

Использование кластерных моделей для разработки композиционных материалов систем Ni-Al и Ti-Al

А.М. Казначеева¹, С.Ю. Шелепова¹, А.В. Джес¹, Р.Б. Абылкалыкова¹,
Л.И. Квеглис²

¹ Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова
(Усть-Каменогорск, Казахстан)

² Сибирский федеральный университет (Красноярск, Россия)

Development of Composite Materials (Ni-AL, Ti-AL) Using Cluster Models

A.M. Kaznacheeva¹, S.Yu. Shelepova¹, A.V. Jes¹, R.B. Abylkalykova¹, L.I. Kveglis²

¹ Sarsen Amanzholov East Kazakhstan State University
(Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan)

² Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia)

Работа посвящена получению образцов композиционных материалов систем Ni-Al и Ti-Al с помощью механохимических процессов. Многослойный порошковый композит Ni-Al был получен методом сварки давлением 13МПа многослойного пакета пластин. Из итогов фазового анализа видно, что метод сварки давлением позволяет получать фазу Ni₃Al, имеющую уникальные физические свойства. Композит Ti-Al был получен методом сварки взрывом. Образец подвергли термической обработке, после отжига были обнаружены фазы Ti₂Al и Ti₃Al с ОЦК решетками. Это означает, что данный материал сможет работать в широком диапазоне температур. Композит TiAl₂ обладает повышенными свойствами при низких температурах, композит TiAl₃ — при более высоких температурах.

Процессы фазовых переходов идут по принципу максимума производства энтропии, в результате энтропия полученных структур может быть отрицательной. Это возможно благодаря переключению химических связей в процессе механохимических реакций. В работе предложены кластерные модели зон спекания порошков. Разработанные модели хорошо описали последовательность реакций в зоне механического спекания. По итогам работы определены условия разработки технологии получения порошковых и многослойных композитов для создания суперсплава Ni₃Al, а также получения прочных и пластичных многослойных композитов Ti-Al.

Ключевые слова: суперсплав Ni₃Al, нанокompозиты Ti-Al, структурные и фазовые превращения, кластерные модели.

This work is devoted to obtaining samples of composite materials of Ni-Al, Al-Ti systems using mechanochemical processes. The Ni-Al multilayer powder composite is obtained by the 13MPa pressure welding method of a multilayer plate pack. The results of phase analysis demonstrate that the pressure welding method allows to obtain the Ni₃Al phase having unique physical properties.

The Ti-Al composite is an excellent structural material obtained by explosion welding. Titanium has an HCP lattice that is stable up to a temperature of 882°C; it passes into a stable BCC lattice at a higher temperature. The sample has been subjected to heat treatment — two-stage annealing. The Ti₂Al and Ti₃Al phases with BCC lattices are detected after the annealing so that this material can work in a wide range of temperatures. TiAl₂ — has good properties at low temperatures, TiAl₃ — has good properties at high temperatures.

All processes of phase transitions follow the principle of maximum entropy production. As a result, the entropy of the obtained structures may be negative. This is possible due to the switching of chemical bonds in the process of mechanochemical reactions. The product volume of the mechanochemical reaction is always less than the initial volume. In this paper, we propose cluster models of powder sintering areas. Cluster models describe well the sequence of reactions in the area of mechanical sintering of powders.

According to the obtained results, the conditions for developing a technology for producing powder and multilayer composites to create a Ni₃Al superalloy, as well as to obtain strong and ductile multilayer Ti-Al composites, are defined.

Key words: Ni₃Al superalloy, Ti-Al nanocomposites, structural and phase transformations, cluster models.

Введение

Основной проблемой исследования выступает совершенствование технологий получения композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, используемых в авиапромышленности. Ni-Al-сплавы нашли широкое применение в авиационно-космическом производстве благодаря сочетанию таких свойств, как эффект памяти формы, низкая плотность и высокая коррозионная стойкость. Ni₃Al известен как суперсплав, у которого коэффициент упрочнения, в отличие от других сплавов, растет с ростом температуры [1, 2]. Многослойные композиты Al-Ti используют для создания обшивок самолетов и других летательных аппаратов.

Целью работы является исследование механохимических процессов при пластической деформации сплавов систем Ni-Al и Ti-Al. В ходе исследования решаются такие задачи, как структурный и фазовый анализы полученных с помощью механохимических процессов образцов композиционных материалов систем Ni-Al и Ti-Al при различных видах пластической деформации. Проводится кластерное 3D-моделирование для выявления оптимальных условий создания материалов с высокой прочностью и долговечностью.

Материалы для исследования

Композит Ni-Al. Сварка давлением 13МПА многослойного пакета пластин, выполненных из порошка Ni Н-1 (ГОСТ 849 — 2008) и порошка Al А-5 (ГОСТ 11069 — 2001) толщиной 0,5 и 1 мм соответственно, проводилась в установке LABOX до температуры плавления алюминия.

Композит Ti-Al. Образцы получались сваркой взрывом многослойного пакета пластин технически чистого титана ВТ 1-0 и алюминия А5 толщиной 0,5 и 1 мм соответственно. Пакет из чередующихся 11 титановых и 12 алюминиевых пластин сваривали взрывом одним зарядом взрывчатого вещества аммонита 6ЖВ.

Экспериментальные результаты для композита Ni-Al

Известно, что Ni₃Al является суперсплавом. Фаза Ni₃Al особенна тем, что с ростом температуры растет и коэффициент ее упрочнения. Это позволяет

применять сплав при изготовлении лопаток реактивных турбин.

Ранее в качестве технологии использовали вытягивание монокристалла Ni₃Al из расплава, но такой способ очень дорогостоящий. Однако можно применять порошковые материалы, которые имеют больше уникальных свойств по сравнению с массивным образцом. Чем меньше размеры порошковых частиц, тем более эффективны технологии получения материалов с уникальными свойствами.

Для того, чтобы понять механизмы процессов, которые проходят в тонкодисперсных порошках при их спекании под давлением, мы рассматриваем эволюцию кластерной структуры порошков. Кластер — это группа атомов, имеющих определенную структуру и свойства. У кластера нет аналогов в массивных материалах. Именно с помощью кластеров удобно показывать структуру порошковых материалов и тонких пластин.

На основании расшифровки спектров рентгеновской дифракции, полученных от спеченных порошков никеля и алюминия, а также с зон реакции сваренных давлением пластин никеля и алюминия, были обнаружены фазы Ni-Al с атомно упорядоченными структурами B2 и Ni₃Al. На рисунке 1 представлены кластерные модели структур ГЦК Al (рис. 1а) и ГЦК Ni (рис. 1б) и структуры NiAl B2 как продукта механохимической реакции [3, 4]. Атомы Ni показаны красным цветом, а Al — желтым. Из октаэдров и тетраэдров ГЦК Al и Ni можно получить октаэдры ОЦК. Это возможно благодаря переключению химических связей в процессе механохимических реакций: возможно преобразование трех тетраэдров в октаэдр и наоборот. В работе В.С. Крапошина [5] на основании комбинаторных конструкций (см. рис. 2) показано, что элементарный акт структурного превращения — объединение четырех тетраэдров в октаэдр с потерей одного тетраэдра. Эта потеря приводит к уменьшению объема кластера-октаэдра. В таком переходе теряется объем, соответствующий объему одного тетраэдра ГЦК-решетки Al.

Преобразование происходит по механизму, показанному на рисунке 2, где три тетраэдра переходят в октаэдр. Таким образом, происходит ГЦК-ОЦК переход [5].

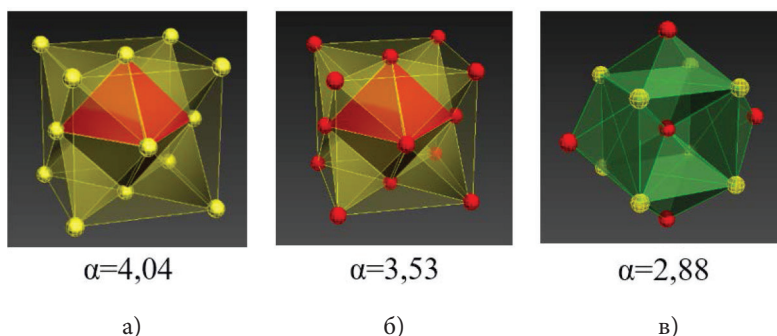


Рис. 1. Кластерные модели: а) ГЦК-решетки алюминия, параметр решетки — 4,04 ангстрем; б) ГЦК никеля, параметр решетки — 3,53 ангстрем; в) структуры B2, параметр решетки — 2,88 ангстрем

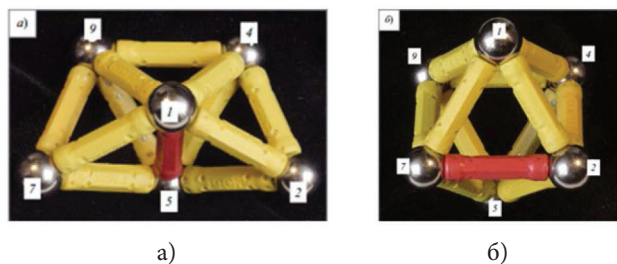


Рис. 2. Преобразование трех тетраэдров в правильный октаэдр:
 а) объединение трех тетраэдров с общим ребром;
 б) результат преобразования трех тетраэдров — октаэдр

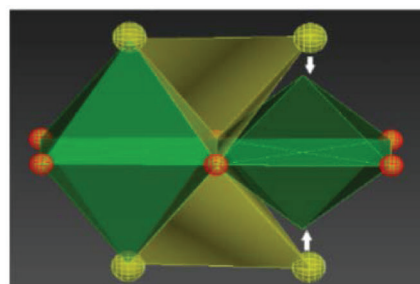


Рис. 3. Кластерная модель превращения ГЦК решетки в ОЦК решетку с образованием атомно упорядоченной фазы NiAl со структурой B2

Быстро протекающие процессы идут по принципу максимума производства энтропии, что приводит к образованию атомного порядка и росту отрицательной энтропии [6–8]. Далее происходит обратный переход из ОЦК (рис. 3) в ГЦК с образованием кластера фазы Ni₃Al. Октаэдр фазы B2 перестраивается в три тетраэдра (по схеме, обратной той, что представлена на рисунке 2). В таком виде разность объемов жидкости

и твердого вещества при температуре плавления составляет 4–6%. В некоторых случаях это значение отрицательно — это свойство определяется межатомным взаимодействием. Последний переход наиболее предпочтителен, если атомный объем в фазе Ni₃Al оказывается меньше, чем атомный объем в фазе NiAl (табл.) [9–11]. Молярный объем соединения NiAl меньше, чем сумма атомных объемов отдельных атомов Ni и Al.

Параметры решеток исследуемых фаз и атомные объемы (в ангстремах)

Атом	a	V	V/a	V теор.
Al	4,04	65,94	16,48	16,82
Ni	3,53	43,98	10,99	11,09
NiAl	2,88	23,88	11,94	12,16
Ni ₃ Al	3,52–3,58	43,61–45,88	10,90–11,47	11,32

Для пояснения процессов, происходящих в сплаве, на рисунке 4 приведена схема, показывающая временную циклическую эволюцию размеров выделений в Ni₃Al. Это процесс является многоцикловым. Данная схема взята из работы Чена и др. [10]. Так, сначала авторы наблюдали рост зерен фазы Ni₃Al, а после их фрагментацию. При этом происходит постоянная конкуренция между энергией связи и энергией поверхности частицы Ni₃Al. Сначала $E_{св. Ni_3Al} > E_{пов.}$, затем $E_{пов.} > E_{св. Ni_3Al}$, а когда достигается условие $E_{пов.} = E_{св.}$, то это будет соответствовать минимуму энергии

Гиббса. Именно в этот момент вновь будет происходить фрагментация частиц. Происходит то рост, то уменьшение размеров выделений Ni₃Al. Таким образом, можно утверждать, что в условиях нагрева — деформация атомно упорядоченная структура Ni₃Al стабилизируется. Именно фаза Ni₃Al является жаростойкой, следовательно, необходимо выявить условия ее получения — сочетание температуры и деформации, которая облегчает фрагментацию зерен. Температура обычно приводит к росту зерна.

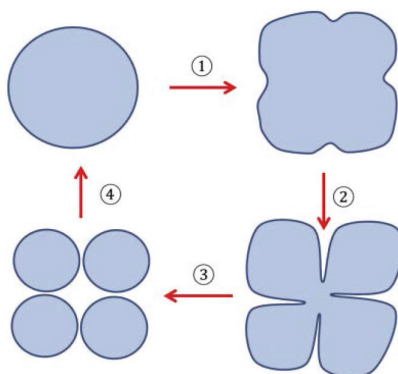


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая временную циклическую эволюцию размеров выделений Ni₃Al после различного времени выдержки при температуре ~ 1000 К

Нами проведены исследования в просвечивающем электронном микроскопе монокристаллических образцов Ni_3Al после растяжения.

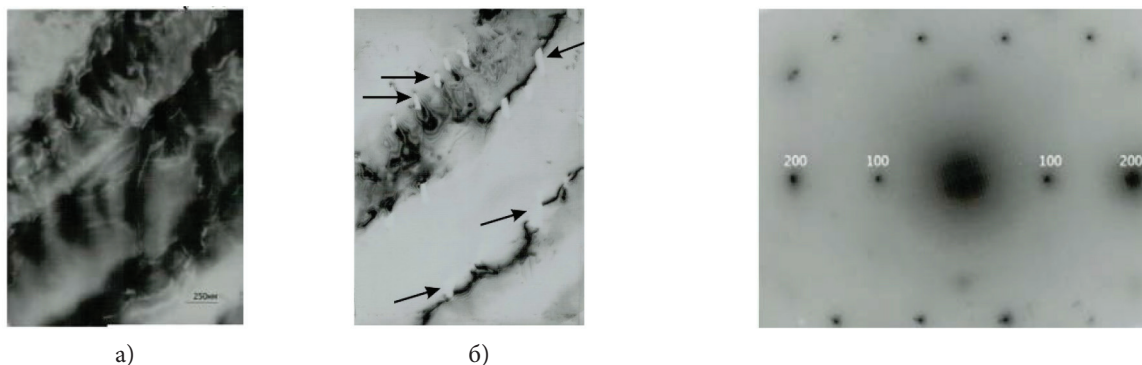


Рис. 5. ПЭМ-изображение Ni_3Al после растяжения до разрыва: а) светлопольное; б) темнопольное в свете рефлекса (100). Стрелками показаны светлые выделения фазы Ni_3Al

Рис. 6. Микродифракция, полученная с поверхности образца Ni_3Al . В свете рефлекса (100) получено темнопольное изображение (рис. 5)

На рисунке 5 показаны ПЭМ-изображения утоненного струйной полировкой образца Ni_3Al после растяжения до разрыва: слева — светлопольное, справа — темнопольное (рефлекс 100). На рисунке (б) в виде белых участков видны выделения γ' Ni_3Al фазы в матрице γ -фазы. Образование Ni_3Al подтверждается электронограммой, на которой видно образование сверхструктурных рефлексов (рис. 6). Механохимическая реакция проходит под воздействием растягивающей нагрузки, продукт реакции — фаза Ni_3Al , возникшая в изгибах межзеренной границы.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии создания суперсплава

Ni_3Al с помощью спекания порошков Ni и Al под давлением при невысоких температурах.

Экспериментальные результаты для компози-та Ti-Al

Введение алюминия в технический титан даже в небольших количествах (до 13%) позволяет резко повышать жаропрочность сплава при снижении его плотности и стоимости. Титан имеет ГПУ-решетку, устойчивую до температуры 882 °С, при более высокой температуре она переходит в устойчивую ОЦК решетку. Самые яркие рефлексы совпадают при значении угла 34.2° (рис. 7) [12].

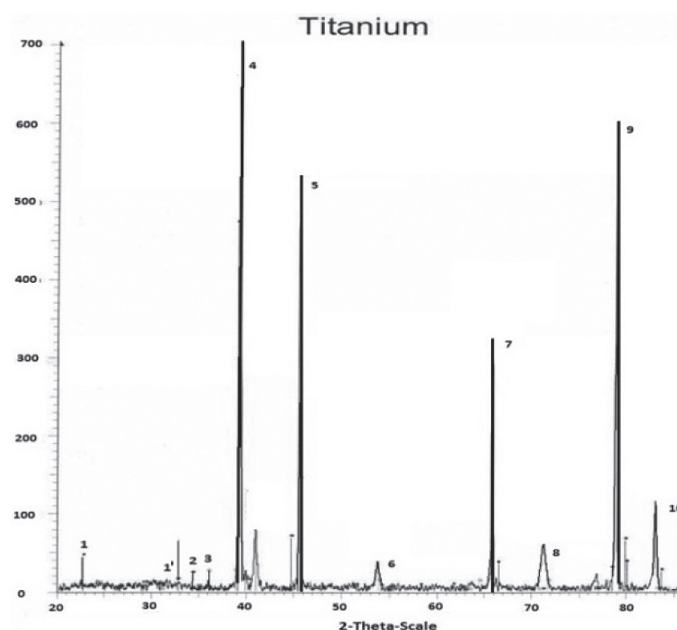


Рис. 7. Рентгенограмма композиционного материала Al-Ti и ее расшифровка

Это значит, что титан перемешивается с расплавленным алюминием, при этом образуется ОЦК решетка со структурой B2 с помощью кластерной модели [13] (рис. 8).

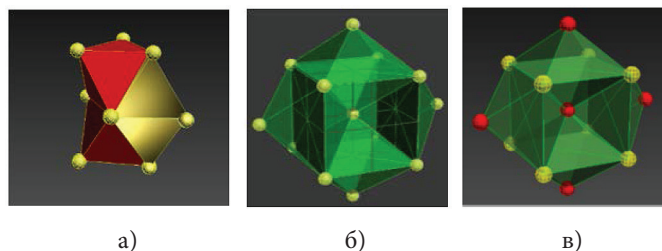


Рис. 8. Кластерная модель: а) ГПУ титан; б) ОЦК титан; в) ОЦК Ti_3Al

Отжиг сплава проводился в два этапа. В процессе нагревания *in situ* снимали рентгенограммы. Нагревание до 300 °С в течение часа, вы-

держка в течение часа, затем охлаждение. Вторым этапом — нагрев до 600 °С в течение часа, выдержка (рис. 9)

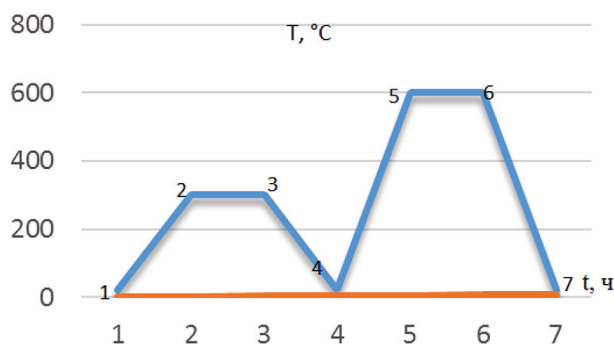


Рис. 9. График термической обработки образцов: помеченные выносками точки — места съемки рентгеновских дифрактограмм

После отжига обнаружены фазы Ti_2Al и Ti_3Al с ОЦК решетками. Согласно работе [12], наименьшей свободной энергией обладает фаза Ti_3Al , которая является наиболее стабильной, существующей после выдержки при повышенных температурах. Таким образом, найден способ получения материалов, работающих в широких диапазонах температур: Ti_2Al обладает хорошими свойствами при низких температурах, Ti_3Al — при высоких температурах.

Заключение

1. С помощью кластерного моделирования и анализа процессов, протекающих при различных режимах механохимических реакций, выявлены условия

получения порошковых и многослойных композитов для создания суперсплава Ni_3Al — сочетание температуры и деформации, которая облегчает фрагментацию зерен.

2. Определены технологические условия получения прочных и пластичных многослойных композитов $TiAl$.

Авторы благодарят В.И. Мали, сотрудника Института гидродинамики СО РАН (Новосибирск), за предоставленные образцы и А.К. Абкаряна, сотрудника Политехнического института Сибирского федерального университета (Красноярск), за проведение рентгеноструктурного анализа.

Библиографический список

1. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». М., 1977.
2. Jun Lu, Lars Hultman, Erik Holmström, Karin H. Antonsson, Mikael Grehk, Wei Li, Levente Vitos, Ardeshir

Golpayegani. Stacking fault energies in austenitic stainless steels. 2016. V.111.

3. William N. Lipscomb. Framework Rearrangement in Boranes and Carboranes. Science V.153, №3734.

4. Бульёнков Н.А., Тытик Д.Л. Модульный дизайн ико-саэдрических металлических кластеров // Известия РАН. Серия химическая. 2001. № 1.
5. Крапошин В.С., Талис А.Л., Демина Е.Д., Зайцев А.И. Кристаллогеометрический механизм срастания шпинели и сульфида марганца в комплексное неметаллическое включение // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. №7 (721).
6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960.
7. Климонтович Ю.Л., Критерии относительной степени упорядоченности открытых систем // Успехи физических наук. 1996. Т. 166, № 11.
8. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Кузнецова И.Е., Применение принципа максимальной производства энтропии анализу морфологической неустойчивости растущего кристалла // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2000, Т.118, № 1(7).
9. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Распоргуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., 1994.
10. Chen Y., Prasath babu R., Slater T. J.A. An investigation of diffusion-mediated cyclic coarsening and reversal coarsening in an advanced Ni-based superalloy // Acta Materialia. Volume 110. 2016. 5 May.
11. Wang Y., Liu Z.-K., Chen L.-Q. Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl, and Ni₃Al from first-principles calculations // Acta Materialia. 2004. 52.
12. Ghosh G., M. Asta First-principles calculation of structural energetics of Al TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics // Acta Materialia. 2005. 53.
13. Лесков М.Б., Абкарян А.К., Анфилофьев В.В., Шелепова С.Ю., Герт С., Квеглис Л.И. Фазовый состав композиционного материала в зоне контакта алюминий-титан // Новые материалы и технологии: сб. статей. Вып. IV. Барнаул, 2016.