,2057	19,5065	21,2895	-	32,3973
$ZrAl_3$	11,9051	13,5955	9,8318	22,0261	17,6800	19,2765	14,1075	29,7481

В таблице 5.3 представлены значения энергии формирования антиструктурных дефектов в триалюминидов титана, ниобия и циркония. Можно отметить, что $E^f[Al_{Me}]$, то есть энергия формирования дефекта в виде атома алюминия на месте металла Me (где $Me = Ti, Nb, Zr$), во всех рассматриваемых соединениях существенно выше, чем энергии формирования дефекта в виде атома металла Me в любой позиции алюминия ($E^f[Me_{Al}]$). Следует отметить, что параметры $E^f[Ti_{Al1}]$ и $E^f[Ti_{Al2}]$ существенно ниже, чем значения энергии формирования аналогичных дефектов в триалюминидов ниобия и циркония.

Таблица 5.3 – Значения энергии формирования антиструктурных дефектов в триалюминидов титана, ниобия и циркония (эВ)

	$E^f[Al_{Me}]$	$E^f[Me_{Al1}]$	$E^f[Me_{Al2}]$	$E^f[Me_{Al3}]$
$TiAl_3$	2,3022	0,3895	0,8070	-
$NbAl_3$	3,1332	1,4719	1,9408	-
$ZrAl_3$	2,9624	1,0678	1,0175	1,9323

5.2 Анализ диффузионных процессов с использованием моделирования кинетическим методом Монте-Карло

Кинетический метод Монте-Карло является эффективным расчетным инструментом для анализа различных природных процессов. Особую популярность

он получил при моделировании явлений, происходящих в кристаллах на атомном уровне [285–289]. Кинетический метод Монте-Карло (КММК) представляет собой промежуточную ступень между моделями, описывающими микроскопические явления в кристаллах (например, колебания или перемещения индивидуальных атомов, формирование или разрушение химических связей), и между мезо- и макроскопическими моделями, посредством которых оцениваются, например, коэффициенты диффузии и скорости развития химических реакций [290].

В критическом обзоре [290] М. Андерсон с соавторами отмечали, что множество явлений, происходящих в кристаллах, требует преодоления активационных барьеров, величина которых существенно превышает среднюю кинетическую энергию атомов ($\sim k_b T$). По этой причине подобные явления в кристаллах проявляются редко. Если колебания атомов в кристалле или же скачки атомов между позициями соответствуют фемто- и пикосекундному временному диапазону, то время «ожидания» отдельных явлений, связанных с преодолением высоких активационных барьеров, может быть на много порядков больше (вплоть до нескольких секунд). Таким образом, анализ возможных взаимодействий требует применения соответствующих методов моделирования, таких как кинетический метод Монте-Карло.

Одно из допущений кинетического метода Монте-Карло заключается в том, что система успевает «забыть» каким именно образом была достигнута текущая пространственная конфигурация атомов. Это обусловлено тем, что совокупность атомов длительное время находится в неизменном состоянии, для которого характерны лишь незначительные колебания частиц относительно своих позиций, а изменения пространственной конфигурации атомов происходят редко. Таким образом, следующее изменение пространственной конфигурации атомов происходит независимо от предыдущего. Другими словами, процесс «скачков» системы из одного состояния в другое представляет собой так называемую цепь Маркова. При этом, поскольку количество возможных конфигураций даже для

относительно малых систем атомов представляет собой огромную величину, точное решение возникающих систем уравнений возможным не представляется. Это, в свою очередь, обуславливает применение в КММК численного алгоритма решения. Для описания такого алгоритма необходимо на каждом шаге знать время до следующего скачка, а также уметь предсказывать следующее состояние, в которое перейдёт система.

Модель, использованная в данной работе, основана на алгоритме Борца-Калоса-Лебовитца (БКЛ, англ. *Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL)*) [291], который называется также алгоритмом с переменным шагом. В этом алгоритме переход системы из одного состояния в другое рассматривается как пуассоновский процесс, который можно охарактеризовать тремя следующими условиями. Если рассматривать систему, в которой может происходить некоторый процесс AB , то вероятность его реализации в каждый короткий промежуток времени постоянна, последовательные события перехода из одного состояния в последующее друг от друга не зависят (то есть система не имеет «памяти»), а два события не могут происходить абсолютно одновременно. Таким образом, распределение вероятностей перехода системы в новое состояние $p_{AB}(t)$ определяется выражением:

$$p_{AB}(t) = k_{AB}e^{-k_{AB}t}, \quad (5.5)$$

где k_{AB} – константа скорости процесса AB , которая измеряется в единицах, обратных времени и может быть найдена на основании расчётов, выполненных с использованием теории переходного состояния и, в конечном счёте, путем моделирования методом ТФП.

Время Δt_{AB} ожидания процесса AB может быть найдено с использованием выражения:

$$\Delta t_{AB} = -\frac{\ln(\rho_2)}{k_{AB}}, \quad (5.6)$$

где ρ_2 – случайная величина в диапазоне от 0 до 1.

В общем случае, если в системе возможна реализация различных процессов, приводящих к выходу ее из текущего состояния i и переходу в новое состояние j , то плотность вероятности выхода системы из состояния i может быть оценена с использованием теории пуассоновских процессов в соответствии с зависимостями:

$$p_{\text{вых}}(t) = k_{\text{tot}} e^{-k_{\text{tot}} t}, \quad (5.7)$$

$$k_{\text{tot}} = \sum_j k_{ij}, \quad (5.8)$$

где k_{tot} – константа скорости выхода системы из текущего состояния, определяемая как сумма констант скорости всех элементарных процессов.

Таким образом, среднее время ожидания выхода системы из текущего состояния определяется с использованием выражения:

$$\Delta t_{\text{вых}} = -\frac{\ln(\rho_2)}{k_{\text{tot}}}. \quad (5.9)$$

Время выхода системы из состояния i зависит только от общей константы скорости. Новое состояние системы j , очевидно, зависит от того, какой именно произошёл процесс. Состояние системы j является исходным для следующего шага алгоритма БКЛ, время выхода из которого также оценивается с использованием уравнения (5.7).

Процесс, который приводит к переходу $i \rightarrow j$, в алгоритме БКЛ определяется случайным образом. В работе [290] приводится следующее описание процедуры такого выбора. Во-первых, составляется «башня» из сегментов, величина которых пропорциональна k_{tot} . Во-вторых, выбирается случайное число ρ_1 в диапазоне от 0 до 1 и умножается на k_{tot} . Полученное число «укажет» на процесс, который должен быть выполнен. Таким образом, вероятность протекания быстрых процессов по сравнению с медленными выше, поскольку они имеют более высокую «толщину» сегмента в «башне».

Основная сложность при реализации КММК заключается в определении констант скоростей соответствующих процессов. Эти константы могут быть найдены на основании формулы Эйринга - Поляни:

$$k_{ij} = \frac{q_{TS}^{vib}}{q_i^{vib}} \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}} = k_0 \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}}, \quad (5.10)$$

где q_{TS}^{vib} и q_i^{vib} – статистические суммы системы в переходном и исходном состояниях соответственно,

k_B – постоянная Больцмана,

h – постоянная Планка,

ΔE_{ij} – активационный барьер процесса.

Значение коэффициента k_0 , как правило, находится в диапазоне $1 \dots 10$, что делает величину всего предэкспоненциального фактора равной $10^{12} \dots 10^{13} \text{ c}^{-1}$ [290].

При анализе диффузионных процессов определение величины ΔE_{ij} заключается в поиске такой траектории движения атома из начальной точки в конечную, которая характеризуется седловой точкой с наименьшим возможным значением энергии. Значение ΔE_{ij} определяется как разница между начальной энергией системы и энергией системы в седловой точке. В данной работе эта задача решалась с использованием метода упругой ленты (англ. *Nudged Elastic Band* = *NEB*), реализованного в программном пакете *GPAW*.

Перед тем как описать результаты КММК-моделирования, рассмотрим результаты анализа возможных перемещений атомов с использованием метода упругой ленты.

5.2.1. Анализ возможных скачков атомов с использованием метода упругой ленты

В качестве примеров рассмотрены некоторые типы скачков атомов в соединении $TiAl_3$. Как правило, наиболее благоприятным механизмом самодиффузии в упорядоченных соединениях, таких как триалюминид титана, является миграция атомов в собственной подрешётке путём скачков «на место ближайшего соседа» (при условии наличия в данной позиции вакансии). Отмеченный механизм является благоприятным по ряду причин. Во-первых, он не

нарушает строгий порядок в расположении атомов, соответствующий упорядоченным соединениям. Во-вторых, для него характерно наиболее короткое перемещение по сравнению со скачками на место атома «следующего за ближайшим соседом». Таким образом, как правило, указанные перемещения являются наименее энергозатратными.

Как показано на рисунках 5.1 и 5.2, в решётке $TiAl_3$ есть две неэквивалентные позиции алюминия – $Al1$ (позиция $2b$: $x = 0$; $y = 0$; $z = 0,5$) и $Al2$ (позиция $4d$: $x = 0$; $y = 0,5$; $z = 0,25$). При этом каждый атом $Al1$ в ближайшем окружении имеет 8 атомов $Al2$, 4 атома Ti и ни одного атома $Al1$. Каждый атом $Al2$, в свою очередь, среди ближайших соседей имеет 4 атома $Al2$, 4 атома $Al1$ и 4 атома Ti . Соответственно вакансия V_{Al1} будет окружена 8 атомами $Al2$ и 4 атомами Ti , а вакансия V_{Al2} – 4 атомами $Al1$, 4 атомами $Al2$ и 4 атомами Ti . Вакансия на месте титана (V_{Ti}) окружена атомами $Al1$ и $Al2$. Таким образом, исходя из этого простого анализа, можно сделать вывод о том, что диффузия титана в своей подрешётке путём скачков на место ближайшего соседа возможной не представляется.

В рамках данной работы в первую очередь рассматривались следующие типы перемещений (скачки в своей подрешетке на место ближайшего соседа):

1. $Al2 \rightarrow V_{Al2}$;
2. $Al1 \rightarrow V_{Al2}$;
3. $Al2 \rightarrow V_{Al1}$.

Кроме того, анализировались перемещения атома на место ближайшего соседа, который относится к «чужой» подрешётке:

4. $Al1 \rightarrow V_{Ti}$;
5. $Al2 \rightarrow V_{Ti}$;
6. $Ti \rightarrow V_{Al1}$;
7. $Ti \rightarrow V_{Al2}$.

Для того чтобы продемонстрировать низкую вероятность скачков на место «следующее за ближайшим соседом», были рассмотрены также следующие типы перемещений:

8. $Ti \rightarrow V_{Ti}$;

9. $Al1 \rightarrow V_{Al1}$.

Результаты анализа перечисленных скачков с применением метода упругой ленты представлены на рисунке 5.5. Аналогичные скачки для триалюминида циркония и триалюминида ниобия представлены на рисунке 5.6, а значения энергии активации всех возможных перемещений приведены в таблице 5.4. Согласно проведенным расчетам, наименьшая энергия активации (0,587 эВ) характерна для скачков $Al2 \rightarrow V_{Al2}$. Перемещения $Al1 \rightarrow V_{Al2}$ и $Al2 \rightarrow V_{Al1}$ более энергозатратны (0,906 эВ и 1,154 эВ). Таким образом, несмотря на то, что алюминий образует «пронизывающую» подрешетку и имеет возможность диффундировать по вакансионному механизму в любом направлении, вероятность скачков в плоскостях, параллельных (001), будет существенно выше, чем скачков, ориентированных перпендикулярно этим плоскостям.

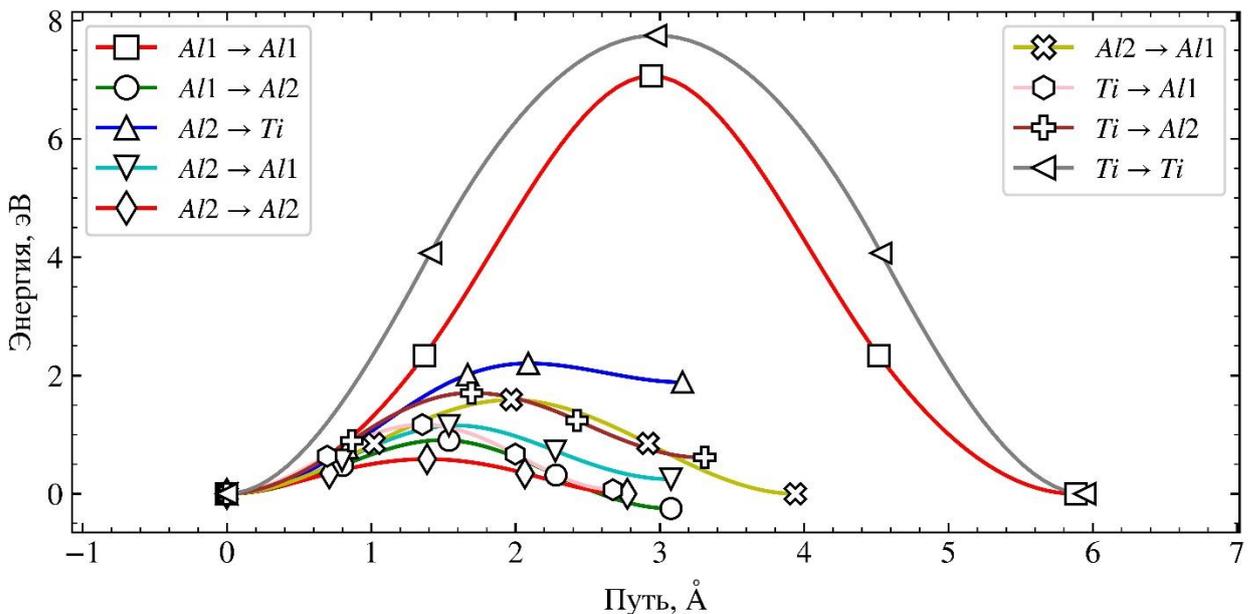


Рисунок 5.5 – Активационные барьеры некоторых типичных скачков атомов в триалюминиде титана, рассчитанные с использованием метода упругой ленты

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что скачки на место следующего ближайшего соседа, такие как $Ti \rightarrow V_{Ti}$ и $Al1 \rightarrow V_{Al1}$, настолько энергозатратны, что такой механизм миграции атомов можно практически полностью исключить из рассмотрения. Данный факт имеет особое значение при анализе процесса диффузии титана. Фактически диффузия титана путем перескоков внутри своей собственной подрешётки невозможна и для реализации процесса необходимо рассматривать другие механизмы.

Диффузия на место ближайшего соседа, принадлежащего чужой подрешетке, приводит одновременно к формированию антиструктурного дефекта и появлению вакансии. Следует отметить, что энергия активации перехода алюминия на место V_{Ti} достаточно велика. Например, перемещение $Al2 \rightarrow V_{Ti}$ не имеет выраженной седловой точки, т.е. на всём пути перемещения атома энергия возрастает. Таким образом, в конечной точке система не стабильна, что приводит к мгновенному возврату алюминия на исходную позицию. Другими словами, указанный тип скачков приводит к появлению вакансии V_{Al2} и антиструктурного дефекта Al_{Ti} , совместное существование которых настолько энергетически не выгодно, что система в таком состоянии существовать не может и по этой причине стремится вернуться к своей исходной конфигурации. Перемещение $Al1 \rightarrow V_{Ti}$ в принципе возможно, поскольку характеризуется наличием седловой точки. При этом энергия активации прямого перехода (2,206 эВ) велика, а обратного – мала (0,319 эВ). Таким образом несмотря на то, что скачки отмеченного типа в принципе возможны, они являются энергозатратными. В данном случае вероятность обратного скачка столь велика, что такой тип миграции алюминия также имеет смысл исключить из рассмотрения.

Следует отметить, что перемещение $Ti \rightarrow V_{Al1}$ характеризуется активационным барьером на уровне 1,170 эВ, тогда как для обратного процесса эта величина составляет 1,100 эВ. Другими словами, миграция титана по подрешётке алюминия путём создания антиструктурных дефектов менее энергозатратна, чем миграция путем скачков внутри своей собственной подрешётки. Подобный тип скачков называется механизмом антиструктурных мостиков (англ. «*antistructural*

bridge»). Однако, поскольку он приводит к нарушению упорядоченного расположения титана и алюминия, данный механизм требует каскада дополнительных перемещений, которые могут восстановить пространственное расположение атомов (например, так называемый шестипрыжковый цикл). Полная совокупность таких перемещений методом упругой ленты в настоящей работе не рассматривалась.

В целом для триалюминидов циркония и ниобия характерны такие же закономерности, как и для триалюминида титана. Основные отличия заключаются лишь в абсолютных значениях энергии.

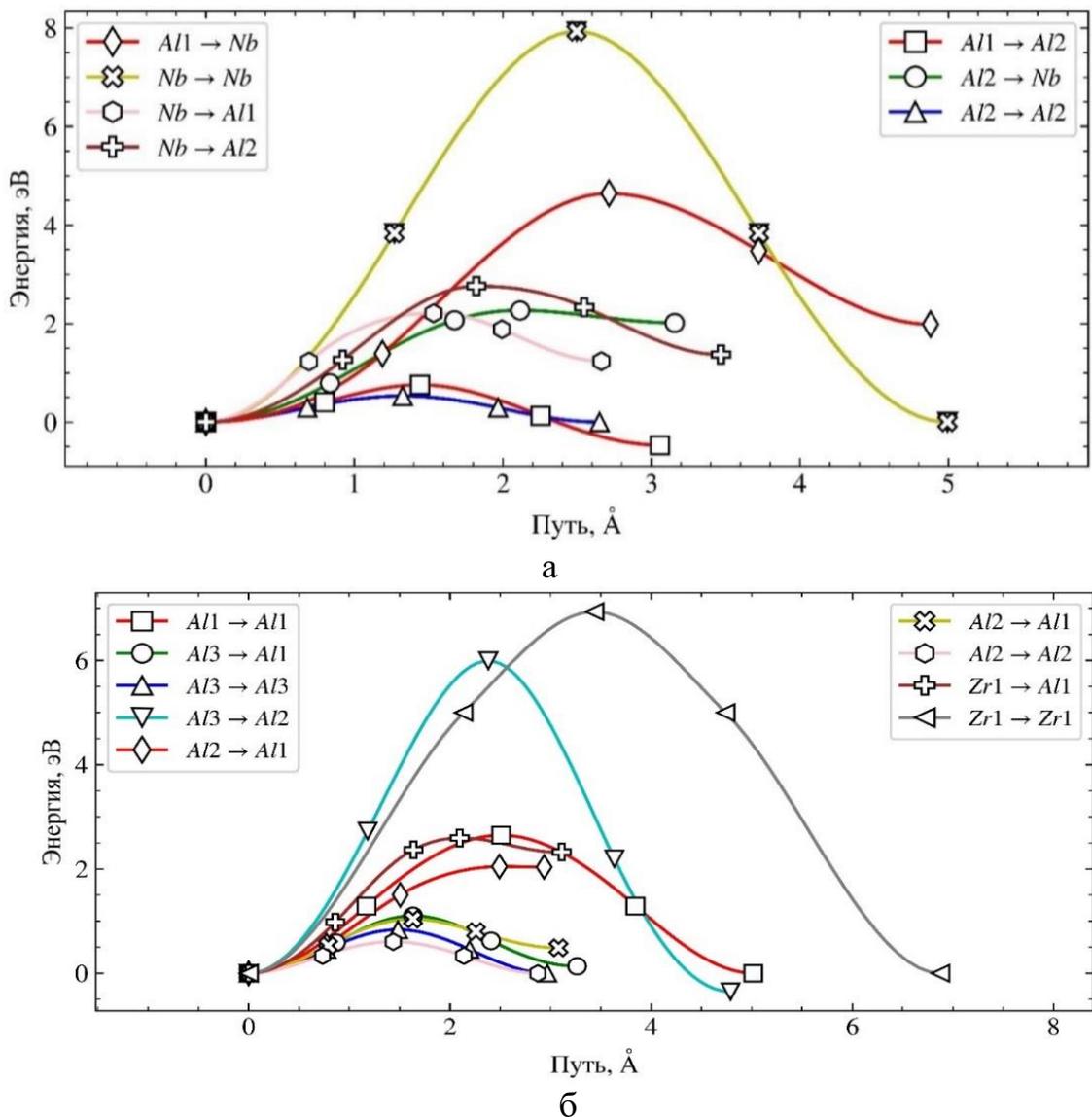


Рисунок 5.6 – Активационные барьеры некоторых типичных скачков атомов в триалюминиде ниобия (а) и триалюминиде циркония (б), рассчитанные с использованием метода упругой ленты

Таблица 5.4 – Активационные барьеры прямых/обратных скачков для различных вариантов перемещения атомов (эВ)

Начальная позиция	Конечная позиция	Соединение		
		<i>TiAl₃</i>	<i>NbAl₃</i>	<i>ZrAl₃</i>
<i>Al1</i>	V_{Al1}	7,066/7,066	7,596/7,596	2,648/2,648
<i>Al1</i>	V_{Al2}	0,906/1,154	0,7581/1,2261	
<i>Al1</i>	V_{Me}	неустойч.	неустойч.	
<i>Al2</i>	V_{Al2}	0,587/0,587	0,5337/0,5337	0,6057/0,6057
<i>Al2</i>	V_{Al1}	1,154/0,906	1,2261/0,7581	1,0386/ -
<i>Al2</i>	V_{Me}	2,206/0,319	2,2695/0,2542	
<i>Al3</i>	V_{Al3}	-	-	0,8358/0,8358
<i>Al3</i>	V_{Al1}	-	-	1,1028/ -
<i>Al3</i>	V_{Al2}	-	-	5,9915/ -
<i>Me</i>	V_{Me}	7,751/7,751	7,9308/7,9308	6,935/6,935
<i>Me</i>	V_{Al1}	1,170/1,100		2,596
<i>Me</i>	V_{Al2}	1,708/1,095		

5.2.2 Анализ процесса перемещения вакансий в подрешетке алюминия триалюминид титана

На основании анализа литературных данных и результатов исследований, представленных в предыдущих разделах диссертации, можно сделать вывод о том, что алюминий в исследуемых триалюминиде диффундирует гораздо быстрее, чем другой металл. При этом наиболее частым процессом является скачок алюминия на место ближайшего соседа. Ниже данный процесс рассмотрен более подробно с применением метода КММК.

Подставляя в формулу (5.10) величину энергетических барьеров, приведенных в таблице 5.4, можно вычислить константы скоростей возможных процессов. Используя подход, описанный в работе [290], возьмём для простоты анализа $k_0 = 1$. Полученные расчетным методом значения k представлены в таблице 5.5.

Следует отметить, во-первых, что во всех случаях константа скорости при реализации процессов $Al2 \rightarrow V_{Al2}$ выше, чем при любых других процессах.

Объясняется это существенно меньшим энергетическим барьером, характерным для перемещений такого типа. Это особенно важно потому, что величина энергетического барьера входит в показатель экспоненты (формула (5.10)). Во-вторых, необходимо подчеркнуть, что наименьшей константой скорости характеризуется процесс $Al2 \rightarrow V_{Al1}$. Связано это с тем, что энергия системы с вакансией, находящейся в положении $Al1$, существенно меньше энергии системы с вакансией в положении $Al2$ (см. таблицу 5.1). Таким образом, вакансия V_{Al1} «стремится» остаться в своей исходной позиции. В-третьих, следует отметить, что с ростом температуры относительная разница в константах скорости процессов снижается. Так, при 630°C (903 K) константа скорости процесса $Al1 \rightarrow V_{Al2}$ всего в 60 раз меньше константы скорости процесса $Al2 \rightarrow V_{Al2}$, тогда как вблизи комнатной температуры (300 K) она ниже на 5 порядков (в $2,2 \times 10^5$ раз).

Таблица 5.5 – Константы скоростей различных процессов миграции атомов в решётке триалюминида титана при температурах 300, 843 и 903 К (27, 570 и 630°C)

Процесс ($i \rightarrow j$)	ΔE_{ij}	k (Т = 300 К)	k (Т = 843 К)	k (Т = 903 К)
$Al2 \rightarrow V_{Al1}$	1,154	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^6$	$6,8 \times 10^6$
$Al1 \rightarrow V_{Al2}$	0,906	$3,7 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^7$	$1,7 \times 10^8$
$Al2 \rightarrow V_{Al2}$	0,587	$8,6 \times 10^2$	$5,4 \times 10^9$	10^{10}

С использованием представленных в таблице 5.5 значений констант скорости процесса проводилась серия из 10000 расчетов методом КМК. Каждое моделирование в серии, в свою очередь, состояло из 10000 итераций, выполненных в соответствии со следующим алгоритмом.

1. В начальный момент времени случайным образом выбиралось расположение вакансии в позиции $Al1$ или $Al2$.
2. По формуле (5.6) вычислялось время $\Delta t_{\text{вых}}$ до следующего скачка вакансии.
3. Счётчик модельного времени увеличивался на $\Delta t_{\text{вых}}$.

4. В соответствии с алгоритмом, описанным в подразделе 5.2.1, выбиралась новая позиция вакансии и осуществлялся обмен местами атома и вакансии.

5. Счётчик итераций увеличивался на 1, новая итерация начиналась с пункта 2.

На основании проведённых расчетов были выявлены следующие закономерности. Во-первых, на каждые 10000 тысяч скачков атомов среднее количество скачков типа $Al2 \rightarrow V_{Al1}$ и $Al1 \rightarrow V_{Al2}$ составляет лишь 7,3 и 6,8 соответственно (рисунок 5.7 а, б). Полученные значения друг другу очень близки, что является не совсем очевидным фактом, поскольку энергетические барьеры и константы скоростей данных процессов заметно отличаются. Так, при 903 К (630 °С) константа скорости для перемещения типа $Al1 \rightarrow V_{Al2}$ в 25 раз меньше, чем для перемещения $Al2 \rightarrow V_{Al1}$. Однако, поскольку позиция $Al1$ окружена лишь атомами $Al2$ и Ti , то каждое перемещение $Al2 \rightarrow V_{Al1}$ в итоге заканчивается перемещением $Al1 \rightarrow V_{Al2}$.

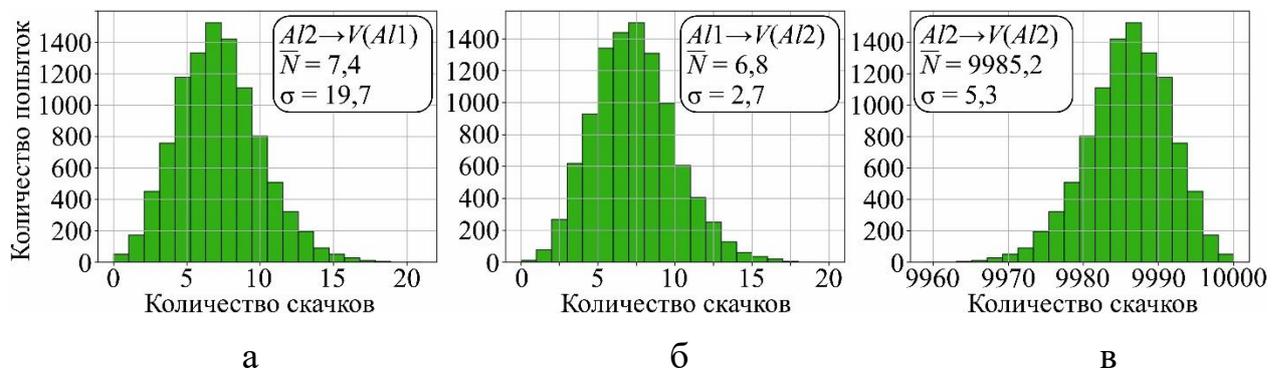


Рисунок 5.7 – Гистограммы частот различных типов перемещений вакансий в триалюминиде титана, полученные с использованием КММК-моделирования.

а – $Al2 \rightarrow V_{Al1}$; б – $Al1 \rightarrow V_{Al2}$; в – $Al2 \rightarrow V_{Al2}$

Во-вторых, основную часть перемещений (9985,8 из 10000) составляют скачки типа $Al2 \rightarrow V_{Al2}$, т.е. перемещения в направлениях, параллельных плоскости (001) (рисунок 5.7 в). Таким образом, процесс диффузии алюминия в $TiAl_3$ по вакансионному механизму крайне анизотропен.

В-третьих, несмотря на существенную разницу (более, чем в 1000 раз) в количестве скачков в направлениях, параллельных и перпендикулярных плоскостям (001), среднеквадратичное смещение вакансии от начальной позиции в направлениях вдоль осей a или b элементарной ячейки отличается от смещения вдоль c всего в 24 раза (рисунок 5.8). При этом из-за симметрии решетки среднеквадратичные смещения вдоль осей a и b совпадают.

Коэффициент диффузии вакансии можно оценить с использованием выражения:

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{6t}, \quad (5.11)$$

где t – продолжительность моделирования (в данном случае, время, затрачиваемое на 10000 скачков вакансии), $\langle x^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние, пройденное вакансией.

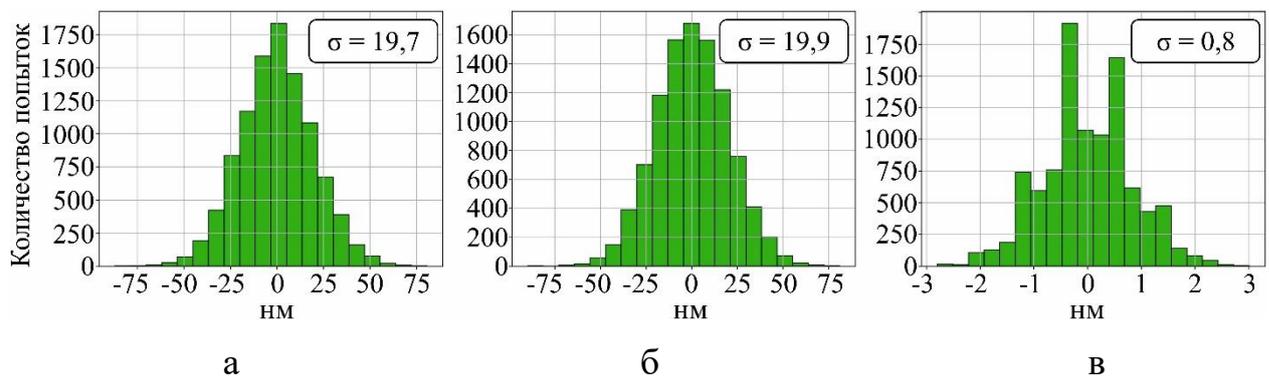


Рисунок 5.8 – Разница в начальной и конечной позициях вакансии (нм) после завершения моделирования. Гистограммы построены на основании 10000 последовательных расчетов методом КММК

Таким образом, коэффициент диффузии вакансии D_v составляет 5×10^{-7} м/с².

Следует отметить, что полученная величина напрямую не характеризует скорость процесса массопереноса, так как относится к скорости перемещения именно вакансий, а не атомов в кристаллическом материале. Для того, чтобы из коэффициента диффузии вакансий получить коэффициент диффузии атомов, необходимо учесть равновесную концентрацию вакансий. Таким образом,

расчётное значение коэффициента самодиффузии алюминия в решётке триалюминида титана составляет $\sim 5 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. Указанная величина существенно ниже коэффициента самодиффузии, определённого авторами исследования [179], а также значения, полученного в настоящей работе. Зафиксированные в работе несоответствия обусловлены следующими факторами. Во-первых, в расчётах во внимание принимался только вакансионный механизм диффузии, а другие варианты перемещения атомов алюминия не учитывались. Во-вторых, в реальных кристаллах процессы зернограничной диффузии, а также диффузии вдоль дислокаций могут вносить значительный вклад при низких температурах. Температура 903 К (630 °С) существенно ниже температуры плавления триалюминида титана $\sim 1685 \text{ К}$ (1412 °С). Таким образом, вклад дефектов кристаллической решётки в общую величину коэффициента диффузии при данной температуре может быть весьма значимым.

Следует отметить, что использованный в данном разделе подход к моделированию процесса перемещения атомов к атомам титана применить сложно, поскольку диффузия этого элемента по механизму скачков на вакантное место ближайшего соседа является маловероятной. Диффузия титана определяется, вероятно, более сложными механизмами массопереноса, такими, например, как шестипрыжковый цикл. Использованный метод не подходит также для анализа диффузии алюминия по межузельному механизму. В следующем подразделе особенности межузельной диффузии алюминия рассмотрены с применением метода молекулярной динамики.

5.3 Анализ механизмов диффузии в фазе $TiAl_3$ с использованием метода молекулярной динамики

Кинетика формирования слоя $TiAl_3$ при реакционном спекании пластин титана и алюминия, а также особенности текстуры, формируемой в процессе роста интерметаллида, в значительной степени связаны с явлением самодиффузии в

триалюминиде титана. Следует подчеркнуть, что диффузия алюминия и титана в $TiAl_3$ в современной литературе практически не описана. Это связано, вероятно, с тем, что сплавы на основе соединения $TiAl_3$ находят ограниченное применение в промышленности, что обусловлено их высокой хрупкостью.

В данном разделе рассматриваются возможные механизмы диффузии алюминия и титана в триалюминиде титана – вакансионный и межузельный, а также представлена схема шестипрыжкового цикла, который может являться одним из механизмов диффузии неосновного элемента в структуре типа $D0_{22}$ и в более сложных построениях на ее основе. Для понимания механизмов миграции атомов в растущем интерметаллическом слое используется анализ геометрических особенностей различных структур (ближайшее окружение разных атомов, длина межатомных связей и т.д.), а также привлекается метод молекулярной динамики. При этом, поскольку $D0_{22}$ -триалюминид титана и сверхструктура Ti_8Al_{24} соответствуют структуре типа $L1_2$, в процессе дальнейшей дискуссии диффузионные пути обсуждаются сначала для структуры $L1_2$, затем для структуры $D0_{22}$, и, наконец, для сверхструктуры Ti_8Al_{24} .

5.3.1 Геометрические особенности кристаллической структуры $L1_2$ триалюминид титана

Ячейка $L1_2$ -разновидности триалюминид титана представлена на рисунке 5.9. Поскольку связь атомов алюминия и титана носит преимущественно ковалентный характер [292, 293], пропорции атомов представлены исходя из их ковалентных радиусов ($r_{Ti} = 1,6 \text{ \AA}$, $r_{Al} = 1,21 \text{ \AA}$ [294]). Такое допущение следует принимать с осторожностью в связи с тем, что модель жестких сфер во многих случаях является упрощённым представлением реальной кристаллической структуры материалов. Анализируя рисунок 5.9, можно отметить, что в данной структуре атомы титана в качестве ближайших соседей имеют только атомы алюминия, ограничивающие NN -перемещения. В то же время подрешетка алюминия является «пронизывающей» и атомы этого элемента могут диффундировать путем NN -скачков в нескольких направлениях. Таким образом,

для $L1_2$ -триалюминиды титана диффузия алюминия должна происходить гораздо быстрее, чем диффузия титана.

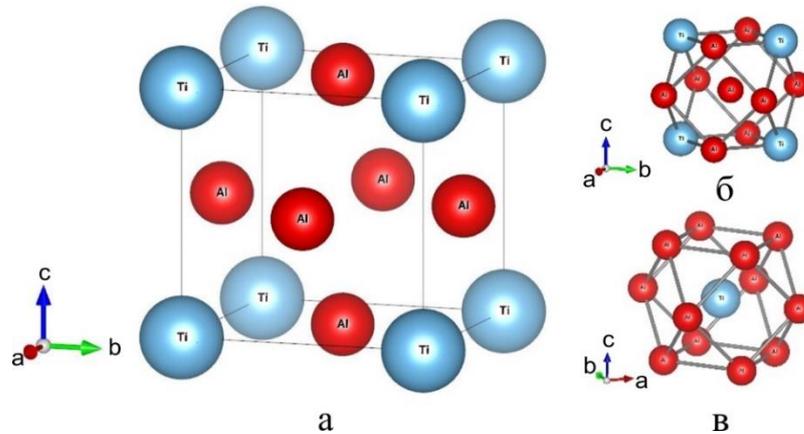


Рисунок 5.9 – Структура триалюминиды титана типа $L1_2$. а – элементарная ячейка, б – окружение атомов алюминия; в – окружение атомов титана

Такое поведение характерно для большинства интерметаллидов со структурой $L1_2$, например, для соединений Ni_3Al , Ni_3Ge и Cu_3Au . Оно получило название «правила Cu_3Au » и заключается в том, что для большинства упорядоченных интерметаллидов с общей формулой A_mB_n при условии, что $m/n > 2$ диффузия основного элемента происходит существенно быстрее, чем дополнительного [232]. Исходя из имеющихся данных о диффузии в интерметаллидах, можно ожидать, что диффузия алюминия в $L1_2$ -триалюминиде титана могла бы развиваться по вакансионному механизму посредством NN -скачков.

С позиции межузельного механизма диффузии большое значение имеют особенности расположения пустот (пор) в атомной структуре материала. В $L1_2$ -триалюминиде титана следует выделять две разновидности октаэдрических пор и одну разновидность тетраэдрических пор (рисунок 5.10). В соответствии с моделью жестких сфер, диаметр октаэдрической поры, образованной шестью атомами алюминия, находящимися на противоположных гранях элементарной ячейки (рисунок 5.10 а), является достаточно большим и составляет 1,431 Å, если исходить из ковалентного радиуса алюминия, или 0,991 Å, исходя из металлического радиуса алюминия (1,43 Å [295]).

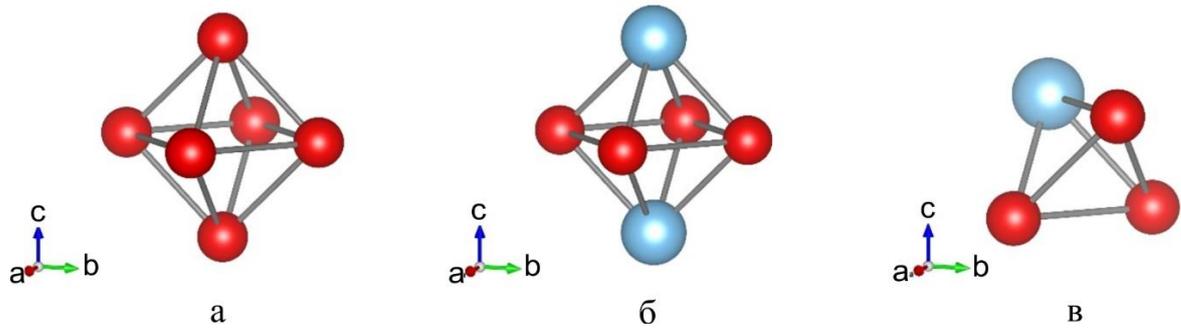


Рисунок 5.10 – Пустоты между атомами в триалюминиде титана типа $L1_2$.

а – октаэдрическая пора #1; б – октаэдрическая пора #2; в – тетраэдрическая пора

Заметно меньшим является диаметр октаэдрической поры, образованной двумя атомами титана и четырьмя атомами алюминия (рисунок 5.10 б). Ограничивается он размером атомов титана. Так, зазор между атомами титана составляет $0,651 \text{ \AA}$, если для вычислений использовать ковалентные радиусы элементов. Используя для расчета металлические радиусы (для титана - $1,47 \text{ \AA}$ [295]), зазор составит $0,911 \text{ \AA}$. Размер тетраэдрической поры, представленной на рисунке 5.10 в, чрезвычайно мал по сравнению с размером атома алюминия для того чтобы рассматривать возможность ее участия в процессе диффузии.

С позиции межузельного механизма диффузии интерес представляют достаточно крупные октаэдрические поры #1. В силу симметрии эти поры образуют своеобразные каналы, распространяющиеся в совокупности направлений $\langle 100 \rangle$.

Возможные механизмы миграции титана в $L1_2$ -триалюминиде титана представляются менее понятными, чем в алюминии. Как уже отмечалось, атом титана со всех сторон окружен атомами алюминия (рисунок 5.9 в), что должно затруднять его перемещение на место вакансии собственной подрешетки. Вместе с тем размер атомов титана (в особенности ковалентный) больше, чем у атомов алюминия, что также затрудняет его миграцию по межузельному механизму. При этом диффузия титана по вакансиям подрешетки алюминия будет нарушать порядок структуры за счет создания антиструктурных дефектов.

В ряде интерметаллидов (в особенности со структурой $B2$) самодиффузия при низких температурах происходит по механизму цикла из шести прыжков (англ. *6JVC = six jump vacancy cycle*), в котором могут участвовать вакансии лишь одной

из подрешеток [296]. Полный цикл механизма $6JVC$ приводит к миграции атомов обоих элементов, входящих в соединение без нарушения порядка в расположении атомов. При этом на промежуточных стадиях цикла порядок в расположении атомов может временно нарушаться. Такой механизм миграции «второстепенного» элемента возможен и в структуре типа $L1_2$. Его схема, представлена, например, в работах [297, 298]. Тем не менее, экспериментальных данных об эффективности такого механизма в $L1_2$ -интерметаллидах нет.

Следует отметить, что представленный выше анализ дефектов и наиболее вероятных механизмов миграции атомов не позволяет объяснить формирование наблюдаемой в экспериментах волокнистой текстуры [001] со стороны титана и текстуры $\langle 100 \rangle$ со стороны алюминия. Так как геометрия кристаллических структур $TiAl_3$ и Ti_8Al_{24} влияет на пути диффузии алюминия и титана, необходимо дополнительно рассмотреть их особенности.

5.3.2 Возможные пути диффузии алюминия и титана с учетом геометрических особенностей кристаллической $D0_{22}$ -структуры

Элементарная ячейка $D0_{22}$ -триалюминиды титана представлена на рисунке 5.11. Можно отметить, что формирование структуры типа $D0_{22}$ из $L1_2$ сопровождается не только сдвигом плоскостей (001) в направлении $\frac{1}{2}[110]$, но также и заметным растяжением ячейки в направлении c . Другими словами, соотношение c/a в $D0_{22}$ -триалюминиде титана не равно 2. В соответствии с кристаллографическими данными, представленными в работе [38], $c/a = 2,23$.

В структуре $D0_{22} - TiAl_3$ все позиции атомов титана кристаллографически эквивалентны. Как и в структуре $L1_2$, каждый из атомов титана со всех сторон окружен атомами алюминия (рисунок 5.11 б). Вместе с тем для этой структуры характерны две различные позиции атомов алюминия – $A1$ $[[0\ 0\ \frac{1}{2}]]$ и $A2$ $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]]$ (рисунок 5.11 в, г). Формирование волокнистой текстуры [001] можно было бы объяснить преимущественной диффузией атомов алюминия по вакансионному механизму вдоль направления c . Для этого по какой-либо причине последовательность скачков атомов алюминия типа “ $A1-A2-A1-A2...$ ” должна быть более предпочтительной, чем последовательность скачков типа

“Al2-Al2-Al2-Al2...”. Данный факт, однако, противоречит результатам расчетов, представленных в предыдущих разделах. Рассмотрим особенности миграции алюминия в решётке триалюминиде титана по межузельному механизму.

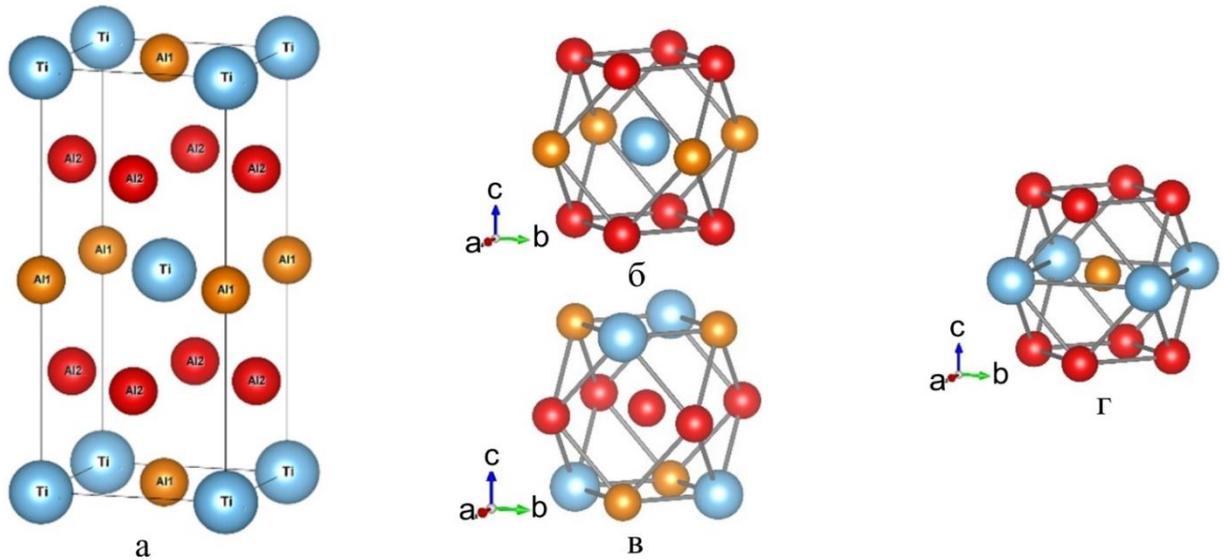


Рисунок 5.11 – Структура триалюминиде титана типа $D0_{22}$. а – элементарная ячейка; б – окружение атомов титана; в – окружение атомов алюминия Al2, г – окружение атомов алюминия Al1

Вид октаэдрических и тетраэдрических пор в структуре $D0_{22}$ -TiAl₃ отражен на рисунке 5.12. Октаэдрическая пора, представленная на рисунке 5.12 а, отличается от октаэдрической поры #1 в $L1_2$ -структуре (рисунок 5.10 а) тем, что один из атомов алюминия заменяется атомом титана. Октаэдрическая пора #2 (рисунок 5.12 б) в структуре $D0_{22}$ близка к октаэдрической поро #2 в структуре типа $L1_2$ (рисунок 5.10 б). В структурах $D0_{22}$ и $L1_2$ идентично также расположение атомов, образующих тетраэдрические поры (рисунок 5.12 в).

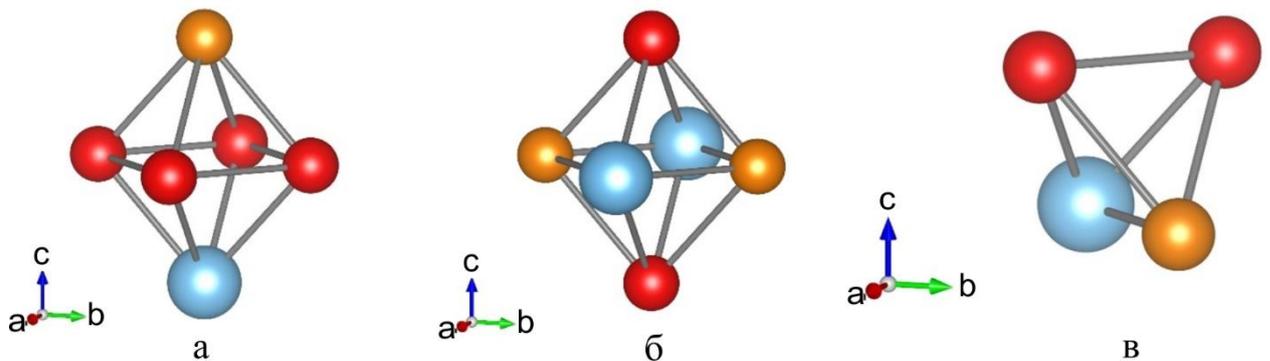


Рисунок 5.12 – Пустоты между атомами в триалюминиде титана типа $D0_{22}$. а – октаэдрическая пора #1; б – октаэдрическая пора #2; в – тетраэдрическая пора

Поскольку октаэдрические поры #1 крупнее чем #2, они представляют больший интерес с позиции межузельного механизма диффузии. На рисунке 5.13 показана пространственная конфигурация тетраэдрических пор #1 в $D0_{22}$ -триалюминиде титана. Эти поры можно представить в виде цепочек, вытянутых в направлении $[001]$. Допуская, что диффузия алюминия в структуре $D0_{22}$ триалюминиды титана способна развиваться по межузельному механизму, можно предположить, что каждая такая цепочка является каналом для миграции межузельных атомов.

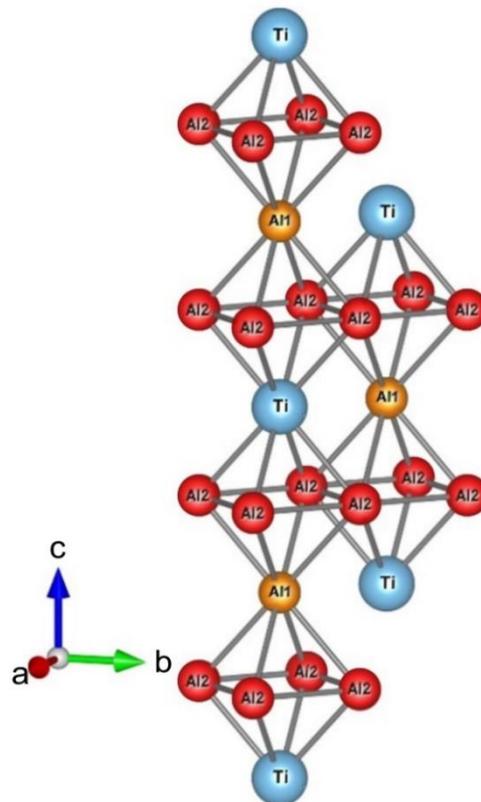


Рисунок 5.13 – Две соседние цепочки октаэдрических пор типа #1 в структуре $D0_{22}$ -триалюминиды титана, вытянутые вдоль направления $[001]$

Предполагая, что октаэдрическая пора #1 в $D0_{22}$ -триалюминиде титана существенно не отличается от октаэдрической поры #1 в $L1_2$ -триалюминиде титана, следует отметить, что размер атома алюминия явно крупнее размера поры. Так, в зависимости от способа оценки атомного размера отношение радиуса поры к радиусу атома алюминия находится в пределах $0,34...0,59$.

Таким образом, внедрение атома алюминия в пору должно приводить к существенным искажениям структуры и в этой связи может показаться

маловероятным. Тем не менее, примеры диффузии крупных атомов по межузельному механизму в алюминиды титана иногда встречаются. Как правило, такой механизм миграции примесных элементов допускают в том случае, когда вакансионный механизм не может объяснить наблюдаемые экспериментально результаты. Так, например, считается, что быстрая диффузия относительно крупных атомов Ni и Fe в интерметаллиде Ti_3Al (структура $D0_{19}$) объясняется значительным вкладом межузельного механизма [299].

Атомы титана, располагающиеся вдоль одной цепочки, также могут представлять препятствия для миграции атомов алюминия и служить аргументом против межузельного механизма диффузии. В пределах одной цепочки пор, вытянутой вдоль направления $[001]$, каждая следующая пора представляет собой зеркальное отражение предыдущей, что обусловлено наличием в пространственной группе $I4/mmm$ плоскости симметрии, проходящей через начало координат ячейки перпендикулярно направлению $[001]$. Следует отметить также, что две соседние цепочки октаэдрических пор #1 сдвинуты друг относительно друга на величину $\frac{c}{2}$ $[001]$. В следующем разделе будет показано, что эти две особенности дают возможность атомам алюминия «обходить» встречающиеся в пределах одного «канала» крупные атомы титана.

Как и в структуре $L1_2$, в $D0_{22}$ -триалюминиде титана не наблюдается очевидных каналов для диффузии титана. Можно, однако, отметить, что в $D0_{22}$ -триалюминиде титана атомы титана образуют слоистую структуру со слоями, перпендикулярными направлению $[001]$. При этом расстояние между ближайшими атомами титана, находящимися в одной плоскости (002) , составляет $3,847 \text{ \AA}$, тогда как кратчайшее расстояние между атомами титана, находящимися на соседних плоскостях этого семейства, гораздо больше ($5,088 \text{ \AA}$).

Как отмечалось ранее, формирование слоистой структуры приводит к существенной анизотропии в скорости диффузии атомов (что характерно, например, для соединения $TiAl$). Таким образом, из чисто геометрических соображений следует, что диффузия атомов титана в совокупности направлений $\langle 100 \rangle$ будет проходить существенно быстрее, чем в направлении $[001]$.

Один из вариантов передвижения атомов титана в триалюминиде титана заключается в его миграции по вакансиям подрешетки алюминия в соответствии с механизмом шестипрыжкового цикла (рисунок 5.14). При этом, кроме известных для структуры $L1_2$ плоского и углового циклов (рисунок 5.14 а, б) в структуре $D0_{22}$ можно допустить еще один вид плоского цикла (рисунок 5.14 в), который позволит атомам титана переходить на соседнюю плоскость (002). Наименьшей суммарной длиной скачков характеризуется цикл, представленный на рисунке 5.14 а и приводящий к диффузионным перемещениям титана в плоскости (002).

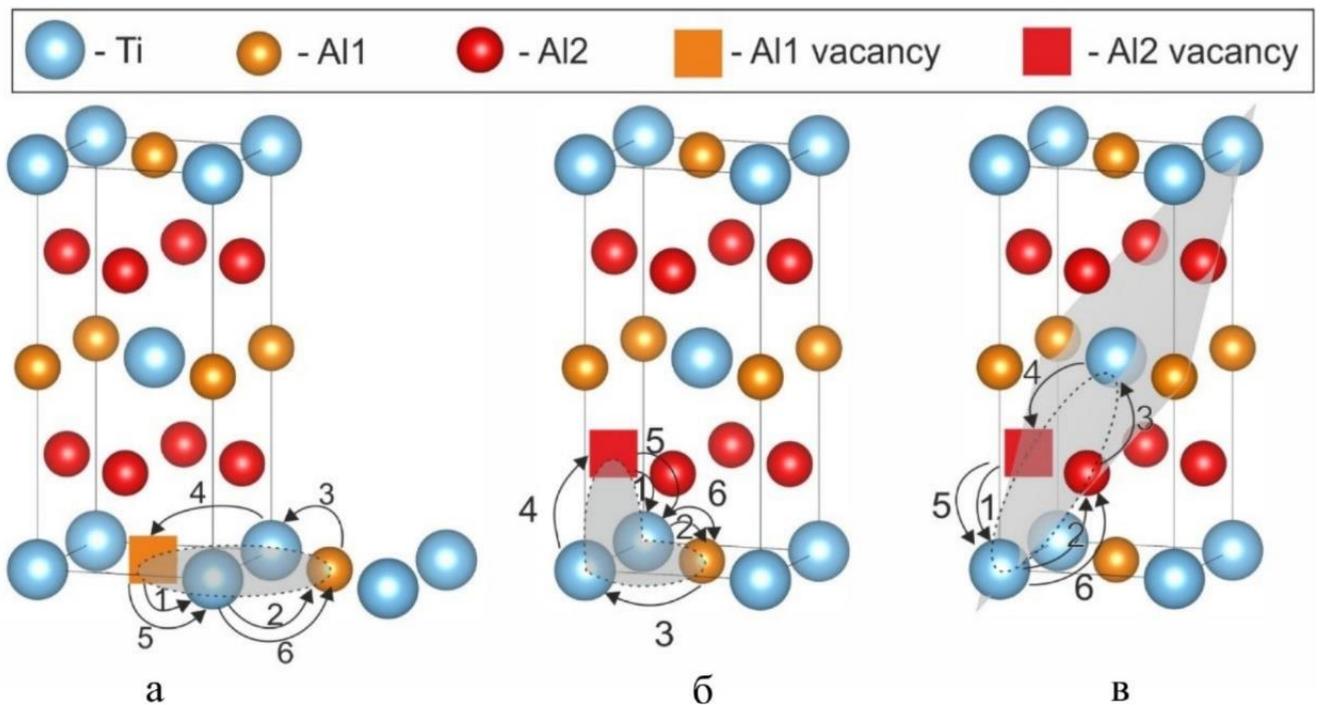


Рисунок 5.14 – Шестипрыжковые циклы миграции атомов титана в триалюминиде титана типа $D0_{22}$. Схемы (а, б) предложены в работе [297] и могут осуществляться в структуре $L1_2$; схема (в) иллюстрирует предложенный в данной работе плоский цикл в структуре $D0_{22}$

Следует отметить, что в тех случаях, когда шестипрыжковый цикл является основным для миграции обоих элементов, соотношение их коэффициентов диффузии находится в диапазоне от 0,5 до 2 [218]. Следовательно, этот механизм не является основным для диффузии алюминия в $D0_{22}$ -триалюминиде титана, но может рассматриваться в качестве вероятного основного механизма диффузии

титана, поскольку позволяет сохранить упорядоченное расположение алюминия и титана в соединении $TiAl_3$.

Резюмируя представленные в разделах 5.3.1 и 5.3.2 рассуждения, можно отметить, что вакансионный механизм миграции алюминия не даёт убедительных оснований считать, что его диффузия будет происходить преимущественно в направлении $[001]$. Однако можно с осторожностью допустить, что миграция атомов алюминия в направлении $[001]$ будет происходить по октаэдрическим межузлиям. Тем не менее, у данного предположения существуют несколько контраргументов. Кроме того, в структуре $D0_{22}$ не наблюдается очевидных каналов для диффузии атомов титана, однако его «слоистое» расположение позволяет предположить, что атомы титана будут мигрировать преимущественно в направлениях $\langle 100 \rangle$ и с трудом покидать исходную плоскость семейства $\{002\}$.

5.3.3 Миграция вакансий и межузельных атомов в соединении $TiAl_3$ ($D0_{22}$) на основании моделирования методом молекулярной динамики

Для того чтобы количественно оценить перемещение атомов алюминия и титана в структуре $D0_{22}$ и проследить траектории миграции атомов, в диссертационной работе был использован метод молекулярной динамики.

В первой симуляции бездефектный монокристалл триалюминида титана нагревался до $630\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживался при этой температуре. В течение 25 нс дефекты в структуре материала не возникали, и миграция атомов не начиналась. Объяснить это можно относительно низкой температурой, малым размером расчётной области и недостаточным временем наблюдения за объектом. При нагреве материала до $730\text{ }^\circ\text{C}$ практически сразу начиналось образование пар «вакансия – межузельный атом». Однако в дальнейшем такая симуляция не анализировалась, т.к. ее условия отличались от условий проведения эксперимента.

На следующих этапах симуляции в ячейку намеренно вводился дефект в виде вакансии или межузельного атома. Наблюдаемая система нагревалась до $630\text{ }^\circ\text{C}$. При этом анализировались миграция дефекта, а также сопутствующие этому явлению перемещения атомов алюминия и титана. Установлено, что при введении

вакансии на место алюминия ее миграция происходит преимущественно по позициям $A/2$ в плоскостях, параллельных (001), что совпадает с результатами, полученными при моделировании кинетическим методом Монте-Карло. Это связано, во-первых, с тем, что в анализируемой структуре расстояние $A/2-A/2$ меньше по сравнению с $A/1-A/2$. Во-вторых, согласно проведенным расчетам, энергия, требуемая для миграции вакансии алюминия в положение $A/1$ по направлению $\langle 011 \rangle$, в 1,2 раза превышает энергию миграции в положение $A/1$ по направлению $\langle 110 \rangle$.

Таким образом, при диффузии алюминия по вакансионному механизму «слоистое» расположение атомов $A/2$ и короткое расстояние $A/2-A/2$ являются факторами, способствующими миграции атомов преимущественно параллельно плоскостям (001), что также хорошо согласуется с результатами моделирования методами ТФП и КММК.

Интерес представляет миграция межузельного атома алюминия, расположенного в октаэдрической поре #1. Из симуляции следует, что ввиду зеркальной симметрии в расположении октаэдрических пор #1 при размещении атома алюминия в одной из них (рисунок 5.15 а) формируется своеобразный двойной дефект – находящийся в позиции $A/1$ атом смещается в позицию соседней октаэдрической поры #1 (рисунок 5.15 б), что приводит к появлению своеобразной «гантели».

Образование дефекта кристаллического строения в виде «гантели», когда оба атома алюминия смещаются симметрично в октаэдрические поры, является рациональным с энергетической точки зрения, т.к. позволяет уменьшить упругую деформацию системы за счет более эффективного использования объема пустот. Такой механизм формирования межузельных атомов характерен также для ГЦК-металлов, отношение размера октапоры которых к радиусу атома составляет 0,42 [300]. Упругое искажение приводит, естественно, к изменению позиций всех атомов, окружающих двойной дефект. На рисунке 5.15 б данный эффект не отражен.

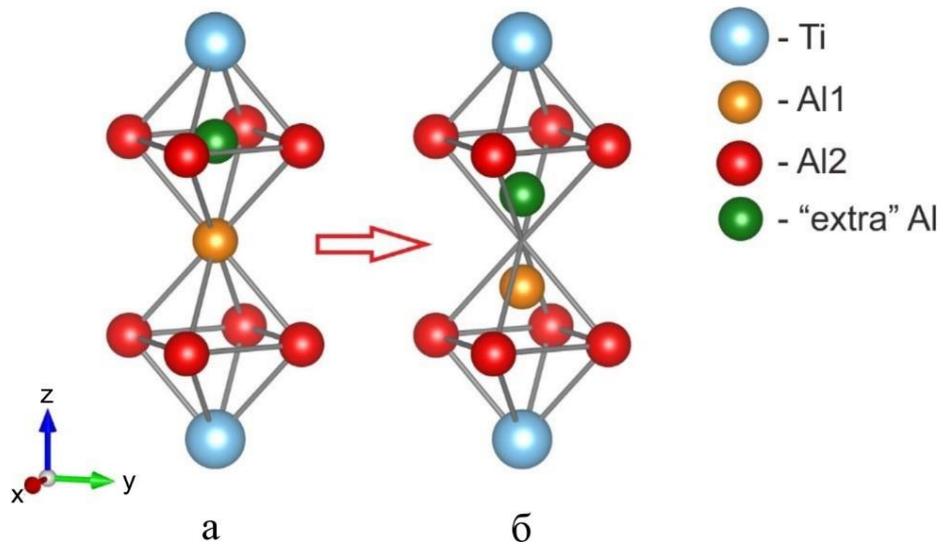


Рисунок 5.15 – Перемещение атома внедрения в структуре интерметаллида $TiAl_3$. а – дополнительный атом алюминия ("extra" Al), помещенный в октаэдрическое межузлие; б – формирование «двойного» дефекта (пара атомов алюминия ("extra" Al и Al1) располагается симметрично в двух межузлиях, образуя «гантель»). С целью упрощения сопутствующие смещения окружающих атомов на схеме не отражены

В соответствии с результатами симуляции миграция межузельных атомов алюминия происходит преимущественно вдоль $[001]$. Атомы титана в этом направлении не перемещаются и, таким образом, представляют собой препятствия на пути атомов алюминия. Как уже отмечалось ранее, для обхода атомов титана алюминий мигрирует по соседней цепочке октаэдрических пор #1, сдвинутой относительно данной цепочки на величину $\frac{c}{2} [001]$.

Проведя анализ результатов симуляции, в работе был сформулирован следующий механизм, позволяющий межузельным атомам алюминия обходить атомы титана и продолжать двигаться вдоль направления $[001]$ (рисунок 5.16). На первом этапе (рисунок 5.16 а) дополнительный атом алюминия, попадающий в октаэдрическую пору, приводит к формированию двойного дефекта в виде гантели, как это было показано ранее. Далее, один из атомов, входящих в «гантель», выталкивает атом алюминия Al2 в октаэдрическое межузлие, находящееся в соседней цепочке и сам занимает его позицию. При этом конфигурация атомов в

первом межузлии выравнивается (рисунок 5.16 б). Теперь двойной дефект в виде гантели формируется в соседней цепочке пор. Через какое-то время один из атомов, входящих в цепочку, выталкивает атом алюминия, находящийся в позиции $Al1$, и приводит к формированию двойного дефекта в исходной цепочке октаэдрических пор (рисунок 5.16 в). Таким образом, миграцию алюминия по октаэдрическим пустотам в структуре соединения $TiAl_3$ в направлении $[001]$ можно представить в виде миграции двойного дефекта от одной цепочки к другой.

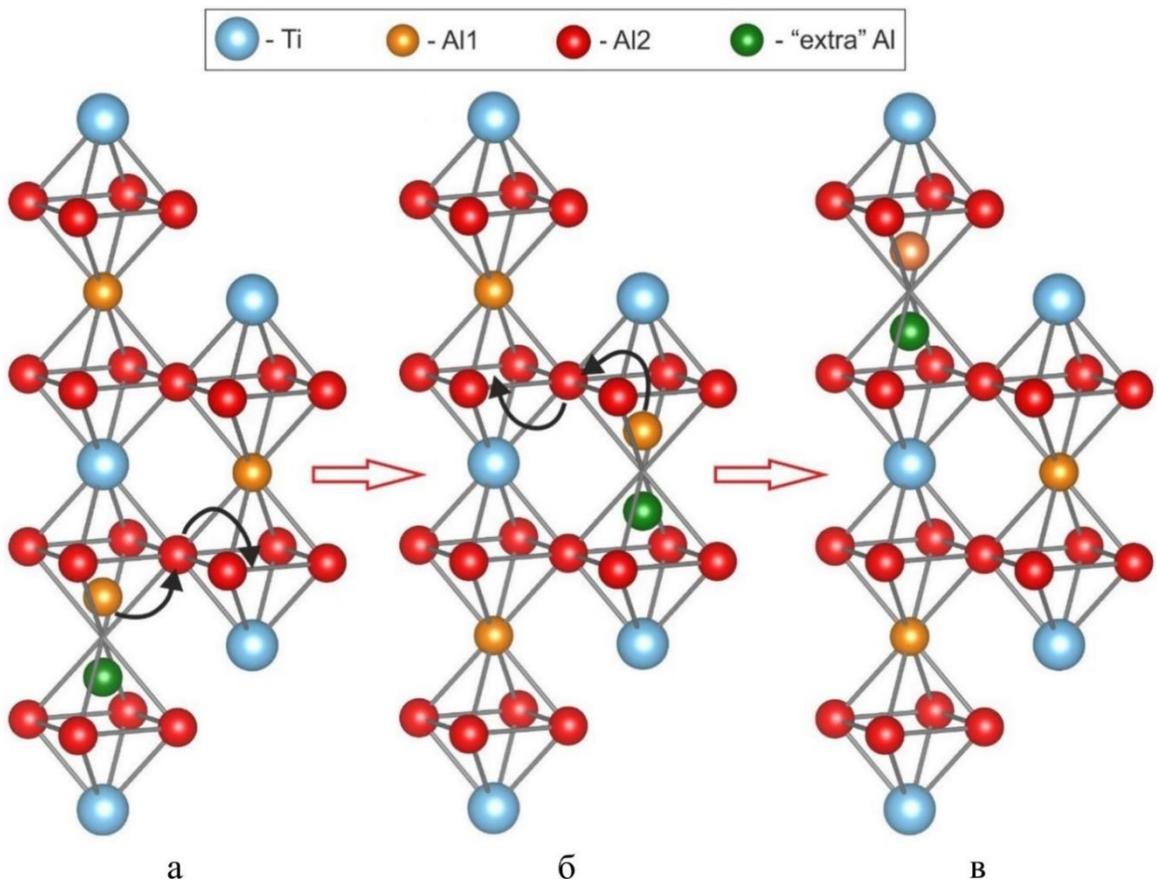


Рисунок 5.16 – Механизм миграции атомов алюминия по межузлиям в решетке соединения $TiAl_3$. а – перемещение вытесненного атома в соседнюю цепочку; б – вытеснение следующего атома и формирование дефекта в форме «гантели»; в – перемещение двойного дефекта к следующей цепочке

В соответствии с проведенной в работе симуляцией миграция титана происходит значительно реже и осуществляется преимущественно по вакансионному механизму за счет вакансий, присутствующих в подрешетке алюминия. При этом скачки атомов титана преимущественно происходили в

плоскости (002), в которой атом находился изначально. Выход атома титана из указанной плоскости наблюдался примерно в 100 раз реже.

5.3.4 Возможные каналы диффузии алюминия и титана в кристаллической структуре Ti_8Al_{24}

Элементарная ячейка структуры Ti_8Al_{24} достаточно громоздка и по этой причине на отдельном рисунке не представлена. Все атомы титана в ней так же, как и в структуре $D0_{22}$, в ближайшем окружении родственных атомов не имеют (рисунок 5.11 б). Для атомов алюминия характерны два типа окружения, похожие на окружение атомов алюминия в структуре $D0_{22}$ (рисунок 5.11 в, г). Анализ параметров решеток позволяет отметить, что структура соединения Ti_8Al_{24} в направлении [001] компактнее по сравнению с фазой $TiAl_3$. Это обстоятельство является причиной сокращения разницы в расстояниях между атомами алюминия различного типа и повышения вероятности скачков, обеспечивающих диффузию в направлении [001].

Октаэдрические поры в структуре Ti_8Al_{24} также можно представить в виде цепочек, вытянутых в направлении [001], каждая из которых сдвинута относительно соседней. Таким образом, описанный в предыдущем разделе механизм межузельной диффузии атомов алюминия в направлении [001] может быть применен и к сверхструктуре Ti_8Al_{24} . Из этого следует, что механизмы диффузии в структуре соединений $TiAl_3$ и Ti_8Al_{24} должны быть близки с точки зрения особенностей их кристаллического строения и приводить к образованию одинаковых типов текстуры.

Выводы по 5 разделу

1. С использованием теории функционала плотности определены значения энергии формирования точечных дефектов в триалюминидах титана, ниобия и циркония. Показано, что наименьшая энергия формирования дефектов характерна для вакансий, расположенных в позициях $Al1$ (V_{Al1}). Установлено, что энергия формирования вакансий на месте $Al1$ в соединении $ZrAl_3$ существенно ниже, чем в

$TiAl_3$ и $NbAl_3$. Высокая концентрация вакансий в триалюминиде циркония является фактором, объясняющим быстрый рост этой фазы.

2. С использованием метода упругой ленты рассчитаны значения энергии потенциальных барьеров для различных типов скачков атомов в триалюминиде $TiAl_3$, $NbAl_3$ и $ZrAl_3$. Диффузия атомов титана по механизму скачков на место ближайшего соседа маловероятна, поскольку перемещения такого типа являются энергозатратными. В то же время перескок алюминия на место ближайшего соседа является одним из наиболее предпочтительных механизмов диффузии.

3. С использованием кинетического метода Монте-Карло проведен анализ перемещения атомов алюминия в решётке триалюминиде титана по механизму скачка на вакантное место ближайшего соседа. Расчетная величина коэффициента диффузии алюминия примерно на два порядка ниже значений, зафиксированных экспериментальными методами, что обусловлено, вероятно, реализацией в триалюминиде титана дополнительных механизмов диффузии этого элемента.

4. Диффузию алюминия в триалюминиде титана в направлении $[001]$ преимущественно по вакансионному механизму можно объяснить, предположив, что «скачки» алюминия в направлении любого из своих соседей являются близкими с позиции оценки энергозатрат. В таком случае статистически более вероятным является выход атомов алюминия из плоскостей, параллельных (001) . Учитывая, что сверхструктура Ti_8Al_{24} относится к семейству длиннопериодных структур $Ti_{1+x}Al_{3-x}$, можно ожидать, что в связи с большим количеством структурных вакансий, вакансионный механизм диффузии в этой модификации триалюминиде титана будет играть более заметную роль, чем в стехиометрическом соединении $TiAl_3 (D0_{22})$.

5. Межузельная диффузия алюминия сопровождается образованием в октаэдрических порах двойных дефектов в форме гантелей. Таким образом, диффузия алюминия в триалюминиде титана может рассматриваться как эстафетное перемещение двойного дефекта от одной цепочки октаэдрических пор к другой. Из результатов моделирования методом молекулярной динамики следует, что межузельный механизм диффузии алюминия позволяет объяснить формирование в интерметаллидном слое волокнистой текстуры $[001]$.

6 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

6.1 Факторы, определяющие востребованность и ограничения алюминидов титана

При выполнении диссертационной работы были исследованы слоистые композиционные материалы типа «алюминий – триалюминид металла X – металл X », где X – металлы технической чистоты (титан, цирконий, ниобий, тантал). На основании полученных результатов были сделаны выводы о том, что исследуемые материалы обладают рядом преимуществ, позволяющих рекомендовать их к использованию в различных целях. Востребованность алюминидов титана определяется комбинацией высоких показателей твердости, жаростойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости в сочетании с малой плотностью. Такой комплекс свойств алюминидов титана позволяет считать их весьма перспективными при разработке новых видов высокотехнологичных изделий.

Наибольшее распространение из всех разновидностей алюминида титана получило соединение γ - $TiAl$. Плотность γ - $TiAl$ составляет 4,0 г/см³. Основные факторы, объясняющие его практическую востребованность, связаны с комплексом механических свойств, а также со стойкостью к окислению при высоких температурах.

К числу особых достоинств триалюминида титана ($TiAl_3$) относится его малая плотность (3,4 г/см³). Это самое низкое значение плотности из интерметаллидов, образующихся в системе $Al-Ti$. Важное обстоятельство заключается также в том, что соединение $TiAl_3$ обладает высокой стойкостью к окислению в условиях высокотемпературного нагрева (при 1000 °С). Основным недостатком триалюминида титана, как и многих других интерметаллидов, связан с его низкой трещиностойкостью. Повышенная хрупкость является причиной, ограничивающей практическое применение этого материала при изготовлении изделий ответственного назначения в машино- и авиастроении, других отраслях промышленного производства. Характерным признаком хрупкого разрушения алюминидов является распространение трещин по межзеренным границам.

Важнейшая задача, без решения которой триалюминид титана невозможно использовать в качестве конструкционного материала для изготовления изделий ответственного назначения, связана с повышением трещиностойкости материала. В первую очередь речь идет о производстве высоконагруженных авиационных конструкций. Очевидно, что в изделиях, работа которых связана с длительным действием высоких напряжений и высокотемпературным нагревом, недопустимо присутствие таких опасных факторов строения материалов как трещины. Частая смена напряженного состояния и термическое воздействие, характерные для двигателей современных самолетов, являются факторами, способствующими развитию присутствующих в сплаве трещин и выходу изделий из строя. Независимо от типа летательного аппарата риск внезапного разрушения конструкции в процессе эксплуатации должен быть сведен к минимуму.

Выбор эффективных технических решений, способствующих повышению трещиностойкости алюминидов титана, в том числе и соединения $TiAl_3$, до приемлемого уровня, можно было бы рассматривать как прорыв в области материаловедения, последствия которого будут носить революционный характер для авиации, космонавтики, двигателестроения. Замена суперсплавов на основе никеля высокопрочными, жаропрочными и жаростойкими сплавами на основе алюминия, характеризующимися малыми значениями плотности, позволит разрабатывать новые конструкции оборудования с высокими характеристиками. Эффективность такого оборудования будет намного выше по сравнению с используемыми в настоящее время лучшими образцами.

Опыт разработки сплавов на основе алюминидов титана и технологических процессов получения изделий из них свидетельствует о том, что в настоящее время нет особых оснований рассчитывать на скорое решение проблемы хрупкости алюминидов титана. Результаты многочисленных исследований, выполняемых в отечественных и зарубежных лабораториях, позволяют говорить о том, что зафиксированные специалистами достижения в большинстве случаев не соответствуют ожиданиям.

Один из вариантов использования интерметаллидов связан с формированием различного рода защитных покрытий [301–304]. При эксплуатации

интерметаллидов в таком виде проблема их хрупкости проявляется в меньшей степени чем при изготовлении массивных изделий. В работе [305] было показано, что тонкий слой алюминидов титана практически не оказывал влияния на пластичность и усталостные свойства титанового сплава. В качестве важного достоинства интерметаллидных покрытий отмечается повышенный уровень износостойкости в условиях трения скольжения [306]. Отличной износостойкостью обладают покрытия, сочетающие фазы γ - $TiAl$ и Ti_3Al [307]. Авторы работы [308] отмечали, что при уменьшении в покрытиях содержания алюминия их твердость и коэффициент трения снижались, а пластичность возрастала.

Содержание алюминия влияет также на жаростойкость алюминидов титана. Хорошие результаты были зафиксированы при циклических испытаниях на окисление при 900 °С покрытия, в состав которого входили фазы $TiAl_3$, $TiAl_2$, Ti_2Al_5 и обогащенное алюминием соединение $TiAl$ [309]. В качестве методов нанесения интерметаллидных покрытий на титан и его сплавы предлагают использовать алитирование с последующей термической обработкой, лазерную наплавку, осаждение из паровой фазы, механическое легирование, магнетронное осаждение и др. Высокоэнергетические методы нанесения покрытий позволяют формировать интерметаллидные слои толщиной до 1,5 мм. Одним из наиболее эффективных методов нанесения интерметаллидных слоев является электронно-лучевая наплавка.

Очевидно, что особенности формирования структуры интерметаллидов тесно связаны с процессами диффузионных преобразований, происходящих на разных этапах технологических процессов. Стабильность структуры в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации изделий также определяется характером диффузионных процессов.

Учитывая отмеченное выше, можно сделать вывод о том, что обоснованные представления о явлениях, сопутствующих диффузии в интерметаллидах, имеют не только фундаментальное, но также и прикладное значение. Не понимая особенности диффузионных преобразований в алюминидовых сплавах, обосновать

эффективные технологические решения по повышению их пластичности не представляется возможным.

В диссертационной работе был проведен анализ процессов диффузии, развивающихся при отжиге биметаллов типа $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Nb$, $Al - Ta$. Дополнительные легирующие элементы в эти системы не вводились. Если же задачу повышения трещиностойкости алюминидов решать путем легирования сплавов, целесообразно проводить исследования, аналогичные тем, которые были использованы в проведенной работе. Применяя расчетные методы, можно существенно сократить процесс разработки алюминидов, модифицированных дополнительными элементами.

С целью проведения расчетов были разработаны четыре программы для электронно-вычислительных машин. Во всех случаях языком программирования являлся *Python*.

6.2 Разработка расчетных программ для определения энергии основного состояния вещества

Точечные дефекты, в том числе вакансии, играют важную роль в реализации диффузионных процессов, развивающихся в металлах и сплавах при их термической и химико-термической обработке. По этой причине необходимо иметь количественные данные, характеризующие свойства указанных дефектов. В настоящее время специалисты используют ряд экспериментальных методов, связанных с определением энергии формирования точечных дефектов, в том числе вакансий. К их числу относятся методы, основанные на прецизионном измерении теплоёмкости, анализе данных электросопротивления, дилатометрии, позитронной аннигиляционной спектроскопии [209–211]. Следует отметить, что определение энергии формирования точечных дефектов опытным путем представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Во многих случаях отмечается недостаточно высокая точность анализируемых данных.

Интенсивное развитие методов вычислительного материаловедения, наблюдаемое в последние годы, основано на использовании новых подходов к проблеме анализа дефектов кристаллического строения. Во втором и пятом

разделах диссертационной работы отмечались расчетные методы, использование которых позволяет эффективно решать задачи, связанные с формированием структуры материалов на атомном уровне. Одним из них является подход, основанный на использовании теории функционала плотности. Применение его позволяет относительно просто определять энергию основного состояния анализируемого вещества [212]. При реализации отмеченного подхода энергия формирования точечного дефекта может быть оценена как разница энергий сверхъядейки, содержащей дефект, и сверхъядейки, находящейся в бездефектном состоянии. Для сопоставления с экспериментально определенными величинами, значение, полученное с использованием ТФП, требует ряда дополнительных корректировок. Детали такого подхода подробно описаны в обзорных публикациях [213, 214].

При выполнении диссертационной работы с целью реализации расчетных методов были разработаны следующие программы для ЭВМ:

1. «Потоковое определение энергии основного состояния вещества с использованием теории функционала плотности».
2. «Обработка результатов определения энергии основного состояния вещества из первых принципов и вычисление энергии формирования точечных дефектов».

Первая программа, предназначенная для определения энергии основного состояния вещества с использованием метода ТФП, основана на методе проекционных соединительных волн, реализованном в пакете с открытым исходным кодом *GPAW*. Функциональные возможности программы позволяют определить минимальную энергию системы для ряда веществ при заданных размерах сверхъядейки, количестве k -точек и пороговой энергии плоских волн. Получив количественные данные об энергии бездефектной структуры и структуры, содержащей вакансию, атом внедрения или антиструктурный дефект, можно оценить энергию формирования точечных дефектов. Программа обеспечивает возможность выполнения потокового спектрального анализа и визуализации полученных результатов. Предполагается использование ее специалистами, проводящими исследования в области порошковой дифрактометрии, акустической

эмиссии, инфракрасной рамановской спектроскопии. Программа зафиксирована федеральной службой по интеллектуальной собственности (номер регистрации RU2023660574, Приложение А).

Функциональные возможности второй программы позволяют извлечь данные о параметрах расчета, а также значениях энергии дефектной и бездефектной структур с целью вычисления энергии формирования точечных дефектов. Программа предназначена для обработки результатов моделирования энергии основного состояния вещества с использованием теории функционала плотности, реализованной в пакете с открытым исходным кодом *GPAW*. Предусмотрена возможность оценки достоверности расчетов и сохранения данных в файл для дальнейших манипуляций с ними, например, для постобработки или проведения каких-либо расчетов с применением математических моделей. Программа для ЭВМ имеет государственную регистрацию под номером RU2023660573 (Приложение Б).

Описанные выше программы представляют интерес для специалистов, выполняющих исследования в области физического и химического материаловедения и связанных с изучением диффузионных процессов в веществах.

6.3 Моделирование скачков атомов в триалюминиде переходных металлов кинетическим методом Монте-Карло

Кинетический метод Монте-Карло (КММК) является одним из наиболее востребованных при моделировании эволюции различного рода случайных процессов, развивающихся в атомных и молекулярных системах. В частности, КММК используется для решения широкого спектра задач, связанных с формированием дефектов, развитием диффузии, образованием химических соединений, ростом и самоорганизацией наноструктур.

В данной работе КММК применялся для анализа диффузионных процессов, развивающихся в триалюминиде титана. С этой целью была разработана программа для ЭВМ, позволяющая проводить моделирование скачков вакансий в решётках алюминидов переходных металлов и соединений, схожих с ними по структуре. На программное обеспечение, разработанное в соответствии с

решаемыми в диссертационной работе задачами, получено свидетельство *RU2023660572* о государственной регистрации (Приложение В).

Программа обеспечивает возможность потокового спектрального анализа и визуализации результатов моделирования. В качестве исходных данных при ее реализации используют сведения о веществе (кристаллическая структура, размер сверхъядчейки), а также данные о потенциальных барьерах для всех анализируемых типов скачков. Значения барьеров должны быть определены заранее, например, путем проведения расчетов из первых принципов.

Для определения величины барьеров в диссертационной работе использовали метод упругой ленты, реализованный в пакетах *GPAW* и *ASE*. Миграция вакансий рассматривается как пуассоновский процесс. На каждой итерации основного цикла программы происходит вычисление времени до следующего скачка вакансии. Далее случайным образом выбирается тип скачка. Вероятность перемещения вакансии в том или ином направлении оценивается на основании данных о потенциальном барьере. После выбора типа скачка предполагается обмен местами между вакансией и выбранным атомом. Результатом выполнения программы является информация обо всех перемещениях вакансий, величине коэффициента диффузии вакансии, а также набор диаграмм, характеризующих вероятность тех или иных типов скачков.

Программа предназначена для использования при выполнении научных исследований, а также для обучения студентов и аспирантов методам компьютерного моделирования диффузионных процессов.

6.4 Автоматизация процесса профильного анализа при обработке результатов синхротронной рентгеновской дифракции

Дифракционные исследования с использованием синхротронного рентгеновского излучения являются одним из наиболее современных методов анализа эволюции микроструктуры. Высокая яркость излучения позволяет наблюдать развитие структурно-фазовых изменений материала в режиме реального времени. Результатом проведения подобных экспериментов является множество дифракционных картин, анализ которых представляет собой

трудоемкий процесс, требующий значительного количества времени. Его автоматизация позволяет существенно упростить обработку полученных данных.

С этой целью, в ходе выполнения диссертационной работы была разработана программа для выполнения потокового профильного анализа и визуализации полученных результатов. Программа позволяет использовать симметричные функции Гаусса, Лоренца и псевдо-Войта для описания формы дифракционных профилей, а также оценить достоверность расчетов и сохранить полученные данные в файл. Программа может представлять интерес для специалистов, работающих в области порошковой дифракции, акустической эмиссии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, а также использоваться в образовательных и научных организациях, работающих в области физического материаловедения. На разработанное программное обеспечение, получено свидетельство *RU2022681147* о государственной регистрации (Приложение Г).

6.5 Преимущества и перспективы использования слоистых материалов типа «металл – интерметаллид»

В настоящее время одно из эффективных направлений исследований в области материаловедения связано с разработкой новых композиционных материалов, позволяющих решать сложные технические задачи, создавать уникальные объекты техники. Интерес к композитным материалам в значительной степени обусловлен уникальным комплексом их свойств, в первую очередь механических. Сочетание в единой конструкции элементов различной формы, ориентированных определенным образом друг относительно друга и изготовленных из различных металлов и сплавов, может обеспечить ей уровень свойств, недостижимый при использовании традиционных материалов, в том числе особо прочных и пластичных. Очевидно, что рациональное проектирование металлических конструкций с последующим использованием технологий производства композитов становится одним из основных методов решения материаловедческих задач.

Композиты на основе алюминия с упрочняющими интерметаллидными слоями характеризуются малым удельным весом и повышенным комплексом механических свойств. Отмеченные обстоятельства позволяют считать интерметаллиды перспективными материалами для использования в различных высокотехнологичных производствах, в том числе в ракето- и самолетостроении. Ряд из анализируемых материалов надежно зарекомендовал себя в качестве материалов конструкционного назначения, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения.

Благодаря низкой плотности металл-интерметаллидные композиты на основе алюминия выделяются среди слоистых композитов других типов. Для интерметаллидов с высоким содержанием алюминия характерна высокая стойкость к окислению. Относительно низкая стоимость и доступность алюминия делает интерметаллиды на его основе экономически конкурентоспособными.

Механические параметры СМИК определяются как свойствами интерметаллидных и металлических слоёв по отдельности, так и синергетическим эффектом, который проявляется при рациональном чередовании пластин разнородных материалов. Перед технологами стоит актуальная задача, связанная с выявлением оптимальных режимов термической обработки, обеспечивающих создание слоистых металл-интерметаллидных композитов с заданной долей структурных составляющих. Выявленные в диссертационной работе закономерности и рекомендации представляют вклад в решение отмеченной задачи.

На основании проведенных исследований были выбраны режимы сварки, обеспечивающие формирование сварных соединений с минимальным количеством дефектов кристаллического строения. Выявлены режимы термической обработки, результатом которой является формирование интерметаллидных слоев в биметаллах $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Nb$, $Al - Ta$.

Разработанные при выполнении работы рекомендации переданы в Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского. Акт передачи приведен в Приложении Д.

6.6 Применение результатов исследований в учебном процессе

Результаты исследований, проведенных в диссертационной работе, используются в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работ студентами, обучающимися по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (дисциплины: «Композиционные материалы», «Диффузия в металлах и сплавах» и «Применение дифракции синхротронного излучения в материаловедении»). Акт использования результатов исследований в учебном процессе приведен в Приложении Е.

Выводы по 6 разделу

1. Основным фактором, препятствующим широкому использованию триалюминидов титана, циркония, ниобия и тантала в качестве конструкционных материалов, как и многих других интерметаллидов, является их низкая трещиностойкость. Проблема, обусловленная высокой хрупкостью триалюминидов, в меньшей степени проявляется при использовании их в качестве наплавочных материалов. Для покрытий, полученных при наплавке алюминидов титана, характерны повышенные значения износостойкости и низкие значения коэффициента трения.

2. Слоистые материалы типа «алюминий – сплав X » и композиты типа «алюминий – алюминид – сплав X », сформированные с использованием различных технологических процессов, характеризуются малым удельным весом и высоким комплексом механических свойств. Это позволяет рассматривать их в качестве потенциальных объектов для использования в авиа- и ракетостроении, энергетике, химической и нефтяной промышленности.

3. На основании проведенных исследований выявлены технологические режимы, обеспечивающие формирование соединений $Al - Ti$, $Al - Zr$, $Al - Nb$, $Al - Ta$ с минимальным количеством дефектов кристаллического строения, и условия термической обработки биметаллов, результатом которых является образование интерметаллидных слоев. Практическое использование полученных результатов рационально при разработке материалов типа СММК. Результаты

экспериментальных исследований переданы в Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского.

4. Из четырех исследованных в работе триалюминидов ($TiAl_3$, $ZrAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$) в качестве особо перспективного материала следует рассматривать триалюминид титана. Обладая низким значением плотности ($3,4 \text{ г/см}^3$) и высоким комплексом жаростойкости, в случае решения проблемы трещиностойкости этот интерметаллид может быть использован для изготовления элементов высокотехнологичного оборудования, эксплуатирующихся в высокотемпературном состоянии.

5. Для расширения представлений о диффузионных процессах, происходящих в исследуемых в работе материалах разработаны три расчетные программы для ЭВМ:

- Потокное определение энергии основного состояния вещества с использованием теории функционала плотности.

- Обработка результатов определения энергии основного состояния вещества из первых принципов и вычисление энергии формирования точечных дефектов.

- Моделирование скачков атомов в триалюминидах переходных металлов кинетическим методом Монте-Карло.

6. С целью автоматизации обработки данных дифракционных исследований разработана программа для ЭВМ («Мультипрофильный спектральный анализ с использованием симметричных алгебраических функциональных зависимостей», RU2022681147), позволяющая использовать функции Гаусса, Лоренца и псевдо-Войта для описания формы дифракционных профилей, а также оценивать погрешность расчетов.

7. Результаты, полученные при выполнении экспериментальных исследований, используются в учебном процессе при подготовке лекционных материалов и выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Композиционные материалы», «Диффузия в металлах и сплавах» и «Применение дифракции синхротронного излучения в материаловедении» в Новосибирском государственном техническом университете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы проведен анализ структуры, фазового состава, а также механизмов роста интерметаллидных слоев, возникающих при термической обработке сваренных взрывом биметаллических заготовок из технически чистого алюминия в сочетании с титаном, цирконием, ниобием и танталом. Проведена оценка твердости и трещиностойкости полученных в работе интерметаллидов, изучено их поведение в условиях сухого трения скольжения. Основные выводы по работе заключаются в следующем:

1. В процессе отжига биметаллических соединений типа $Al - X$, где ($X = Ti, Zr, Nb, Ta$) получены интерметаллидные слои в виде триалюминидов металлов. Используя методы структурного анализа исследованы особенности их зарождения и последующего роста. Методами математического моделирования изучены особенности формирования и миграции точечных дефектов в анализируемых триалюминидах.

2. С использованием высокочувствительного метода рентгенофазовых исследований, основанного на дифракции синхротронного излучения, выявлен фазовый состав интерметаллидных слоев, возникших при отжиге сваренных взрывом биметаллов. Интерметаллиды, образованные при отжиге заготовок $Al - Nb$ и $Al - Ta$, идентифицированы как алюминиды $NbAl_3$ и $TaAl_3$ (структура типа $D0_{22}$). Иных соединений при отжиге данных биметаллов зафиксировано не было. Результатом отжига биметалла $Al - Zr$ является только фаза $ZrAl_3$ со структурой типа $D0_{23}$. Структурно-фазовые исследования отожжённого композита $Al - Zr$ показали, что значения периодов кристаллической решетки соединения $ZrAl_3$ изменяются по толщине интерметаллидного слоя. Участки фазы $ZrAl_3$, возникшие в начальные моменты времени и подвергнутые термическому воздействию в течение более длительного промежутка времени характеризуются пониженной энергией основного состояния, что может быть связано с развитием релаксационных процессов (ростом зёрен и аннигиляцией дефектов кристаллического строения).

3. Отжиг сваренного взрывом композита $Al - Ti$ сопровождается формированием двух модификаций триалюминид титана – $TiAl_3$ (структура типа DO_{22} и сверхструктура на его основе Ti_8Al_{24} , которую следует рассматривать как одну из длиннопериодных структур в соединениях $Ti_{1+x}Al_{3-x}$). Образование сверхструктуры может быть обусловлено недостатком алюминия для построения стехиометрического триалюминид титана. Согласно данным рентгенофазового анализа, объёмная доля соединения Ti_8Al_{24} повышается по мере приближения к границе раздела Ti - интерметаллид. При отжиге биметаллов $Al - Zr$, $Al - Ta$, $Al - Nb$ других типов интерметаллидов кроме $ZrAl_3$, $TaAl_3$ и $NbAl_3$ не зафиксировано.

4. Исследования интерметаллидного слоя, формирующегося при отжиге биметалла $Al - Ti$, методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ* позволили выявить момент зарождения и стадии роста триалюминид титана. Появление дифракционных максимумов триалюминид титана зафиксировано при температуре ~ 590 °C (через 16 минут после начала нагрева). Рост интерметаллидного слоя в процессе изотермической выдержки при 640 °C может быть разделен на три этапа. Для первого этапа длительностью ~ 100 минут характерна малая скоростью роста интерметаллида. Второй этап отличается быстрым ростом всех дифракционных максимумов триалюминид титана и длится ~ 60 минут. Скорость роста интерметаллида на третьем этапе контролируется диффузией атомов через промежуточный интерметаллидный слой при достижении им критической толщины.

5. С использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов изучены особенности формирования текстуры в интерметаллидном слое, образующемся при отжиге биметалла $Al - Ti$. В триалюминиде титана зафиксирована волокнистая текстура двух типов, обусловленная анизотропией процесса диффузии. Вблизи границы $Ti - TiAl_3$ возникает волокнистая текстура с направлением $[001]$ интерметаллидной фазы, перпендикулярным межслойной границе биметалла. Второй тип волокнистой текстуры $\langle 100 \rangle$ зафиксирован вблизи границы $Al - TiAl_3$. Для диффузионного слоя $ZrAl_3$ характерны два типа текстуры: в направлении $[001]$ вблизи границы $Al - ZrAl_3$ и в направлениях $\langle 100 \rangle$ в остальном объеме интерметаллида. Оба типа текстуры могли быть сформированы в процессе

роста интерметаллидной прослойки. В интерметаллидах, возникших при отжиге биметаллических образцов *Al - Nb* и *Al - Ta*, текстура не обнаружена.

6. Методом линейного регрессионного анализа определены значения энергии активации роста реакционных слоев в сваренных взрывом биметаллах *Al - Ti* и *Al - Zr* (21,8 и 128,1 кДж/моль соответственно). Интегральный коэффициент взаимной диффузии, определенный по результатам отжига длительностью 100 часов при 630 °С равен $1,29 \times 10^{-14}$ м²/с для *TiAl₃* и $3,14 \times 10^{-14}$ м²/с для *ZrAl₃*. Коэффициент самодиффузии атомов алюминия в соединении *TiAl₃* больше, чем атомов титана в 26 раз при отжиге в течение 100 часов при 570 °С. При повышении температуры отжига до 630 °С коэффициенты самодиффузии различаются в 15 раз ($9,838 \times 10^{-15}$ м²/с и $0,674 \times 10^{-15}$ м²/с для Al и Ti соответственно).

7. Максимальный уровень микротвердости в интерметаллидных слоях, возникших в процессе продолжительного отжига биметаллических заготовок *Al - Ti* и *Al - Zr* (7,6 и 9 ГПа соответственно), зафиксирован вблизи границ раздела *TiAl₃ - Ti* и *ZrAl₃ - Zr*. Рост микротвердости триалюминидов титана и циркония обусловлен существенным измельчением их зеренной структуры вблизи пластин титана и циркония. Модуль упругости соединений *TiAl₃* и *ZrAl₃* составляет 170 и 175 ГПа соответственно. Твёрдость соединений *NbAl₃* и *TaAl₃* достигает 7,4 и 6,7 ГПа, а модуль упругости – 205 и 197 ГПа соответственно.

8. Используя метод Палмквиста проведены испытания на трещиностойкость интерметаллидных слоёв, образующихся при отжиге сваренных взрывом заготовок. Трещиностойкость триалюминидов титана и циркония составляет $1,83 \text{ МПа} \times \sqrt{\text{м}}$ и $1,46 \text{ МПа} \times \sqrt{\text{м}}$ соответственно. В присутствии дефектов сплошности величина этого параметра снижается до $1 \text{ МПа} \times \sqrt{\text{м}}$. С целью снижения степени охрупчивания целесообразно проведение дополнительных исследований по выбору рациональных подходов к проблеме модифицирования материалов.

9. Результаты испытаний на изнашивание свидетельствуют о проявлении анизотропии триботехнических свойств интерметаллидных слоев *TiAl₃*. Объем материала, изношенного индентором, перемещающимся поперек интерметаллидных слоев, примерно в два раза меньше по сравнению с его движением параллельно интерметаллидному слою. Анизотропия

триботехнических свойств исследуемого материала является следствием кристаллографической текстуры, формирующейся в процессе роста интерметаллидного слоя.

10. Используя моделирование диффузионных процессов методом ТФП, определены значения энергии формирования точечных дефектов в триалюминиде титана, ниобия и циркония. Фактором, позволяющим объяснить быстрый рост триалюминиды циркония, является высокая концентрация вакансий, содержащихся в этой фазе. С использованием метода упругой ленты рассчитаны значения энергии потенциальных барьеров для различных типов скачков атомов в триалюминиде $TiAl_3$, $NbAl_3$ и $ZrAl_3$. Показано, что перескок алюминия «на место ближайшего соседа» является одним из наиболее предпочтительных механизмов диффузии.

11. Сопоставление результатов моделирования диффузионных процессов кинетическим методом Монте-Карло с данными экспериментальных исследований свидетельствует о проявлении в триалюминиде титана наряду с механизмом скачка на вакантное место ближайшего соседа иных вариантов диффузии атомов алюминия. С использованием метода молекулярной динамики изучен процесс межузельной диффузии алюминия в решётке триалюминиды титана. В соответствии с проведенными расчетами, внедрение атома алюминия в межузельное пространство триалюминиды титана приводит к образованию в октаэдрических порах двойного дефекта в форме гантели. Межузельная диффузия алюминия в триалюминиде титана может рассматриваться как эстафетное перемещение двойного дефекта от одной цепочки октаэдрических пор к другой. Формирование в слое триалюминиды титана волокнистой текстуры [001] объясняется межузельным механизмом диффузии алюминия.

12. Результаты экспериментальных исследований композиционных материалов, упрочненных интерметаллидными прослойками, переданы в ЦАГИ имени профессора Н.Е. Жуковского. С целью проведения расчетов параметров диффузии, а также выполнения профильного анализа дифрактограмм разработаны четыре программы для электронно-вычислительных машин. Полученные в работе результаты используются в учебном процессе НГТУ при реализации курсов

«Композиционные материалы», «Диффузия в металлах и сплавах» и «Применение дифракции синхротронного излучения в материаловедении».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Представленные в диссертационной работе результаты исследований позволяют рекомендовать разработанные материалы для производства легких конструкций в разных отраслях промышленности. В качестве перспективного направления для дальнейшего развития темы исследования имеет смысл рассматривать получение многослойных металл-интерметаллидных композитов на основе алюминия с модифицированной структурой интерметаллидов. Следует ожидать, что изменение кристаллического строения фаз, образующихся в процессе диффузионного отжига, позволит снизить анизотропию свойств и получать СММК материалы с более благоприятным сочетанием механических и эксплуатационных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aluminum-to-Steel Cladding by Explosive Welding / G. H. S. F. L. Carvalho, I. Galvão, R. Mendes et al. // Metals (Basel). – 2020. – Vol. 10, iss. 8. – P. 1062.*
2. Трыков Ю.П., Проничев Д.В., Гуревич Л.М. Теплофизические свойства сваренного взрывом сталеалюминиевого композиционного материала // *Материаловедение. – 2007. – № 2. – С. 31-35.*
3. *Properties of Ni-aluminides-reinforced Ni-matrix laminates synthesized by pulsed-current hot pressing (PCHP) / K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – Vol. 428, iss. 1–2. – P. 169-174.*
4. *Microstructure of the interface zone after explosive welding and further annealing of Al1050/Ni201 clads using various joining conditions / I. Kwiecien, P. Bobrowski, M. Janusz-Skuza et al. // J. Mater. Sci. – 2020. – Vol. 55 – P. 9163-9172.*
5. *Explosively welded multilayer Ni–Al composites / I.A.Bataev, T.S.Ogneva, A.A.Bataev. et al. // Mater. Des. – 2015. – Vol. 88. – P. 1082-1087.*
6. Шморгун В.Г., Гуревич Л.М., Богданов А.И. Определение направления роста диффузионной зоны на межслойных границах никель-алюминиевых СКМ // *Известия ВолГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении» вып. 7. – 2013. – Т. 109, № 6. – С. 28-32.*
7. Влияние термического и силового воздействия на кинетику роста диффузионной прослойки в никель-алюминиевом композите / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, А.И. Богданов, А.Е. Битюцких // *Известия ВолГТУ. – 2009. – Т. 59, № 11. – С. 15-19.*
8. Исследование микромеханических свойств и кинетики диффузионных процессов в слоистом композите системы Ni-Al / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, Богданов А.И., Зинченко А.Н. // *Наука и устойчивое развитие : сб. ст. III всерос. науч. конф. / Кабард.-Балкар. регион, отд. Рос. союза молодых учёных. – Нальчик. 2009. – С. 291-295.*
9. Кинетика диффузионных процессов в никель-алюминиевой композиции / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, Метелкин В.В., Богданов

А.И. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – Т. 4. – С. 24-28.

10. *Resistance-curve and fracture behavior of Ti–Al₃Ti metallic–intermetallic laminate (MIL) composites / A. Rohatgi, D.J. Harach, K.S.Vecchio et al. // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51, iss. 10. – P. 2933-2957.*

11. *Structural properties of Ti/Al clads manufactured by explosive welding and annealing / D.M.Fronczek, J.Wojewoda-Budka, R.Chulist. et al. // Mater. Des. – 2016. – Vol. 91. – P. 80-89.*

12. Пацелов А.М., Рыбин В.В., Гринберг Б.А. Синтез и свойства слоистых композитов системы *Ti-Al* с интерметаллидной прослойкой // Деформация и разрушение. – 2010. – № 6. – С. 27-31.

13. *Explosively welded multilayer Ti-Al composites: Structure and transformation during heat treatment / D.V.Lazurenko, I.A.Bataev, V.I.Mali et al. // Mater. Des. – 2016. – Vol. 102. – P. 122-130.*

14. Особенности деформирования и кинетика диффузии в сваренном взрывом титано-алюминиевом композите / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, А. Н. Жоров, В. Д. Рогозин // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – Т. 3. – С. 50-54.

15. Гуревич, Л.М. Теоретические и технологические основы создания слоистых металл-интерметаллидных титано-алюминиевых композитов: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.09 / Л.М. Гуревич. – Волгоград. – 2013. – 36 с.

16. *Weldability of aluminium-copper in explosive welding / G.H.S.F.L. Carvalho, I. Galvão, R. Mendes et al. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2019. – Vol. 103. – P. 3211-3221.*

17. Трыков Ю.П., Шморгун В.Г., Слаутин О.В. Кинетика роста диффузионных прослоек в биметалле медь-алюминий, полученном по комплексной технологии // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 83-88.

18. Влияние высокотемпературной термообработки на структуру и свойства медно-алюминиевого слоистого интерметаллидного композита / В. Г.

Шморгун, Ю. П. Трыков, О. В. Слаутин [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 2. – С. 37-42.

19. Исследование износостойкости слоистых металло-интерметаллидных композитов системы *Cu-Al* / В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич и др. // Известия ВолгГТУ. – 2021. – Т. 6. – С. 18-26.

20. *Sauthoff G. Intermetallics. Weinheim: Wiley-VCH, 1995. – 165 p.*

21. *Peng L.M., Li H., Wang J.H. Processing and mechanical behavior of laminated titanium–titanium tri-aluminide (Ti–Al₃Ti) composites // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – Vol. 406, iss. 1-2. – P. 309-318.*

22. *On the structure and mechanical properties of multilayered composite, obtained by explosive welding of high-strength titanium alloys / D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, Iu. Maliutina et al. // Journal of Composites Science. – 2018. – Vol. 2, iss. 3. – Art. 39. – 11 p.*

23. *Revealing extraordinary tensile plasticity in layered Ti-Al metal composite / M. Huang, G. H. Fan, L. Geng et al. // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – Article number: 38461. – 10 p.*

24. *Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti–Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites / R.D. Price, F.Jiang, R. M. Kulin, K. S.Vecchio // Mater. Sci. Eng. A. – 2011. – Vol. 528, iss. 7–8. – P. 3134-3146.*

25. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды *NiAl₃* и *TiAl*: Микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 360 с.

26. Трыков Ю.П., Шморгун В.Г., Гуревич Л.М. Создание слоистых интерметаллидных композитов многоцелевого назначения с повышенными жаропрочными свойствами // Наука – производству. – 2005. – № 1. – С. 25-29.

27. *Shmorgun V.G., Trykov Y.P., Gurevich L.M. Laminated Intermetallic Composites as New Structural and Functional Materials // Shock-Assisted Synthesis and Modification of Materials: 7th International Symposium, Moscow, 11–14 september 2006 года. Moscow: Torus press. – 2006. – 114 p.*

28. Гуревич Л.М., Трыков Ю.П., Киселев О.С. Фазовый состав зоны соединения в слоистых интерметаллидных титано-алюминиевых композиционных материалах, полученных при взаимодействии титана с расплавом алюминия // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Тезисы докладов: в 4-х томах, Волгоград, 25–30 сентября 2011 года. Том 3. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 2011. – Т. 3. – С. 296.

29. Теплопроводность слоистых титано-алюминиевых интерметаллидных композитов / Л. М. Гуревич, Ю. П. Трыков, О. С. Киселев, А. Ю. Кондратьев // Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ-2010), Волгоград, 14–16 сентября 2010 года. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. – 2010. – С. 135-137.

30. Теплопроводность слоистых титаноалюминиевых интерметаллидных композитов / Л. М. Гуревич, Ю. П. Трыков, Д. В. Проничев, О. С. Киселев, А. Ю. Кондратьев // Тепловые процессы в технике. – 2010. – № 1. – С. 32-36.

31. Исследование теплопроводности титаностальных слоистых металлических и интерметаллидных композитов / Ю.П. Трыков, Л.М. Гуревич., Д.В. Проничев, О.В. Слаутин, А.И. Богданов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2009. – Т. 39, № 11. – С. 33-36.

32. Слоистые интерметаллидные композиты и покрытия / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, А.И. Богданов / под ред. Пустовойт В.Н. Москва: Металлургиздат. – 2016. – 346 с.

33. *Braun J., Ellner M. Phase equilibria investigations on the aluminum-rich part of the binary system Ti-Al // Metall. Mater. Trans. A. – 2001. – Vol. 32. – P. 1037-1047.*

34. *Schuster J.C., Palm M. Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram // J. Phase Equilibria Diffus. – 2006. – Vol. 27. – P. 255-277.*

35. *First-principles calculation on the structural, elastic and thermodynamic properties of Ti-Al intermetallics / Y.-L. Song, Z.-H. Dou, T.-A. Zhangx, Y. Liu, G.-C. Wang // Mater. Res. Express. – 2019. – Vol. 6, iss. 10. – P. 1065a4.*

36. *Raman A., Schubert K. On the constitution of some alloy series related to*

TiAl₃. II. Investigations in some T4–Al–Si and T4...6-in systems // Z. Metallkd. – 1965. – Vol. 56. – P. 44-52.

37. *van Loo F.J., Rieck G.. Diffusion in the titanium-aluminium system—I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys // Acta Metall. – 1973. – Vol. 21, iss. 1. – P. 61-71.*

38. *The Texture in Diffusion-Grown Layers of Trialuminides MeAl₃ (Me =Ti, V, Ta, Nb, Zr, Hf) and VNi₃ / J.H. Maas, G.F. Bastin, Loo van FJJ, R. Metselaar // Int. J. Mater. Res. – 1983. – Vol. 74, iss. 5. – P. 294-299.*

39. *Potekaev A.I. Long-period states of ordered metal alloys. 1. Analysis of structural features // Russ. Phys. J. – 1995. – Vol. 38, iss. 6. – P. 549-562.*

40. *Miida R., Watanabe D. Long-Period Structures of Al-Rich Al-Ti Alloys // MRS Proc. – 1983. – Vol. 21. – P. 247-252.*

41. *Long period structures in Ti1 + xAl_{3-x} alloys: experimental evidence of a devil's staircase? / A. Loiseau, G. van Tendeloo, R. Portier, F. Ducastelle // J. Phys. Paris. – 1985. – Vol. 46. iss. 4, – P. 595-613.*

42. *Ohashi T., Ichikawa R. Grain refinement in aluminium-zirconium and aluminium-titanium alloys by metastable phases // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1973. – Vol. 64. – P. 517-521.*

43. *Srinivasan S., Desch P.B., Schwarz R.B. Metastable phases in the Al₃X (X = Ti, Zr, and Hf) intermetallic system // Scr. Metall. Mater. – 1991. – Vol. 25, iss. 11. – P. 2513-2516.*

44. *Janowski G.M., Stafford G.R. The microstructure of electrodeposited titanium-aluminum alloys // Metall. Trans. A. – 1992. – Vol. 23, iss. 10. – P. 2715-2723.*

45. *Virdis P., Zwicker U. Phasengleichgewichte im System Kupfer-Titan-Aluminium / Phase Equilibria in the Copper-Titanium-Aluminium System // Int. J. Mater. Res. – 1971. – Vol. 62, iss. 1. – P. 46-51.*

46. *High temperature phase equilibria of the L1₂ composition in the Al-Ti-Ni, Al-Ti-Fe, and Al-Ti-Cu systems / S. Mazdiyasi, D.B. Miracle, D.M. Dimiduk et al. // Scr. Metall. – 1989. – Vol. 23, iss. 3. – P. 327-331.*

47. *Synthesis of metal-intermetallic laminate (MIL) composites with modified Al_3Ti structure and in situ synchrotron X-ray diffraction analysis of sintering process / D.V. Lazurenko, I.A.Bataev, V.I.Mali et al. // Mater. Des. – 2018. – Vol. 151. – P. 8-16.*
48. *Xue C., Wang Y., Wang J. Designing elastic modulus of Al_3X precipitates in Al alloys by identifying effective atomic bonds and stabilizing coherent structures // J. Alloys Compd. – 2022. – Vol. 896. – P. 162619.*
49. *Murray J.L. Calculation of the titanium-aluminum phase diagram // Metall. Trans. A. – 1988. – Vol. 19, iss. 2. – P. 243-247.*
50. *Phase stability, mechanical properties and electronic structures of Ti Al binary compounds by first principles calculations / Y. Jian, Z. Huang, J. Xing et al. // Mater. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 221. – P. 311-321.*
51. *First-principles calculations of binary Al compounds: Enthalpies of formation and elastic properties / J. Wang, S. Shang, Y. Wang et al. // Calphad. – 2011. – Vol. 35, iss. 4. – P. 562-573.*
52. *Nakamura M., Kimura K. Elastic constants of $TiAl_3$ and $ZrAl_3$ single crystals // J. Mater. Sci. – 1991. – Vol. 26, iss. 8. – P. 2208-2214.*
53. *Fabrication of a thick surface layer of Al_3Ti on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering / T. Matsubara, T. Shibutani, K. Uenishi, K.F. Kobayashi // Intermetallics. – 2000. – Vol. 8, iss. 7. – P. 815-822.*
54. *Xu J., Freeman A.J. Bandfilling and structural stability of trialuminides: YAl_3 , $ZrAl_3$, and $NbAl_3$ // J. Mater. Res. – 1991. – Vol. 6, iss. 6. – P. 1188-1199.*
55. *Structural and mechanical properties of metallic–intermetallic laminate composites produced by explosive welding and annealing / I.A.Bataev, A.A.Bataev, V.I.Mali, D.V.Pavliukova // Mater. Des. – 2012. – Vol. 35. – P. 225-234.*
56. *First-principles investigations on stability, elastic properties and electronic structures of $L1_2$ - $TiAl_3$ and $D0_{22}$ - $TiAl_3$ under pressure / S. Zhou, B. Peng, Y. Cao et al. // Phys. B Condens. Matter. – 2019. – Vol. 571. – P. 118-129.*
57. *Pugh S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. – 1954. – Vol. 45, iss. 367. – P. 823-843.*

58. Thompson R.P., Clegg W.J. Predicting whether a material is ductile or brittle // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 22, iss. 3. – P. 100-108.
59. Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses // *Philos. Mag. Lett.* – 2005. – Vol. 85, iss. 2. – P. 77-87.
60. Chen H., Yang L., Long J. First-principles investigation of the elastic, Vickers hardness and thermodynamic properties of Al–Cu intermetallic compounds // *Superlattices Microstruct.* – 2015. – Vol. 79. – P. 156-165.
61. Глинка Н.Л. Общая химия. 21-е изд. / под ред. Рабинович В.А. Ленинград: Химия, 1980. – 720 с.
62. Xu J., Freeman A.J. Band filling and structural stability of cubic trialuminides: YAl_3 , $ZrAl_3$, and $NbAl_3$ // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40, iss. 17. – P. 11927-11930.
63. Wang L., Hou S., Liang D. First-principles investigations on the phase stability, elastic and thermodynamic properties of Zr – Al alloys // *Int. J. Mod. Phys.* – 2015. – Vol. 26, iss. 12. – P. 1550143.
64. Stability, elastic properties and electronic structures of the stable Zr–Al intermetallic compounds: A first-principles investigation / Y. Duan, B. Huang, Y. Sun et al. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 590. – P. 50-60.
65. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses / X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19, iss. 9. – P. 1275-1281.
66. База данных свойств материалов : сайт. URL: <https://materialsproject.org/> (дата обращения: 16.01.2023).
67. On the governing fragmentation mechanism of primary intermetallics by induced cavitation / A. Priyadarshi, M. Khavari, T. Subroto et al. // *Ultrason. Sonochem.* – 2021. – Vol. 70. – P. 105260.
68. High temperature strength of niobium aluminide intermetallics / E.P. Barth, J.K. Tien, S. Uejo, S.Kambara // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1992. – Vol. 153, iss. 1-2. – P. 398-401.
69. Hanada S. Niobium aluminides // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 2, iss. 3. – P. 279-283.

70. Yan X.Y., Fray D.J. *Synthesis of niobium aluminides by electro-deoxidation of oxides* // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 486, iss. 1-2. – P. 154-161.
71. Sina H., Iyengar S. *Studies on the formation of aluminides in heated Nb-Al powder mixtures* // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 628. – P. 9-19.
72. Peng L.M. *Synthesis and mechanical properties of niobium aluminide-based composites* // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – Vol. 480, iss. 1-2. – P. 232-236.
73. *Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process* / V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1999. – Vol. 265, iss. 1-2. – P. 117-128.
74. Shah D., Anton D. *Evaluation of refractory intermetallics with Al₅ structure for high temperature structural applications* // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1992. – Vol. 153, iss. 1-2. – P. 402-409.
75. Bei H., Pharr G.M., George E.P. *A review of directionally solidified intermetallic composites for high-temperature structural applications* // *J. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39, iss. 12. – P. 3975-3984.
76. Papadimitriou I., Utton C., Tsakiropoulos P. *Ab initio investigation of the Nb–Al system* // *Comput. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 107. – P. 116-121.
77. *Exploration of D0₂₂-Type Al₃TM(TM = Sc, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta): Elastic Anisotropy, Electronic Structures, Work Function and Experimental Design* / G. Zhang, F. Sun, H. Liu et al. // *Materials (Basel)*. – 2021. – Vol. 14, iss. 9. – P. 2206.
78. *Annealing effects on microstructure and properties of Ta-Al thin film resistors* / C. Chung, Y. Chang, T. S. Chen, P. J. Su // *Surf. Coatings Technol.* – 2006. – Vol. 201, iss. 7. – P. 4195-4200.
79. Gurrappa I., Wilson A., Datta P.K. *Palladium and tantalum aluminide coatings for high-temperature oxidation resistance of titanium alloy IMI 834* // *J. Coatings Technol. Res.* – 2009. – Vol. 6, iss. 2. – P. 257-268.
80. Mahne S., Krumeich F., Harbrecht B. *Phase relations in the Al-Ta system: on the translational symmetries of Al₃Ta₂ and AlTa* // *J. Alloys Compd.* – 1993. – Vol. 201, iss. 1-2. – P. 167-174.

81. Du Y., Schmid-Fetzer R. *Thermodynamic modeling of the Al-Ta system // J. Phase Equilibria.* – 1996. – Vol. 17, iss. 4. – P. 311-324.
82. Colgan E.G., Mayer J.W. *Thin-film reactions of Al with Co, Cr, Mo, Ta, Ti, and W // J. Mater. Res.* – 1989. – Vol. 4, iss. 4. – P. 815-820.
83. Howard J. K., Lever R. F., Smith P. J. *Kinetics of compound formation in thin film couples of Al and transition metals // J. Vac. Sci. Technol.* – 1976. – Vol. 13, iss. 1. – P. 68-71.
84. Subramanian P.R., Miracle D.B., Mazdizyani S. *Phase relationships in the Al-Ta system // Metall. Trans. A.* – 1990. – Vol. 21, iss. 2. – P. 539-545.
85. *Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Al-Ta system / V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, // Intermetallics.* – 2010. – Vol. 18, iss. 1. – P. 92-106.
86. Sina H., Iyengar S., Lidin S. *Reaction behavior and evolution of phases during the sintering of Ta-Al powder mixtures // J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 654. – P. 103-111.
87. Predel B. *Al-Ta (Aluminum - Tantalum): Datasheet from Landoltornstein - Group IV Physical Chemistry. Volume 12A // Springer-Verlag Berlin Heidelberg.* – 2006. – 1 p.
88. Ono H., Nakano T., Ohta T. *Diffusion barrier effects of transition metals for Cu/M/Si multilayers (M=Cr, Ti, Nb, Mo, Ta, W) // Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64, iss. 12. – P. 1511-1513.
89. Boulineau A., Joubert J.-M., Černý R. *Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta-Al system // J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179, iss. 11. – P. 3385-3393.
90. Conrad M., Harbrecht B. *The crystal structure of Al_{20.6}Ta_{22.4} and its relation to Frank-Kasper phases // Philos. Mag. Lett.* – 2007. – Vol. 87, iss. 7. – P. 493-503.
91. *A New Laminate Composite System: Metallic-Intermetallic Laminate Material / T.Yener, Z.Öztekin, İ.Altınsoy, // TOJSAT. College of Communication Department of Communication Design & Media Esentepe Campus, Sakarya University*

Sakarya TURKEY: The association of science, education and technology. – 2016. – Vol. 3, iss. 4. – P. 18-25.

92. *First principle calculations of XAl_3 ($X= Sc, Ti, Fe, Ni, Y, Zr$ and Ta) compounds: elastic and thermodynamic properties / X. Du, F. Liu, J. Li, E. Wu // Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun. – 2015. – Vol. 9, iss. 5-6. – P. 754-761.*

93. *Fleischer R.L., Dimiduk D.M., Lipsitt H.A. Intermetallic Compounds for Strong High-Temperature Materials: Status and Potential // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 19, iss. 1. – P. 231-263.*

94. *Hull D., Bacon D.J. Introduction to dislocations // Great Britain: Elsevier Ltd. 2011. – 257 p.*

95. *Winnicka M.B., Varin R.A. Compression ductility and fracture of boron-free and highly boron-doped Al_5CuTi_2 intermetallic compound // Scr. Metall. Mater. – 1990. – Vol. 24, iss. 4. – P. 611-615.*

96. *Liu C.T., Stiegler J.O. Ductile Ordered Intermetallic Alloys // Science. – 1984. – Vol. 226, iss. 4675. – P. 636-642.*

97. *Vecchio K.S. Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites // JOM. – 2005. – Vol. 57, iss 3. – P. 25-31.*

98. *Design, fabrication and characterization of FeAl-based metallic-intermetallic laminate (MIL) composites / H.Wang, T. Harrington, C. Zhu et al. // Acta Mater. – 2019. – Vol. 175. – P. 445-456.*

99. *Mesoscale hetero-deformation induced (HDI) stress in FeAl-based metallic-intermetallic laminate (MIL) composites / H.Wang, R. Kou, H. Yi et al. // Acta Mater. – 2021. – Vol. 213. – P. 116949.*

100. *Fracture of Ti- Al_3Ti metal-intermetallic laminate composites: Effects of lamination on resistance-curve behavior / R.R. Adharapurapu, K. S. Vecchio, A. Rohatgi et al. // Metall. Mater. Trans. A. – 2005. – Vol. 36, iss. 11. – P. 3217-3236.*

101. *Microstructure and mechanical properties of intermetallic Al_3Ti alloy with residual aluminum / Z. Lu, N. Wei, P. Li et al. // Mater. Des. – 2016. – Vol. 110. – P. 466-474.*

102. Vecchio K.S., Jiang F. *Fracture toughness of Ceramic-Fiber-Reinforced Metallic-Intermetallic-Laminate (CFR-MIL) composites // Mater. Sci. Eng. A. – 2016. – Vol. 649. – P. 407-416.*
103. *Synthesis and mechanical properties of novel Ti-(SiCf/Al₃Ti) ceramic-fiber-reinforced metal-intermetallic-laminated (CFR-MIL) composites / C. Lin, Y. Han, C. Guo et al. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 722. – P. 427-437.*
104. *Effect of shape-memory alloy NiTi fiber on microstructure and mechanical properties of continuous ceramic Al₂O₃ fiber-reinforced Ti/Al₃Ti metal–intermetallic laminated composite / Y. Han, J. Zhu, H. Yan et al. // Adv. Compos. Lett. – 2020. – Vol. 29. – P. 1-9.*
105. *Synthesis and mechanical properties of innovative (TiB/Ti)-Ti₃Al micro-laminated composites / S. Qin, X.P. Cui, Z. Tian et al. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 700. – P. 122-129.*
106. *Configuration design and fabrication of laminated titanium matrix composites / H. Duan, Y. Han, W. Lu et al. // Mater. Des. – 2016. – Vol. 99. – P. 219-224.*
107. *Damage evolution in Ti6Al4V–Al₃Ti metal-intermetallic laminate composites / T. Li, F. Jianga, E.A. Olevsky et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – Vol. 443, iss. 1-2. – P. 1-15.*
108. *Konieczny M. Microstructural characterisation and mechanical response of laminated Ni-intermetallic composites synthesised using Ni sheets and Al foils // Mater. Charact. – 2012. – Vol. 70. – P. 117-124.*
109. *Effects of annealing time on the microstructures and tensile properties of formed laminated composites in Ti-Ni system / Y.Zhang, X. Cheng, H. Cai et al. // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 699. – P. 695-705.*
110. *Numerical Investigation of the Ballistic Performance of Metal-Intermetallic Laminate Composites / Y. Cao, S. Zhu, C. Guo, et al. // Appl. Compos. Mater. – 2015. – Vol. 22, iss. 4. – P. 437-456.*
111. *Jiang F., Kulin R.M., Vecchio K.S. Use of Brazilian disk test to determine properties of metallic-intermetallic laminate composites // JOM. – 2010. – Vol. 62, iss. 1. – P. 35-40.*

112. *Microstructural Characteristics of Accumulative Roll-Bonded Ni-Al-Based Metal-Intermetallic Laminate Composite* / V.C. Srivastava, T. Singh, S. Ghosh Chowdhury, V. Jindal // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2012. – Vol. 21, iss. 9. – P. 1912-1918.
113. *Takeda F., Nakajima T. Preparation of Ti–Al gradient composite films by sputtering* // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 316, iss. 1–2. – P. 68-72.
114. *Processing and microstructure of TiNi SMA strips prepared by cold roll-bonding and annealing of multilayer* / Hong-Sheng Ding, Jung-Moo Lee, Bup-Ro Lee. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – Vol. 408, iss. 1–2. – P. 182-189.
115. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Создание композиционных материалов сваркой взрывом // *Вестник южного научного центра.* – 2013. – Т. 9. – С. 64-69.
116. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом. Москва: Машиностроение, 2005. – 543 с.
117. *Harach D.J., Vecchio K.S. Microstructure evolution in metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by reactive foil sintering in air* // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2001. – Vol. 32, iss. 6. – P. 1493-1505.
118. Лазуренко Д.В. Структура и свойства слоистых композиционных материалов с интерметаллидной составляющей: дис. ... док. техн. наук: 05.16.09. – Новосибирский. гос. техн. университет, Новосибирск, 2020 – 421 с.
119. Строение границ в композиционных материалах, полученных с использованием взрывного нагружения / В.И. Лысак, С.В. Кузьмин, А.В. Крохалев, Б.А. Гринберг // *Физика металлов и металловедение.* – 2013. – Т. 114, № 11. – С. 1026-1031.
120. Основные закономерности деформирования металла околошовной зоны при сварке взрывом алюминия / Е.А. Чугунов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, А.П. Пеев // *Физика и химия обработки материалов.* – 2001. – Т. 3. – С. 39-44.
121. Сварка взрывом : процессы и структуры / под ред. Б. А. Гринберг, М. А. Иванова, С. В. Кузьмина, В. И. Лысака. – М. : Инновационное машиностроение, 2017. – 236 с.
122. Особенности пластической деформации металла околошовной зоны при сварке взрывом разнородных металлов / С.В. Кузьмин, В. И. Лысак,

В. В. Рыбин, А. П. Пеев // Известия ВолГТУ. – 2010. – Т. 5, № 65. – С. 4-11.

123. *Processing, Microstructure and Properties of Laminated Ni-Intermetallic Composites Synthesised Using Ni Sheets and Al Foils* / M. Konieczny, R. Mola, P. Thomas, M. Kociał // *Arch. Metall. Mater.* – 2011. – Vol. 56, iss 3. – P. 693-702.

124. Дерибас А.А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: Наука, 1980. – 207 с.

125. Свойства интерметаллидных прослоек в слоистых титано-алюминиевых композитах / Л.М. Гуревич, Ю.П. Трыков, Д.В. Проничев и др. // Известия ВолГТУ. – 2009. – Т. 59, № 11. – С. 35-40.

126. Структура и свойства слоистых титано-алюминиевых композитов, упрочненных частицами интерметаллидов / Л.М. Гуревич, Ю.П. Трыков, В.Н. Арисова // Известия ВолГТУ. – 2009. – Т. 59, № 11. – С. 5-11.

127. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Гурулев Д.Н. Диффузионные процессы при нагреве титан-алюминиевого композита, полученного сваркой взрывом // Сварочное производство. – 2000. – Т 12. – С. 19-21.

128. Влияние деформации изгиба на кинетику диффузии в сваренном взрывом композите ОТ4 - АД1 - АМг6 / Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Жоров А.Н., Гурулев Д.Н. // Перспективные материалы. – 2003. – Т. 6. – С. 76-80.

129. *Microstructural and Nanoindentation Studies Across Diffusion-bonded Interfaces in Al/Cu Metal Intermetallic Laminates* / S.S.M. Kartheek, K.V. Vamsi, B. Ravisankar et al. // *Procedia Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 6. – P. 709-715.

130. *Study of the Influence of Heat Treatment on the Structure and Properties of Aluminum-Copper Multilayer Systems* / D. Pronichev, L. Gurevich, O. Slautin, A. Serov // *Solid State Phenom.* – 2020. – Vol. 299. – P. 66-71.

131. Лариков Л.Н., Лозовская А.В., Полищук В.Ф. Металлофизика. Киев: Наукова думка, 1969. – 320 с.

132. Лариков Л.Н., Рябов В.Р., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. Москва: Машиностроение, 1975. – 192 с.

133. Рябов В.Р. Сварка плавлением алюминия со сталью. Киев: Наукова думка, 1969. – 232 с.

134. Рябов В.Р. Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами. Киев: Наукова думка, 1983. – 264 с.
135. *Tammann G. Über Anlauffarben von Metallen // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1920. – Vol. 111, iss. 1. – P. 78–89.
136. *Dybkov V.I. Reaction diffusion and solid state chemical kinetics. Kyiv: The IPMS Publications, 2002.* – 316 p.
137. *Dybkov V.I. Reaction diffusion in heterogeneous binary systems // J. Mater. Sci.* – 1986. – Vol. 21, iss, 9. – P. 3078-3084.
138. *Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S. Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Cham: Springer International Publishing, 2014.* – 543 p.
139. *Furuto A., Kajihara M. Numerical Analysis for Kinetics of Reactive Diffusion Controlled by Boundary and Volume Diffusion in a Hypothetical Binary System // Mater. Trans.* – 2008. – Vol. 49, iss. 2. – P. 294-303.
140. *Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples / L. Xu, Y.Y. Cui, Y.L. Hao, R. Yang // Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – Vol. 435-436. – P. 638-647.
141. *Formation and growth kinetics of intermediate phases in Ni-Al diffusion couples / X. Ren, G. Chen, W. Zhou et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* – 2009. – Vol. 24, iss. 5. – P. 787-790.
142. *Reaction diffusion and formation of Al_3Ni and Al_3Ni_2 phases in the Al-Ni system / S.B. Jung, Y. Minamino, T. Yamane, S. Saji // J. Mater. Sci. Lett.* – 1993. – Vol. 12, iss. 21. – P. 1684-1686.
143. *Rashidi A.M., Amadeh A. Growth kinetics of aluminide layers on nanocrystalline nickel // Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* – 2012. – Vol. 05. – P. 654-660.
144. *Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin: Heidelberg, N.Y. Springer Science & Business Media, 2007.* – 651 p.
145. Еременко В.Н., Иванова Т.С., Лесник Н.Д. Изучение природы и особенностей формирования приконтактной зоны при растекании алюминия по

никелю // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1989. – № 5. – С. 21-25.

146. *Liu J.C., Mayer J.W., Barbour J.C. Kinetics of NiAl₃ and Ni₂Al₃ phase growth on lateral diffusion couples // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 54, iss. 2. – P. 656-662.*

147. *Growth Kinetics of the Selected Intermetallic Phases in Ni/Al/Ni System with Various Nickel Substrate Microstructure / I. Kwiecien, P. Bobrowski, A. Wierzbicka-Miernik et al. // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9, iss. 2. – P. 134.*

148. О взаимодействии оплавленного металла с диффузионной прослойкой в СКМ алюминий-никель / Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, О.В. Слаутин // Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ-2010; сб. науч. тр. V Международной конференции. – 2010. – С. 211-212.

149. Влияние термического и силового воздействия на кинетику диффузии в слоистых композитах на основе алюминия / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, А.И. Богданов // Материаловедение. – 2011. – Т. 9. – С. 7-10.

150. *The Kinetics of TiAl₃ Formation in Explosively Welded Ti-Al Multilayers During Heat Treatment / F.Foadian, M. Soltanieh, M. Adeli, M. Etminanbakhsh // Metall. Mater. Trans. B. – 2016. – Vol. 47, iss. 5. – P. 2931-2937.*

151. *A Study on the Formation of Intermetallics During the Heat Treatment of Explosively Welded Al-Ti Multilayers / F.Foadian, M. Soltanieh, M. Adeli, M. Etminanbakhsh // Metall. Mater. Trans. A. – 2014. – Vol. 45, iss. 4. – P. 1823-1832.*

152. *Growth Characterization of Intermetallic Compound at the Ti/Al Solid State Interface / Y. Zhao, J. Li, R. Qiu, H. Shi // Materials (Basel). – 2019. – Vol. 12, iss. 3. – P. 472.*

153. *Interdiffusion and reaction between Zr and Al alloys from 425° to 625 °C / J. Dickson, L.Zhou, A.Paz y Puente et al. // Intermetallics. – 2014. – Vol. 49. – P. 154-162.*

154. *Kidson G.V., Miller G.D. A study of the interdiffusion of aluminum and zirconium // J. Nucl. Mater. – 1964. – Vol. 12, iss. 1. – P. 61-69.*

155. Laik A., Bhanumurthy K., Kale G. *Intermetallics in the Zr-Al diffusion zone // Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12, iss 1. – P. 69-74.
156. *Microstructural evolution and growth behavior of intermetallic compounds at the liquid Al/solid Fe interface by synchrotron X-ray radiography / Z. Ding, Q.D. Hu, W. Lu et al. // Mater. Charact.* – 2018. – Vol. 136. – P. 157-164.
157. Wang Y., Vecchio K.S. *Microstructure evolution in Fe-based-aluminide metallic–intermetallic laminate (MIL) composites // Mater. Sci. Eng. A*. – 2016. – Vol. 649. – P. 325-337.
158. Chen C.-Y., Hwang W.S. *Effect of Annealing on the Interfacial Structure of Aluminum-Copper Joints // Mater. Trans.* – 2007. – Vol. 48, iss. 7. – P. 1938-1947.
159. Amani H., Soltanieh M. *Intermetallic Phase Formation in Explosively Welded Al/Cu Bimetals // Metall. Mater. Trans. B*. – 2016. – Vol. 47, iss. 4. – P. 2524-2534.
160. Gösele U., Tu K.N. *Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases" // J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 53, iss. 4. – P. 3252-3260.
161. Blanpain B., Mayer J. W. *Kinetic description of the transition from a one-phase to a two-phase growth regime in Al/Pd lateral diffusion couples // J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 68, iss. 7. – P. 3259-3267.
162. *The Effect of Annealing on the Properties of AW5754 Aluminum Alloy-AZ31B Magnesium Alloy Explosively Welded Bimetals / M. Sahul, M. Sahul, J. Lokaj et al. // J. Mater. Eng. Perform.* – 2019. – Vol. 28, iss. 10. – P. 6192-6208.
163. Батаев И.А. *Формирование структуры сваренных взрывом материалов: экспериментальные исследования и численное моделирование // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2017. – Т. 77, № 4. – С. 55-67.
164. Огнева Т.С. *Формирование многослойных композиционных материалов «металл – интерметаллид» на основе никеля и алюминия с использованием методов сварки взрывом и искрового плазменного спекания: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. - Новосибирский. гос. техн. университет, Новосибирск, – 2016. – 239 с.*

165. *Influence of the explosively welded composites structure on the diffusion processes occurring during annealing / D. V. Pavliukova, V. I. Mali; A. A. Bataev et al. // The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) : proc., Mongolia, Ulaanbaatar, – 28 June – 1 July 2013. Ulaanbaatar, 2013. – Vol. 1. – P. 183-186.*
166. *Lazurenko D. V., Mali V.I., Thoemmes A. Formation of Metal-Intermetallic Laminate Composites by Spark Plasma Sintering of Metal Plates and Powder Work Pieces // Appl. Mech. Mater. – 2014. – Vol. 698. – P. 277-282.*
167. *Metal-Intermetallic Laminate Ti-Al₃Ti Composites Produced by Spark Plasma Sintering of Titanium and Aluminum Foils Enclosed in Titanium Shells / D. V. Lazurenko, V.I. Mali, I.A. Bataev et al. // Metall. Mater. Trans. A. – 2015. – Vol. 46, iss. 9. – P. 4326-4334.*
168. *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. – Vol. 379, iss. 1-2. – P. 164-172.*
169. *Growth kinetics of TiAl₃ phase in annealed Al/Ti/Al explosively welded clads / D.M. Fronczek, R. Chulist, Z. Szulc, J. Wojewoda-Budka // Mater. Lett. – 2017. – Vol. 198. – P. 160-163.*
170. *Microstructure Changes and Phase Growth Occurring at the Interface of the Al/Ti Explosively Welded and Annealed Joints / D.M. Fronczek, R. Chulist, L. Litynska-Dobrzynska, et al. // J. Mater. Eng. Perform. – 2016. – Vol. 25, iss. 8. – P. 3211-3217.*
171. *The formation of TiAl₃ during heat treatment in explosively welded Ti-Al multilayers / F. Foadian, M. Soltanieh, M. Adeli, M. Etminanbakhsh // Iran. J. Mater. Sci. Eng. – 2014. – Vol. 11, iss. 4. – P. 12-19.*
172. *Eremenko V.N., Natanzon Y. V., Petrishchev V.Y. Kinetics of formation of the TiAl₃ phase in the Ti-Al system // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. – 1987. – Vol. 26. – P. 118-122.*
173. *Assari A.H., Eghbali B. Solid state diffusion bonding characteristics at the interfaces of Ti and Al layers // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 773. – P. 50-58.*

174. *On the kinetics of TiAl₃ intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple / Mirjalili M. et al. // Intermetallics. – 2013. – Vol. 32. – P. 297-302.*
175. *Lazurenko D.B., Mali V.I., Shevtsova K.E. Structure and Properties of Al–Ti Multilayered Composites with Intermetallic Layers // Appl. Mech. Mater. – 2014. – Vol. 682. – P. 132-137.*
176. *Effects of ductile laminate thickness, volume fraction, and orientation on fatigue-crack propagation in Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate composites / R.R. Adharapurapu, K. S. Vecchio, Fю Jiang, A. Rohatgi. // Metall. Mater. Trans. A. – 2005. – Vol. 36, iss. 6. – P. 1595-1608.*
177. *Reinforcing effect of laminate structure on the fracture toughness of Al₃Ti intermetallic / Y. Cao, D. Zhang, P. Zhou et al. // Int. J. Miner. Metall. Mater. – 2020. – Vol. 27, iss. 5. – P. 678-686.*
178. *Deformation and fracture of explosion-welded Ti/Al plates: A synchrotron-based study / J.C. E, J. Y. Huanga, B. X. Bie et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2016. – Vol. 674. – P. 308-317.*
179. *Thiyaneshwaran N., Sivaprasad K., Ravisankar B. Nucleation and growth of TiAl₃ intermetallic phase in diffusion bonded Ti/Al Metal Intermetallic Laminate // Sci. Rep. – 2018. – Vol. 8, iss. 1. – P. 16797.*
180. *Microstructural and Phase Composition Differences Across the Interfaces in Al/Ti/Al Explosively Welded Clads / D.M. Fronczek, R. Chulist, L. Litynska-Dobrzynska et al. // Metall. Mater. Trans. A. – 2017. – Vol. 48, iss. 9. – P. 4154-4165.*
181. *EBSD investigation on the interface microstructure evolution of Ti-Al₃Ti laminated composites during the preparation process / Z. Wei, M. Yuan, X. Shen et al. // Mater. Charact. – 2020. – Vol. 165. – P. 110374.*
182. *Microstructure and fracture mechanism of Ti/Al layered composite fabricated by explosive welding / Y. Pei, T. Huang, F. Chen et al. // Vacuum. – 2020. – Vol. 181. – P. 109596.*
183. *Formation of TiAl₃ layer on titanium alloys / J.Kral', M.Ferdinandy, D.Liška, P.Diko // Mater. Sci. Eng. A. – 1991. – Vol. 140. – P. 479-485.*

184. *Effect of diffusion barrier and impurities in titanium on the growth rate of TiAl₃ layer* / T. Shimozaki, T. Okino, M. Yamane et al. // *Defect Diffus. Forum.* – 1997. – Vol. 143-147. – P. 591-596.
185. Трыков Ю.П., Гуревич Л.М., Гурулев Д.Н. Влияние температуры нагрева на диффузионные процессы в титано-алюминиевом композите // *Металловедение и прочность материалов: межвуз. сб. науч. тр.* – Волгоград: Политехник. – 2001. – С. 3-10.
186. *Effect of bending deformation on the kinetics of diffusion in the explosive-welded OT4-AD1-AMg6 composite* / Yu. P. Trykov, L.M. Gurevich, A.N. Zhorov, D.N. Guralev // *J. Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 10, iss. 6. – P. 570-575.
187. *Interdiffusion and Reaction Between Al and Zr in the Temperature Range of 425 to 475 °C* / A. Mehta, J. Dickson, R. Newell et al. // *J. Phase Equilibria Diffus.* – 2019. – Vol. 40, iss. 4. – P. 482-494.
188. *Maliutina I., Lazurenko D., Esikov M. Multilayered Nb-Al composite manufactured by explosive welding* // *MATEC Web Conf.* / ed. Bratan S. et al. – 2017. – Vol. 129. – P. 02023.
189. *Structure and Mechanical Behavior of Al–Nb Hybrids Obtained by High-Pressure-Torsion-Induced Diffusion Bonding and Subsequent Annealing* / G. Korznikova, E. Korznikova, K. Nazarov et al. // *Adv. Eng. Mater.* – 2021. – Vol. 23, iss. 1. – P. 2000757.
190. *Ion-beam mixing and thermal annealing of Al-Nb and Al-Ta thin films* / A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, M. G. Mendiratta et al. // *J. Mater. Res.* – 1988. – Vol. 3, iss. 6. – P. 1082-1088.
191. Рогачев А.С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 22-38.
192. *Experimental evidence for nucleation during thin-film reactions* / K. R. Coffey, L.A. Clevenger, K. Barmak, D.A. Rudman, C.V. Thompson // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 55, iss. 9. – P. 852-854.

193. Aydelotte B.B., Thadhani N.N. *Mechanistic aspects of impact initiated reactions in explosively consolidated metal+aluminum powder mixtures* // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2013. – Vol. 570. – P. 164-171.
194. Westbrook J.H., Fleischer R.L. *Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds.* Chichester: John Wiley and sons, 2000. – 236 p.
195. Neumann G., Tuijn C. *Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals.* Oxford: Elsevier Ltd, 2009. – 349 p.
196. Hood G.M. *The diffusion of iron in aluminium* // *Philos. Mag. A J. Theor. Exp. Appl. Phys.* – 1970. Vol. 21, iss. 170. – P. 305-328.
197. Czerwinski F. *Thermal Stability of Aluminum Alloys* // *Materials (Basel).* – 2020. – Vol. 13, iss. 15. – P. 3441.
198. Simonovic D., Sluiter M.H.F. *Impurity diffusion activation energies in Al from first principles* // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79, iss. 5. – P. 054304.
199. Nakajima H., Koiwa M. *Diffusion in Titanium.* // *ISIJ Int.* – 1991. – Vol. 31, iss. 8. – P. 757-766.
200. *On the abnormal fast diffusion of solute atoms in α -Ti: A first-principles investigation* / Zhang L.-J., Chen Z., Hu Q., Yang R. // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 740. – P. 156-166.
201. *A first-principles study of the diffusion coefficients of alloying elements in dilute α -Ti alloys* / W. Xu, S. Shang, B. Zhou [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18, iss. 25. – P. 16870-16881.
202. Scotti L., Mottura A. *Diffusion anisotropy of poor metal solute atoms in hcp-Ti* // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 142, iss. 20. – P. 204308.
203. Hood G.M., Schultz R.J. *Ultra-fast solute diffusion in α -Ti and α -Zr* // *Philos. Mag.* – 1972. – Vol. 26, iss 2. – P. 329-336.
204. Pasianot R.C., Pérez R.A. *First-principles appraisal of solute ultra-fast diffusion in hcp Zr and Ti* // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol. 434, iss. 1-3. – P. 158-161.
205. Jain A.C.P., Burr P.A., Trinkle D.R. *First-principles calculations of solute transport in zirconium: Vacancy-mediated diffusion with metastable states and interstitial diffusion* // *Phys. Rev. Mater.* – 2019. – Vol. 3, iss. 3. – P. 033402.

206. Siegel R.W. *Vacancy concentrations in metals // J. Nucl. Mater.* – 1978. – Vol. 69–70. – P. 117-146.
207. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. *Zinc Diffusion in alpha brass // Trans. AIME.* – 1947. – Vol. 171. – P. 130-142.
208. Frenkel J. *Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern // Physik.* – 1926. – Vol. 35, iss. 8-9. – P. 652-669.
209. Kraftmakher Y. *Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals // Phys. Rep.* – 1998. – Vol. 299, iss. 2-3. – P. 79-188.
210. *Vacancy formation energies in metals: A comparison of MetaGGA with LDA and GGA exchange–correlation functionals / B.K. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, M. Asta // Comput. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 101. – P. 96-107.
211. *Temperature dependence of the Gibbs energy of vacancy formation of fcc Ni / Y. Gong, B. Grabowski, A. Glensk et al. // Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 97, iss. 21. – P. 214106.
212. *Stabilization of Ti_5Al_{11} at room temperature in ternary Ti-Al-Me (Me = Au, Pd, Mn, Pt) systems / D. V. Lazurenko, G. D. Dovzhenko, V. V. Lozanov, et al. // J. Alloys Compd.* 2023. – Vol. 944. – P. 169244.
213. *First-principles calculations for point defects in solids / C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel et al. // Rev. Mod. Phys.* – 2014. – Vol. 86, iss 1. – P. 253-305.
214. *Calculating free energies of point defects from ab initio / Xi Zhang, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // Comput. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 148. – P. 249-259.
215. Kohn W., Sham L.J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, iss. 4A. – P. A1133-A1138.
216. Giustino F. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions.* Oxford University Press, 2014. – 286 p.
217. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, iss. 18. – P. 3865-3868.
218. Mishin Y., Herzig C. *Diffusion in the Ti-Al system // Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48, iss. 3. – P. 589–623.

219. Dang H.-L., Wang C.-Y., Yu T. *First-principles investigation of 3d transition elements in $L1_0$ TiAl* // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101, iss. 8. – P. 083702.
220. *First-principles investigation of site preference and bonding properties of alloying element in TiAl with O impurity* / H.B. Zhou, Ye Wei, Y.-L. Liu, Y. Zhang, G.-H. Lu // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 18, iss. 1. – P. 015007.
221. *Site occupancy of alloying elements in Ti_3Al compounds* / D.S. Xu, Y. Song, D.-D. Li, Z.Q. Hu // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – Vol. 234-236. – P. 230-233.
222. Woodward C., Kajihara S., Yang L.H. *Site preferences and formation energies of substitutional Si, Nb, Mo, Ta, and W solid solutions in $L1_0$ Ti-Al* // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57, iss. 21. – P. 13459-13470.
223. *The site occupancies of alloying elements in TiAl and Ti_3Al alloys* / Y.L. Hao, D. Xu, Y.Y. Cui, R. Yang // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47, iss. 4. – P. 1129-1139.
224. *Preferential site occupancy of alloying elements in TiAl-based phases* / D. Holec, R. Reddy, T. Klein, H. Clemens // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 119, iss. 20. – P. 205104.
225. Бакулин А.В., Кулькова С.Е. Влияние примесей на энергию образования точечных дефектов в сплаве γ -TiAl // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики (ЖЭТФ)*. – 2018. – Т. 154, № 6(12). – С. 1136-1150.
226. *Experimental Chemistry and Structural Stability of $AlNb_3$ Enabled by Antisite Defects Formation* / N. Koutná, P. Erdely, S. Zöhrer // *Materials (Basel)*. – 2019. – Vol. 12, iss. 7. – P. 1104.
227. Jónsson H., Mills G., Jacobsen K.W. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions* // *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. World Scientific, 1998. – P. 385-404.
228. Connétable D. *Theoretical study of the insertion and diffusivity of hydrogen in the Ti_3Al - DO_{19} system: Comparison with Ti-hcp and TiAl- $L1_0$ systems* // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, iss. 60. – P. 32307-32322.
229. *$TiAl_3$ Formation in the Titanium-Aluminum Diffusion Couple* / M. Mirjalili, M. Soltanieh, K. Matsuura, M. Ohno // *Defect Diffus. Forum.* – 2012. – Vol. 322. – P. 185-194.

230. Divinski S. *Defects and Diffusion in Ordered Compounds // Handbook of Solid State Diffusion, Volume 1. Elsevier, 2017. – 527 p.*
231. Larikov L.N., Geichenko V.V., Falchenko V.M. *Diffusion Processes in Ordered Alloys. Amerind Publishing Co. 1981. – 176 p.*
232. Mehrer H. *Diffusion in Intermetallics // Mater. Trans. JIM. – 1996. – Vol. 37, iss. 6. – P. 1259-1280.*
233. *On the texture in diffusion-grown layers of silicides and germanides with the FeB structure, Me X (Me=Ti, Zr; X =Si, Ge) or the ZrSi₂ structure (ZrSi₂, HfSi₂, ZrGe₂) / J. H. Maas, G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo, R. Metselaar // J. Appl. Crystallogr. – 1984. – Vol. 17, iss. 2. – P. 103-110.*
234. Mishin Y., Farkas D. *Atomistic simulation of point defects and diffusion in B2 NiAl // Philos. Mag. A. – 1997. – Vol. 75, iss. 1. – P. 187-199.*
235. Elcock E.W., McCombie C.W. *Vacancy Diffusion in Binary Ordered Alloys // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 109, iss. 2. – P. 605-606.*
236. Stolwijk N.A., Gend M. van, Bakker H. *Self-diffusion in the intermetallic compound CoGa // Philos. Mag. A. – 1980. – Vol. 42, iss. 6. – P. 783-808.*
237. Kao C.R., Chang Y.A. *On the composition dependencies of self-diffusion coefficients in B2 intermetallic compounds // Intermetallics. – 1993. – Vol. 1, iss. 4. – P. 237-250.*
238. *The Ni Self-Diffusion in NiAl: An Experimental Investigation of the Temperature and Composition Dependencies and Atomistic Simulation of Diffusion Mechanisms / S. V. Divinski, St. Frank, C. Herzig, U. Södervall // Solid State Phenom. – 2000. – Vol. 72. – P. 203-208.*
239. Herzig C., Przeorski T., Mishin Y. *Self-diffusion in γ -TiAl: an experimental study and atomistic calculations // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7, iss. 3-4. – P. 389-404.*
240. *Self-diffusion of silicon in molybdenum disilicide / M. Salamon, A. Strohm, T. Voss, // Philos. Mag. – 2004. – Vol. 84, iss. 8. – P. 737-756.*
241. d'Heurle F.M., Gas P., Philibert J. *Diffusion - Reaction: The Ordered Cu₃Au Rule and Its Corollaries // Solid State Phenom. – 1995. – Vol. 41. – P. 93-102.*

242. *Diffusion in intermetallic compounds: the ordered Cu₃Au rule, its history / F. M. d'Heurle, P. Gas, C. Lavoie, J. Philibert // Int. J. Mater. Res. – 2022. – Vol. 95, iss. 10. – P. 852-859.*
243. *Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, iss. 6. – P. 1564-1583.*
244. *Palmqvist S.A. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard materials // Jernkontorets Ann. – 1957. – Vol. 141. – P. 303-307.*
245. *Indentation fracture of WC-Co cermets / Shetty, D. K. Wright, I. G. Mincer, P. N. Clauer, A. H. // J. Mater. Sci. – 1985. – Vol. 20, iss. 5. – P. 1873-1882.*
246. *Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, iss. 24. – P. 17953-17979.*
247. *Mortensen J.J., Hansen L.B., Jacobsen K.W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71, iss. 3. – P. 035109.*
248. *Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method / J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen et al. // J. Phys. Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22, iss. 25. – P. 253202.*
249. *The atomic simulation environment - a Python library for working with atoms / A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, et al. // J. Phys. Condens. Matter. – 2017. – Vol. 29, iss. 27. – P. 273002.*
250. *Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface / N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M. C. Payne // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82, iss. 16. – P. 3296-3299.*
251. *Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. – 1995. – Vol. 117, iss. 1. – P. 1-19.*
252. *Zope R.R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, iss. 2. – P. 024102.*
253. *Mishin Y.M., Belova I. V., Murch G.E. Atomistic Modeling of Diffusion in the TiAl Compound // Defect Diffus. Forum. – 2005. – Vol. 237–240. – P. 271-276.*

254. Chen J., Chen W., Wang C. *Modeling and investigation for atomic diffusion and mechanical properties of TiAl/Ti₃Al interface: temperature effect // Appl. Phys. A.* – 2020. – Vol. 126, iss. 7. – P. 493.
255. Stukowski A. *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool // Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 18. – 7 p.
256. *Nucleation and growth of titanium aluminide in an explosion-welded laminate composite / I.A. Bataev, A.A. Bataev, V.I. Mali et al. // Phys. Met. Metallogr.* – 2012. – Vol. 113, iss 10. – P. 947-956.
257. *Microstructure and mechanical properties of multi-layered Al/Ti composites produced by explosive welding / H. Paul, Ł. Maj, M. Prazmowski et al. // Procedia Manuf.* – 2018. – Vol. 15. – P. 1391-1398.
258. *The kinetic of Al₃Ti phase growth in explosively welded multilayered Al/Ti clads during annealing under load conditions / P.Petrzak, I.Mania, H. Paul, et al. // Arch. Metall. Mater.* – 2019. – Vol. 64, iss 4. – P. 1549-1554.
259. *Microstructure and Properties of Multilayer Niobium-Aluminum Composites Fabricated by Explosive Welding / Yu. N. Malyutina, A. G. Anisimov, A. I. Popelyukh et al. // Metals (Basel).* – 2022. – Vol. 12, iss 11. – P. 1950.
260. *Interface Characterization of Ni/Al Bimetallic Explosively Welded Plate Manufactured with Application of Exceptionally High Detonation Speed / I. Kwiecien, P. Bobrowski, M. Janusz-Skuza et al. // J. Mater. Eng. Perform.* . – 2020. – Vol. 29, iss 10. – 6286-6294.
261. *Welding Window: Comparison of Deribas' and Wittman's Approaches and SPH Simulation Results / Yu.Yu. Emurlaeva, I.A Bataev, Qiang Zhou et al. // Metals (Basel).* – 2019. – Vol. 9, iss. 12. – P. 1323.
262. Dickson M.J. *The significance of texture parameters in phase analysis by X-ray diffraction // J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – Vol. 2, iss. 4. – P. 176-180.
263. *Formation mechanism and growth kinetics of TiAl₃ phase in cold-rolled Ti/Al laminated composites during annealing / J. Zhang, Y. Wang, Z. Lü et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2022. – Vol. 32, iss. 2. – P. 524-539.

264. *Miida R., Kasahara M., Watanabe D. Long-Period Antiphase Domain Structures of Al-Ti Alloys near Composition Al₃Ti // Jpn. J. Appl. Phys. – 1980. – Vol. 19, iss. 11. – P. L707-L710.*

265. Молохина Л.А., Филин С.А. Анализ и расчет параметров диффузии в двухкомпонентных многофазных системах при «ограниченном» поступлении компонента с меньшей температурой плавления // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 618-629.

266. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. Москва: Metallurgy, 1978. 248 с.

267. *Addaschain R., Abbaschian L., Reed-Hill R.E. Physical metallurgy principles. Cengage Learning, 2009. – 750 p.*

268. *Characterization on Solid Phase Diffusion Reaction Behavior and Diffusion Reaction Kinetic of Ti/Al / S. Yu, W. Zhipeng, H. Lianxi et al. // Rare Met. Mater. Eng. – 2017. – Vol. 46, iss. 8. – P. 2080-2086.*

269. *Wagner C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems // Acta Metall. – 1969. – Vol. 17, iss. 2. – P. 99-107.*

270. *Kattner U.R., Lin J.-C., Chang Y.A. Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System // Metall. Mater. Trans. A. – 1992. – Vol. 23, iss. 8. – P. 2081-2090.*

271. *Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al₃Ti metal–intermetallic laminate (MIL) composites / L.M. Peng, J.H. Wang, H. Li, // Scr. Mater. – 2005. – Vol. 52, iss. 3. – P. 243-248.*

272. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. Москва: Атомиздат., 1976. – 1008 с.

273. Бабичев А.П. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

274. Исследование свойств тонких покрытий в режиме динамического механического анализа с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-

4D» / А.Усеинов, В.Решетов, И.Маслеников [и др.] // Наноиндустрия. – 2016. – № 1. – С. 80-87.

275. *First-principles investigation of thermodynamic, elastic and electronic properties of Al_3V and Al_3Nb intermetallics under pressures* / Z. Chen, P. Zhang, D. Chen et al. // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 117, iss. 8. – P. 085904.

276. *A comparative study of $NbAl_3$ and Nb_3Al intermetallic compounds under pressure* / Z. Jiao, C. Li, Y. Bai et al. // *Comput. Mater. Sci.* – 2017. – Vol. 126. – P. 280-286.

277. *Yener T., Zeytin S. Production and Characterization of Niobium Toughened Ti-TiAl₃ Metallic-Intermetallic Composite* // *Acta Phys. Pol. A.* – 2017. – Vol. 132, iss. 3–II. – P. 941-943.

278. *Microstructure and Mechanical Properties of TiAl₃/Al₂O₃ in situ Composite by Combustion Process* / T. Huy, H. Fujiwara, R. Yoshida et al. // *Mater. Trans.* – 2014. – Vol. 55, iss. 7. – P. 1091-1093.

279. *Processing, microstructural characterization and mechanical properties of in situ Ti₃AlC₂/TiAl₃ composite by hot pressing* / T. Ai, F. Liu, X. Feng et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2014. – Vol. 610. – P. 297-300.

280. *The structural stability, mechanical properties and stacking fault energy of Al₃Zr precipitates in Al-Cu-Zr alloys: HRTEM observations and first-principles calculations* / H. Hu, M. Zhao, X. Wu et al. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 681. – P. 96-108.

281. *Formation of vacancy clusters and cavities in He-implanted silicon studied by slow-positron annihilation spectroscopy* / R. S. Brusa, G. P. Karwasz, N. Tiengo et al. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, iss. 15. – P. 10154-10166.

282. *Bakulin A. V, Fuks A.A., Kulkova S.E. Role of impurities in the formation of point defects in Ti-Al alloys* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 503. – P. 012003.

283. *Mayer J., Elsässer C., Fähnle M. Concentrations of Atomic Defects in B2-Fe_xAl_{1-x}. An Ab-Initio Study* // *Phys. status solidi.* – 1995. – Vol. 191, iss. 2. – P. 283-298.

284. Emery A.A., Wolverton C. *High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of ABO₃ perovskites* // *Sci. Data*. – 2017. – Vol. 4, iss. 1. – P. 170153.
285. *Monte Carlo simulation of antiphase boundaries and growth of antiphase domains in Al₅Ti₃ phase in Al-rich γ -TiAl intermetallics* / U.D. Kulkarni, S. Hata, T. Nakano et al. // *Philos. Mag.* – 2011. – Vol. 91, iss. 22. – P. 3068-3078.
286. *Kinetics of Ordering and Decomposition in Ti-Al-X (X = Si, Zr) Alloys: Monte Carlo Modeling* / M. Petrik, I. Razumov, Yu. Gornostyrev et al. // *Materials (Basel)*. – 2022. – Vol. 15, iss. 16. – P. 5722.
287. Wood H., Smith G.D.W., Cerezo A. *Short range order and phase separation in Ti–Al alloys* // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1998. – Vol. 250, iss. 1. – P. 83-87.
288. *Formation and structure of Al-Zr metallic glasses studied by Monte Carlo simulations* / J. H. Li, S. Z. Zhao, Y. Dai et al. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109, iss. 11. – P. 113538.
289. Clouet E., Nastar M. *Monte Carlo Study of the Precipitation Kinetics of Al₃Zr in Al-Zr* // *Complex Inorganic Solids*. Boston, MA: Springer US. – 2005. – P. 215-239.
290. Andersen M., Panosetti C., Reuter K. *A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations* // *Front. Chem.* – 2019. – Vol. 7. – Art. 202.
291. Bortz A.B., Kalos M.H., Lebowitz J.L. *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems* // *J. Comput. Phys.* – 1975. – 17, iss. 1. – P. 10-18.
292. *Structural stability, mechanical properties and stacking fault energies of TiAl₃ alloyed with Zn, Cu, Ag: First-principles study* / H. Hu, X. Wu, R. Wang et al. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 666. – P. 185-196.
293. Jahnátek M., Krajčí M., Hafner J. *Interatomic bonds and the tensile anisotropy of trialuminides in the elastic limit: a density functional study for Al₃(Sc, Ti, V, Cr)* // *Philos. Mag.* – 2007. – Vol. 87, iss. 11. – P. 1769-1794.
294. *Covalent radii revisited* / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // *Dalt. Trans.* – 2008. – Iss. 21. – P. 2832-2838.

295. Wells, A. F. *Structural inorganic chemistry (4th edition)*. London: Oxford University Press. 1975. – 1095 p.
296. *Diffusion in intermetallic compounds: The ordered Cu₃Au rule, its history* / F.M. D'Heurle, P. Gas, C. Lavoie, J. Philibert // *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. – 2004. – Vol. 95, iss. 10. – P. 852-859.
297. Hancock G.F. *Diffusion of nickel in alloys based on the intermetallic compound Ni₃Al(γ')* // *Phys. Status Solidi*. – 1971. – Vol. 7, iss. 2. – P. 535-540.
298. Maeda S., Tanaka T., Koiwa M. *Diffusion Via Six-Jump Vacancy Cycles in the L1₂ Lattice* // *Defect Diffus. Forum*. – 1993. – Vol. 95-98. – P. 855-858.
299. *Interstitial and substitutional diffusion of metallic solutes in Ti₃Al* / J. Breuer, T. Wilger, M. Friesel, C. Herzig // *Intermetallics*. – 1999. – Vol. 7, iss. 3-4. – P. 381-388.
300. Новиков И.И., Розин К.М. *Кристаллография и дефекты кристаллической решетки*. Москва: Металлургия, 1990. – 336 с.
301. Budilov V., Kireev R., Kamalov Z. *Intermetallic products formed by joint cold cathode vacuum arc sputtering of titanium and aluminium* // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – Vol. 375-377. – P. 656-660.
302. *Synthesis of Ti-Al alloys by ion-beam-enhanced deposition* / Setsuhara, Y. Ohsako, H. Makino, Y. Miyake, S. // *Surf. Coatings Technol.* – 1994. – Vol. 66, iss. 1-3. – P. 495-498.
303. *Influence of ion implantation on nanoscale intermetallic-phase formation in Ti-Al, Ni-Al and Ni-Ti systems* / I. A. Kurzina, E. V. Kozlov, Yu. P. Sharkeev, et al. // *Surf. Coatings Technol.* – 2007. – Vol. 201, iss. 19-20. – P. 8463-8468.
304. *The use of titanium aluminides for the development of electrospark coatings* / S. A. Pyachin, T. B. Ershova, A. A. Burkov, et al. // *Proceedings High. Sch. Powder Metall. and Funct. Coatings*. – 2015. – Vol. 1. – P. 55.
305. Leyens C., Peters M., Kaysser W.A. *Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior* // *Surf. Coatings Technol.* – 1997. – Vol. 94-95. – P. 34-40.

306. *Titanium aluminide coating on titanium surface using three-dimensional microwelder / N. Mizuta, K. Matsuura, S. Kirihara, Y. Miyamoto, // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – Vol. 492, iss. 1–2. – P. 199-204.*

307. *Zhang Y. Bin, Li H.X., Zhang K. Investigation of the Laser Melting Deposited TiAl Intermetallic Alloy on Titanium Alloy // Adv. Mater. Res. – 2010. – Vol. 146-147. – P. 1638-1641.*

308. *Phase composition and tribological properties of Ti-Al coatings produced on pure Ti by laser cladding/ Guo, B. Zhou, J. Zhang, S. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253, iss. 24. – P. 9301-9310.*

309. *Aluminizing of TiAl-based alloy using thermal spray coating / T. Sasaki, T. Yagi, T. Watanabe, A. Yanagisawa, // Surf. Coatings Technol. – 2011. – Vol. 205, iss. 13-14. – P. 3900-3904.*

Приложение «А»

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023660574

**Потоковое определение энергии основного состояния
вещества с использованием теории функционала
плотности**

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(RU)**

Авторы: **Эмурлаева Юлия Юрьевна (RU), Александрова
Наталья Сергеевна (RU), Эмурлаев Кемал Исметович (RU)**

Заявка № **2023660053**Дата поступления **23 мая 2023 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **23 мая 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*



ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 68b80077e14e4010a94eabd24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю. С. Зубов

Приложение «Б»

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023660573

Обработка результатов определения энергии основного состояния вещества из первых принципов и вычисление энергии формирования точечных дефектов

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (RU)**

Авторы: **Эмурлаева Юлия Юрьевна (RU), Александрова Наталья Сергеевна (RU), Эмурлаев Кемал Исметович (RU)**

Заявка № **2023660052**Дата поступления **23 мая 2023 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **23 мая 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 69b80077e14e4010a94eabd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю. С. Зубов

Приложение «В»

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023660572

**Моделирование скачков атомов в триалюминиде
переходных металлов кинетическим методом Монте-
Карло**

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(RU)**

Авторы: **Эмурлаева Юлия Юрьевна (RU), Батаев Иван
Анатольевич (RU)**

Заявка № **2023660051**Дата поступления **23 мая 2023 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **23 мая 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*



ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 69b80077e14e40f0a94e6bd24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

Приложение «Г»

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022681147

Мультипрофильный спектральный анализ с
использованием симметричных алгебраических
функциональных зависимостей

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(RU)**

Авторы: **Эмурлаев Кемал Исетович (RU), Иванов Иван
Владимирович (RU), Эмурлаева Юлия Юрьевна (RU)**

Заявка № 2022681018

Дата поступления **10 ноября 2022 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **10 ноября 2022 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 68b80077e14e4010a94e6bd24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

Приложение «Д»

Акт передачи результатов научно-исследовательской работы

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального директора –
начальник комплекса прочности ЛА
Федерального автономного учреждения
«Центральный аэрогидродинамический
институт имени профессора
Н. Е. Жуковского»


М.Ч. Зиченков
«2» _____ 2022 г.

АКТ

передачи результатов научно-исследовательской работы

Аспирантами кафедры материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета Ю.Ю. Эмурлаевой, П.А. Рябинкиной и доцентом Т.С. Огневой при выполнении научно-исследовательских работ обоснованы технические решения, связанные с получением методом сварки взрывом слоистых композитов на металлической основе. На основании проведенных исследований оптимизированы режимы сварки, обеспечивающие формирование сварных соединений с минимальным количеством дефектов кристаллического строения. Выявлены режимы термической обработки, способствующие формированию интерметаллидных слоев в системах Al-Ti, Al-Ni, Al-Co, Al-Si и др. Предложены подходы к определению «окон свариваемости» листовых металлических заготовок с использованием численного моделирования методом гидродинамики сглаженных частиц, снижающие трудоемкость проводимых исследований.

Предложенные сотрудниками НГТУ решения будут учитываться при формировании научно-технического задела в научно-исследовательском отделении «Ресурс конструкций ЛА» (НИО-18) Федерального автономного учреждения «Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н. Е. Жуковского».

Начальник НИО-18
к. ф.-м. н.

 С.В. Дубинский

Научный сотрудник НИО-18

 А.А. Свиридов

Приложение «Е»

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
Новосибирского государственного
технического университета



С.С. Чернов

«25» января 2022 г.

использования результатов диссертационной работы
аспиранта Ю.Ю. Эмурлаевой в учебном процессе

Диссертационная работа Юлии Юрьевны Эмурлаевой посвящена изучению структурно-фазовых преобразований, происходящих на стадии диффузионного роста алюминидов различных металлов в многослойных пакетах, полученных сваркой взрывом, и выявлению оптимальных режимов термической обработки для создания слоистых металл-интерметаллидных композитов с заданным объемом и фазовым составом интерметаллидных прослоек. В работе показано, что ключом к пониманию структурных особенностей интерметаллидных прослоек в составе композитов является анализ элементарных механизмов диффузии атомов. Диссертантом обоснованы представления о процессах образования интерметаллидных фаз, а также исследованы механические свойства интерметаллидных составляющих, что позволило выявить связь «состав – режимы обработки – структура – свойства» многокомпонентных композитов.

В процессе подготовки диссертационной работы Ю.Ю. Эмурлаевой проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных анализу процессов диффузии и кинетики роста интерметаллидных слоев. Результаты исследований опубликованы в российских журналах, рекомендованных ВАК, в международных журналах, индексируемых в базах Scopus и WoS, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы, полученные Ю.Ю. Эмурлаевой, используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» (в лекционных курсах, а также на практических занятиях по дисциплинам «Композиционные материалы», «Диффузия в металлах и сплавах» и «Применение дифракции синхротронного излучения в материаловедении»).

Декан механико-технологического
факультета, к.т.н., доцент

А.Г. Тюрин