

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЙ СЛАБОУСТОЙЧИВЫХ ПРЕДПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ В УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВАХ CuZn И В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ AlNi

А.И. Потекаев¹, А.А. Клопотов², В.В. Кулагина³, М.Д. Старостенков⁴, А.А. Чаплыгина⁴

¹Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,
Томск, пр. Ленина, 36;
E-mail: potekaev@spti.tsu.ru

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск, пл. Соляная, 2,
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

³Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Московский тракт, 2,
E-mail: kulagina.vv@mail.ru

⁴Алтайский Государственный Технический Университет, Барнаул, пр. Ленина, 46,
E-mail: genphys@mail.ru

FEATURES OF THE MANIFESTATIONS OF LOW-STABLE PRE-TRANSITION STATES IN ORDERING CuZn ALLOYS AND IN THE INTERMETALLIC COMPOUND AlNi

A.I. Potekaev¹, A.A. Klopotov², V.V. Kulagina³, M.D. Starostenkov⁴, A.A. Chaplygina⁴

¹National Research Tomsk State University, 36 Lenina ave., Tomsk,
E-mail: potekaev@spti.tsu.ru;

²Tomsk State University of Architecture and Building, 2 Solyanaya sq., Tomsk,
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru;

³Siberian State Medical University, 46 Lenina ave., Tomsk,
E-mail: kulagina.vv@mail.ru;

⁴Altai State Technical University, Barnaul, 46 Lenina ave, Barnaul,
E-mail: genphys@mail.ru.

Методами компьютерного моделирования изучены особенности структурно-фазовых состояний в упорядочивающемся сплаве CuZn и в интерметаллиде AlNi в слабоустойчивых предпереходных состояниях при процессах нагрева и охлаждения.

В сплаве CuZn установлено, что в области фазовых переходов порядок↔беспорядок реализуются слабоустойчивые предпереходные состояния; наблюдается необратимость процессов структурно-фазовых превращений при термоциклировании через область ФП П↔Б на фоне совмещения в системе атомного упорядочения и структурных перестроек.

В интерметаллиде NiAl изучено влияние комплексов антифазных границ (пары сдвиговых АФГ и пары термических АФГ) на слабоустойчивые предпереходные состояния и установлено, что в области слабоустойчивых структурно-фазовых состояний энергия образования комплекса термических АФГ выше энергии образования комплекса сдвиговых АФГ. Вклад АФГ в процесс разупорядочения существенен вплоть до температуры структурно-фазового превращения.

The features of the structural-phase states in the ordering alloy CuZn and in the intermetallic AlNi in low-stability pre-transition states during heating and cooling processes have been studied by computer simulation methods.

In the CuZn alloy, it was found that in the region of phase transitions order-disorder and disorder-order, low-stability pre-transition states are realized; the irreversibility of the processes of structural-phase transformations is observed during thermal cycling through the PT region of PB on the background of the combination of atomic ordering and structural rearrangements in the system.

In the intermetallic compound NiAl, the effect of complexes of antiphase boundaries (a pair of shear APBs and a pair of thermal APBs) on low-stability pre-transition states was studied and it was found that in the region of low-stability structural-phase states the formation energy of a complex of thermal APBs is higher than the formation energy of a complex of shear APBs. The contribution of APB to the disordering process is significant up to the temperature of the structural-phase transformation.

1. Введение

Упорядочивающиеся сплавы и интерметаллиды обладают уникальными свойствами [1]. В упорядочивающихся сплавах изменения физико-механических свойств определяются, в основном, фазовыми переходами (ФП) порядок–беспорядок (П–Б) [1,2]. Как правило, области гомогенности в упорядочивающихся сплавах достаточно широкие порядка 5 ÷ 10 ат. %, как это имеет место в сплавах CuAu, CuPd, Fe₃Ni, CuZn и др [2]. Интерметаллические соединения, образующиеся непосредственно из жидкого состояния, как правило, имеют узкие области гомогенности [2]. Среди этого класса соединений уникальными свойствами обладают интерметаллические соединения на основе AlNi с широкой областью гомогенности [2].

В [3] проявление таких особенностей на разных классах соединений описывают при помощи объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба. Наличие таких дефектов вызвано локальными флуктуациями состава и обусловлено неустойчивыми состояниями сплавов, которые определяются по минимуму свободной энергии Гиббса. В процессе формирования предпереходных областей накануне структурных фазовых переходов могут создавать мезоскопические неоднородности.

Важным в развитии общих представлений является сравнительный анализ слабоустойчивых предпереходных состояний в традиционном сплаве CuZn (доминируют процессы разупорядочения), и интерметаллиде NiAl (доминирует структурно-фазовые превращения).

Цель исследования - методами компьютерного моделирования выявить особенности структурно-фазовых состояний (структурно-энергетических характеристик, параметров ближнего и дальнего порядка) в упорядочиваемом сплаве CuZn и в интерметаллиде AlNi в процессе нагрева и охлаждения.

2. Используемая модель и процедура расчета

Исследуем структурно-фазовые особенности слабоустойчивых предпереходных состояний и энергетические характеристики ОЦК-сплавов на примере упорядочивающегося сплава CuZn и интерметаллида NiAl в процессе фазовых переходов порядок→беспорядок и беспорядок→порядок. Если упорядочивающийся сплав CuZn можно рассмотреть в традиционном подходе [4-6], то ситуация с интерметаллидом NiAl требует отдельного обоснования. Известно, что моноалюминид никеля NiAl плавится, находясь в упорядоченном состоянии [1]. По этой причине рассматриваются гипотетические переходы порядок-беспорядок в ходе нагрева и беспорядок – порядок в ходе охлаждения.

Рассматривается упорядоченная ОЦК-структура со сверхструктурой B2. Для расчета используется расчетный блок из 32×32×32 элементарных ячеек структуры B2 (65536 атомов). В модели использованы периодические граничные условия, что позволило эффективно смоделировать бесконечную систему.

Взаимодействие между атомами сплава задавалось при помощи полуэмпирического парного потенциала Морзе вида: $\varphi(r_{ij}) = D_{KL} \beta_{KL} e^{-\alpha_{KL} r_{ij}} (\beta_{KL} e^{-\alpha_{KL} r_{ij}} - 2)$, где $\alpha_{KL}, \beta_{KL}, D_{KL}$ – параметры потенциалов, описывающих связи атомов сортов K-L; r_{ij} – расстояние между

атомами. Конфигурационная энергия систем рассчитывалась в виде: $E = 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \varphi(r_i - r_j)$,

где $r_i - r_j$ – радиус-векторы атомов i и j ; N – количество атомов в системе, M – количество ближайших соседей, в которое включены атомы трех координационных сфер взаимодействия.

Для расчетов был использован алгоритм Метрополиса в рамках метода Монте-Карло [4, 5].

При исследовании особое внимание уделялось изменениям конфигурационной энергии, параметров ближнего и дальнего порядка (структурно-фазовым слабоустойчивым состояниям в процессах нагрева (разупорядочения) и охлаждения (упорядочения)).

Параметр ближнего порядка определялся в приближении Каули, а усредненный по системе параметр дальнего порядка (η) определялся в приближении Горского-Брэгга-Вильямса [6].

3. Особенности структурно-фазовых превращений сплава CuZn в области ФП П \leftrightarrow Б

По описанным процедурам были рассчитаны энергетические характеристики, параметры ближнего и дальнего порядка в сплаве CuZn с ОЦК-решеткой в процессе фазовых переходов порядок \rightarrow беспорядок (ФП П-Б) и беспорядок \rightarrow порядок (рис. 1). Приведенные зависимости свидетельствуют о том, что в области ФП П-Б существуют гистерезисные явления, которые отражают различие последовательностей в изменении структурно-фазовых состояний при нагреве и охлаждении.

Были получены картины распределений атомов по упорядоченным и неупорядоченным фазам в сплаве CuZn в процессе нагрева и охлаждения. В результате анализа картин распределений атомов выявлена доменная структура в области слабоустойчивых состояний. Было установлено, что в интервале слабоустойчивых состояний существует «путанная» доменная структура. Наличие такой доменной структуры отражает отсутствие термодинамических предпочтений тех или иных фаз или доменов. Такая «путанная» доменная структура отражает существенный вклад локальных флуктуаций и является следствием проявлением незначительных энергетических различий между разными структурными состояниями, но существенных в смысле симметрии. Поэтому в системе наблюдается целый спектр возможных структурных состояний

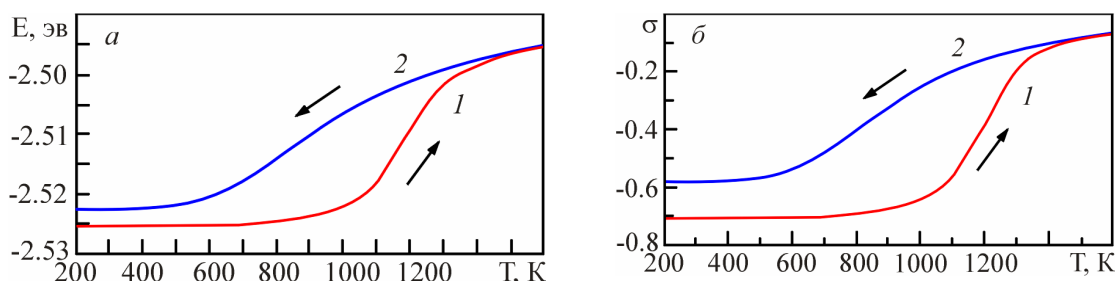


Рис. 1 - Петли гистерезиса в изменении конфигурационной энергии (а) и ближнего порядка (б) в сплаве CuZn при нагреве и охлаждении через область ФП П-Б

Таким образом, методом Монте-Карло получена необратимость процессов структурно-фазовых превращений при термоциклировании через область ФП П \leftrightarrow Б на фоне совмещения в системе атомного упорядочения и структурных перестроек.

4. Особенности проявления слабоустойчивых состояний в интерметаллиде AlNi с комплексами АФГ

Известно[7], что интерметаллид NiAl переходит в жидкую фазу из упорядоченной фазы с B2 структурой. Считается, что температура разупорядочения интерметаллида NiAl выше температуры его плавления. Проведем исследования гипотетического ФП П-Б с целью поиска закономерностей при атомном упорядочении и разупорядочении. При этом необходимо учитывать большую величину сил межатомного взаимодействия в решетке интерметаллида NiAl, что вызвано проявлением смешанной ковалентной, ионной и металлической межатомной связи в NiAl. Однако ограничимся только металлической составляющей, которая значительно больше (по величине) по сравнению с наблюдаемыми в обычных сплавах с ОЦК решеткой.

С помощью алгоритма Метрополиса метода Монте-Карло были рассчитаны энергетические характеристики, параметры ближнего и дальнего порядка в интерметаллиде NiAl с ОЦК-решеткой при гипотетическом ФП П \leftrightarrow Б в зависимости от типа антифазных границ: термических (ТАФГ) в направлениях $\langle 100 \rangle$ и сдвиговых (САФГ) в направлениях $\langle 100 \rangle$ (рис.2).

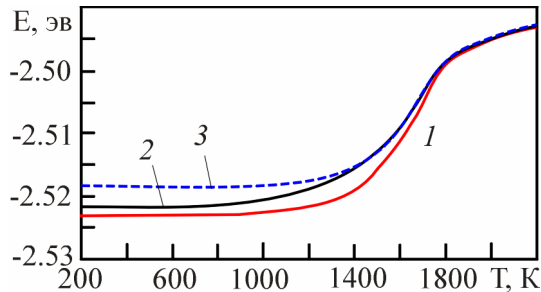


Рис.2 - Зависимость средней конфигурационной энергии интерметаллида NiAl от температуры: 1 – без АФГ; 2 – с ТАФГ $\langle 100 \rangle$; 3 – с САФГ $\langle 110 \rangle$

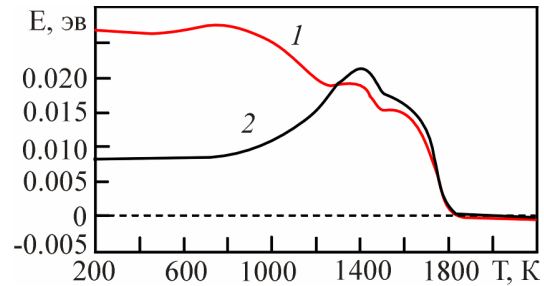


Рис. 3 - Вклад комплексов АФГ в среднюю конфигурационную энергию с ростом температуры: 1 – вклад ТАФГ $\langle 100 \rangle$; 2 – вклад САФГ $\langle 110 \rangle$

Был проведен расчет вкладов комплексов антифазных границ (АФГ) в среднюю конфигурационную энергию интерметаллида NiAl от температуры (рис. 3). Видно, что в температурном интервале от комнатных температур до ~ 1200 К энергия сдвиговых АФГ существенно ниже энергии термических. В диапазоне 900-1300К наблюдается существенное уменьшение разности энергий, что свидетельствует о влиянии АФГ на структурно-энергетические характеристики при нагреве. Обнаружено немонотонная температурная зависимость вклада комплекса ТАФГ, которая отражает изменение характера процесса разупорядочения от нарушения порядка вблизи границ к нарушению порядка по всему расчетному блоку.

Установлено, что в процессе проведения цикла нагрева и охлаждения существует своеобразный гистерезис, что отражает различие структурно-фазовых состояний при нагреве и охлаждении в области гипотетических ФП П \rightarrow Б и Б \rightarrow П. В ходе структурных ФП при охлаждении в интерметаллиде NiAl наблюдается формирование двух антифазных доменов сверхструктуры В2. Анализ картин распределений атомов, рассчитанных в результате модельных экспериментов, в процессе охлаждения позволил выявить элементы, соответствующие сверхчастичным дислокациям в плоскости $\langle 100 \rangle$ и АФГ.

Был проведен анализ влияния комплексов из АФГ (пары сдвиговых АФГ в направлении $\langle 110 \rangle$ и пары термических АФГ в направлении $\langle 100 \rangle$) в интерметаллиде NiAl на слабоустойчивые предпереходные состояния и установлено, что в области слабоустойчивых структурно-фазовых состояний интерметаллида энергия образования комплекса термических АФГ выше, чем энергия образования комплекса сдвиговых АФГ. Выявлено, что вклад АФГ в процесс разупорядочения существенен вплоть до температуры начала структурно-фазового превращения. Наиболее существенный вклад в изменение значения η дают дефекты в виде АФГ. Другой важной особенностью воздействия АФГ является то, что различие в типе АФГ и плоскости их залегания не оказывает значительного влияния на функциональную зависимость $\eta = \eta(T)$. Естественно, что система со структурными дефектами менее упорядочена по сравнению с бездефектной. АФГ является планарным дефектом и, как следствие, способствует разупорядочению в сплавах при более низких температурах, чем в сплавах без АФГ [4-5]. Установлено, что понижение параметра η в интерметаллиде начинается с ТАФГ при более низкой температуре, чем при наличии в интерметаллиде сдвиговых АФГ. При наличии комплекса термических АФГ в направлении $\langle 100 \rangle$ выявлено, что первые нарушения структурного порядка в интерметаллиде NiAl всегда появляются вблизи

границы Al-Al. Наличие в интерметаллиде комплекса сдвиговых АФГ в направлении $\langle 110 \rangle$ приводит к нарушению структурного порядка в областях пересечения АФГ в низкотемпературной области. Наличие АФГ при нагревании также влияет на стабильность структурно-фазового состояния интерметаллиде NiAl и отражается размытием АФГ и их фасетированием при разупорядочивании.

Заключение

В результате исследования методами компьютерного моделирования структурно-энергетических характеристик в упорядочивающемся сплаве CuZn и в интерметаллиде AlNi в температурной области фазовых переходов в порядок \leftrightarrow беспорядок в цикле нагрева и охлаждения наблюдается своеобразный гистерезис, наличие которого свидетельствует о необратимости происходящих процессов, что подразумевает различие структурно-фазовых состояний на этапах нагрева и охлаждения. В этих интервалах очень малы термодинамические стимулы реализации того или другого структурно-фазового состояния, что прослеживается как на зависимостях конфигурационной энергии, параметров дальнего и ближнего порядков, так и изменениях атомной структуры и распределениях структурно-фазовых состояний. Реализуются одновременно упорядоченная и неупорядоченная фазы, некоторый набор сверхструктурных доменов.

Таким образом, полученные данные на различных материалах (упорядочивающемся сплаве CuZn и интерметаллиде AlNi) находят объяснение в реализации в окрестности фазового перехода беспорядок – порядок слабоустойчивых состояний.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

Список использованных источников:

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / под ред. Симса, Столофа, Хагеля. – М.: Металлургия. – 1995. – 384 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. – Москва: Машиностроение, – 1996-2000. – Т. 1-3.
3. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. – М: Наука. – 1985. – 304 с
4. *Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Кулагина В.В.* Влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в предпереходной слабоустойчивой области металлических систем. – Томск: НТЛ, 2014. – 488 с.
5. *Потекаев А.И., Глезер А.М., Кулагина В.В., М.Д. Старостенков, А.А. Клопотов* Структура и свойства интерметаллидов в предпереходных слабоустойчивых состояниях. – Томск: НТЛ, 2014. – 488 с.
6. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теории упорядочивающихся сплавов. – М.: Физматгиз. – 1958.
7. *Косицын С.В., Косицына И.И.* Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля // Успехи физ. мет. – 2008. – Т.9. – С. 195-258.