

УДК 620.178

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (Аналитический обзор исследований в России)

В. И. Баринов

Всероссийский научно-исследовательский институт межотраслевой информации,
Москва, Россия

Дан обзор отечественных исследований в области интерметаллических соединений, а также их практического применения в различных направлениях и, прежде всего, в авиационном двигателестроении.

ОБЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В последнее время одним из наиболее быстро развивающихся разделов материаловедения является исследование структуры и возможностей практического использования интерметаллических соединений или, как их часто еще называют, интерметаллидов.

Интерметаллиды, в узком смысле — это кристаллы, представляющие соединения металлов друг с другом, а в широком смысле — это двух- или многокомпонентные кристаллы, электронное строение которых имеет характерные признаки металла или полупроводника. В этом случае в состав интерметаллида уже могут входить и неметаллы, образуя, например, карбиды, нитриды или гидриды металлов (так называемые, фазы внедрения) или целый ряд других соединений. При этом кристаллическая структура интерметаллида отлична от структуры отдельных компонент. Интерметаллические соединения формируются из жидких, жидкой и твердой, твердых фаз, а также из неупорядоченного твердого раствора. В последнем случае они называются фазами Курнакова.

Кристаллическая структура интерметаллида устойчива в ограниченных областях изменения состава, давления и температуры (области гомогенности). Разнообразие свойств интерметаллидов обеспечивает их сегодняшнее широкое практическое использование. Среди интерметаллических соединений (ИС) есть сверхпроводники (V_3Si , Nb_3Ge и др.), полупроводники и полуметаллы ($GaAs$, $HgTe$, CoB и др.), ферромагнетики ($SmCo$, $CoPt$ и др.), кристаллы с высокими термоэмиссионными свойствами (LaB_6). Некоторые ИС обладают высокой твердостью (WC , TiB_2 , TiC), жаропрочностью ($MoSi_2$, TiB_2 , Ti_3Al). Ряд интерметаллидов обладает эффектом памяти формы ($TiNi$).

Изучение физико-химических свойств интерметаллидов и сплавов на их основе — один из перспективных путей изыскания материалов с новыми свойствами, что имеет большое теоретическое и прикладное значение. Важной стороной экспериментальных работ служит комплексное исследование физико-химических свойств металлов, изучение влияния экстремальных условий на эти свойства. Исследованием интерметаллидов занимаются многие отрасли науки: химия, физика твердого тела, металлургия, материаловедение и др.

Систематические исследования закономерностей образования интерметаллидов и их взаимодействия с другими элементами ведутся в области металлохимии.

Можно сказать, что интерметаллиды являются порождением нынешнего века. В их открытие и исследование внесли важный вклад ученые многих стран, в том числе российские. Еще в 1912—1914 гг. Н. С. Курнаков, последовательно применяя физико-химический анализ к изучению металлических систем, показал существование двух типов металлов, которым дал название “дальтони́ды” и “бертоллиды”. На диаграммах “состав—свойство” дальтони́ды характеризуются сингулярной точкой, отвечающей постоянному, обычно простому отношению между числами атомов, образующих соединение. Отсутствие такой точки и переменный состав твердой фазы являются признаками бертоллидов.

В настоящее время вместо термина “дальтонид” используют, как правило, название “интерметалли́д в фазе Курнакова”.

Для многих интерметаллидов характерна металлическая связь. Как показал в 1926 г. английский ученый Юм-Розери, состав этих соединений определяется электронной концентрацией h , которая равна отношению общего числа валентных электронов (такowymi считаются электроны, находящиеся на внешней оболочке) к общему числу атомов в структурной ячейке. При $h = 3/2$ образуются β -фазы с объемно-центрированной кубической структурой, при $h = 21/13$ возникают γ -фазы, имеющие кристаллическую структуру гранцентрированного куба, при $h = 7/4$ появляются гексагональные ϵ -фазы.

Эти значения h соответствуют размерам ферми-поверхности, при которых она касается границ первой зоны Бриллюэна для соответствующих кристаллических структур. Для электронного строения таких интерметаллидов характерно расположение уровня Ферми в энергетической зоне, образованной s состояниями (зона s -типа), и приблизительная сферичность поверхности Ферми.

Немецкий ученый Ф. Лавес в 1934 г. показал, что при соотношении атомных радиусов r_A/r_B в пределах 1,1—1,3 и при составе, описываемом формулой AB_2 , возникают весьма компактные структуры с координационными числами 12 и 16 и с упорядоченным расположением атомов. К фазам Лавеса (структурные типы $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$) относится около 2/3 всех известных интерметаллидов в двойных системах. Однако области гомогенности фаз Лавеса незначительны.

Фазы внедрения имеют простые структуры (например, объемно-центрированная кубическая), образуются из компонентов, для которых отношение атомных диаметров меньше 0,59. Области гомогенности обычно широкие за счет того, что часть междоузлий матрицы может оставаться незанятой атомами компоненты с

меньшим атомным диаметром. Для электронного строения карбидов и нитридов переходных металлов характерно формирование энергетических подзон из s - и d -состояний, генетически связанных с атомами С и N, в низкоэнергетической части электронного спектра и расположение уровня Ферми в области d -состояний переходного металла. Межатомное взаимодействие довольно сильное.

В интерметаллических соединениях d - и f -металлов с непереходными элементами (В, Al, Ga, Si, Ge и другими) межатомное взаимодействие также велико. Так как атомы переходных металлов имеют ближайшими соседями атомы непереходных элементов, то часть d - и f -состояний остается не вовлеченной в межатомные связи и формирует узкие подзоны в высокоэнергетической части электронного спектра. Степень заполнения таких подзон электронами определяет плотность состояний на уровне Ферми и физические свойства интерметаллидов.

В настоящее время многие ведущие отрасли промышленности (авиационная, ракетно-космическая, электротехническая) и передовые технические направления (микроэлектроника, инфракрасная техника, сверхпроводимость) уже немислимы без использования интерметаллидов или сплавов на их основе. Размах исследований и практических разработок на базе интерметаллических соединений — своеобразный показатель технологического прогресса для каждой промышленно развитой страны мира.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В РОССИИ

Исследования интерметаллидов в России всегда (и особенно в период существования Советского Союза) занимали видное место в научно-техническом процессе.

Еще в 1914 г. известный русский ученый Н. С. Курнаков вместе с сотрудниками нашел, что на диаграммах "состав—свойство" твердых растворов системы CuAu после отжига и медленного охлаждения появляются сингулярные точки, отвечающие образованию определенных соединений CuAu и Cu₃Au [1]. Впоследствии появление интерметаллидов при охлаждении твердых растворов было обнаружено в ряде других металлических систем, в частности, найдены соединения CuPt, Cu₃Pt, FePt, FeV, FeCr, Mn₃Au, MnAu, MnAu₃.

Интерметаллиды, образующиеся при превращении твердых растворов, стали называть соединениями Курнакова. Рентгеноструктурный анализ дал еще одно подтверждение правильности признания этих материалов химическими соединениями: на диаграммах "состав—степень упорядоченности" наблюдаются сингулярные максимумы, отвечающие стехиометрическим отношениям компонентов.

Отечественные исследования и разработка вопросов практического применения интерметаллидов наиболее активно проводятся в Институте металлургии Российской Академии наук, Институте физики металлов Уральского отделения Российской Академии наук, Центральном научно-исследовательском институте черной металлургии имени Бардина (ЦНИИЧермет), во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ), Всероссийском научно-исследовательском институте легких сплавов (ВИЛС), Научно-исследовательском институте технологии и организации производства двигателей (НИИД) и ряде других организаций. Тесные научные связи сохранились с Институтом металлофизики Украинской (ныне Национальной) Академии наук.

Направления исследований охватывают практически весь возможный спектр интересов применительно к проблеме интерметаллидов: от изучения фундаментальных вопросов физического строения до анализа результатов эксплуатационных нагрузок на конкретные детали, например, на газотурбинные двигатели. В то же время можно отметить, что, несмотря на всю актуальность направления и широкий размах соответствующих работ, количество отечественных монографий, обзоров или тематических научно-технических сборников статей по интер-

металлидам было выпущено в стране непропорционально мало по сравнению, например, с лазерной тематикой. Тем не менее следует упомянуть монографии П. И. Крипякевича по структурным типам интерметаллических соединений [2], Е. И. Гладышевского по кристаллохимии интерметаллических соединений редкоземельных металлов [3], Ю. Б. Кузьмы по кристаллохимии боридов [4], книгу Р. А. Андриевского и Я. С. Уманского о фазах внедрения [5], а также сохранившийся определенный интерес, хотя и относительно давно опубликованный (1974 г.) научно-технический сборник статей сотрудников Института металлургии РАН [6], посвященный строению, свойствам и применениям металлидов.

В данном обзоре последних отечественных исследований интерметаллидов, учитывая поистине безграничный объем этого предмета, основной упор сделан на представление наиболее характерных работ в области изучения физического строения ряда интерметаллидов и практического использования подобных материалов в машиностроении, прежде всего, в авиационном двигателестроении. Именно здесь, как видится, происходит наиболее быстрый прогресс в расширении наших знаний об интерметаллидах и их возможностях.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Физические исследования

В Институте физики металлов Российской Академии наук (г. Екатеринбург) исследована кинетика деформационного растворения интерметаллидов в аустените Fe—Ni—Ti методом регистрации изменения мессбауэровских спектров, а также функции распределения магнитного поля $P(H)$ и среднего внутреннего поля H на ядрах ^{57}Fe [7]. Еще ранее была показана возможность растворения γ -фаза состава Ni_3Ti при холодной пластической деформации в состаренных аустенитных сплавах [8, 9]. Растворение дисперсных интерметаллидов связано с взаимодействием входящих в состав частиц атомов Ni и Ti с дислокациями, перерезающими эти частицы. Если энергия связи атомов Ni и Ti в частице Ni_3Ti меньше, чем энергия связи их с дислокациями, то атомы Ni и Ti могут дрейфовать в поле напряжения дислокации, переходя в γ -твердый раствор. Для выяснения механизма деформационного растворения интерметаллидов необходимо проанализировать кинетику этого процесса, найти взаимосвязь между количеством Ni (или Ti), переходящего в твердый раствор при деформации, со степенью деформации или числом прошедших через образец дислокаций.

В качестве наиболее информативного метода анализа состава аустенита до и после деформации была использована мессбауэровская спектроскопия, позволяющая по полю на ядре ^{57}Fe судить о содержании Ni в специально подобранном аустенитном сплаве H35T3, содержащем (в процентах по массе): Ni — 35,0; Ti — 2,6; C — 0,02; Fe — остальное.

Исследования выполнялись на спектрометре ЯГРС-4М с источником γ -квантов $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Для количественного анализа были построены зависимости среднего поля на ядре ^{57}Fe от содержания Ni в бинарных аустенитных сплавах Fe с 29,5; 30,5; 31,0; ...42,0; 43,5 % атомов Ni. Аустенитный сплав H35T3 закачивали от 1100 °C и старили при 500 °C в течение 10 ч для выделения дисперсных сферических частиц γ -фазы диаметром 5 нм, а также при 800 °C в течение 72 ч для выделения более крупных пластин η -фазы толщиной до 50 нм. Холодную пластическую деформацию при 20 °C осуществляли с помощью прокатки в гладких валках со степенями обжатия до 98,5 %, а максимальную деформацию — сдвигом под давлением 8 ГПа. Структурные исследования фольг проводили на электронном микроскопе JEM-200CX с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Выводы исследований сформулированы в следующем виде:

1. Мессбауэровский анализ изменения функции распределения внутренних магнитных полей состаренного аустенитного сплава H35T3 в зависимости от степени деформации свидетельствует об увеличении среднего внутреннего поля аналогично его увеличению с возрастанием содержания Ni в γ -матрице. Последнее обстоятельство объясняется деформационным растворением высоконикелевых γ - и η -фаз в матрице.

2. Зависимость изменения концентрации Ni в γ -матрице от степени истинной деформации при прокатке носит прямолинейный характер, который объясняется одинаковой зависимостью истинной деформации и степени растворения вторых фаз (при дрейфе атомов Ni в поле напряжения дислокаций) от плотности прошедших через образец дислокаций, средней длины дислокационных линий и вектора Бюргера дислокаций.

Как известно, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) относится к методам локального исследования атомной и магнитной структуры магнитоупорядоченных веществ. Применение этого метода к изучению локальной структуры аморфных сплавов Fe—B позволило обнаружить существование микрообластей (кластеров) с различными ближними порядками. В основе этих исследований лежит то, что сверхтонкие поля (или резонансные частоты) на ядрах ^{11}B или ^{57}Fe в аморфных сплавах совпадают со сверхтонкими полями этих ядер в интерметаллических соединениях типа Fe_3B или твердых растворах бора в α -Fe. Для изучения локальной атомной и магнитной структур аморфных (и других) сплавов на основе железа, содержащих бор, а также другие металлоиды (C, Si, P), необходимы данные о сверхтонких полях на ядрах металлоидов и железа в различных соединениях и сплавах железа с B, C, Si или P. В работе [10], выполненной в Центральном научно-исследовательском институте черной металлургии (Москва), представлены ЯМР-данные на ядрах ^{10}B и ^{11}B в интерметаллическом соединении $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$.

Сплав состава $\text{Fe}_{79,2}\text{B}_{9,5}\text{C}_{11,5}$ из естественной смеси изотопов был выплавлен в индукционной печи и затем закален из жидкого состояния на вращающемся медном диске (по методу спиннингования). Ленточки толщиной 30 мкм и шириной 10 мм, полученные после закалки, отжигались при 700 °C в течение 1,5 ч. Рентгенографические исследования показали, что образцы имели структуру типа $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)$ с периодом решетки 1,0574 нм, а также небольшое количество α -Fe (< 5 %). ЯМР-исследования проводились при температуре жидкого гелия на порошковых образцах, полученных из отожженных лент.

На рис. 1 представлен ЯМР-спектр соединения $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ при частотах 10—50 МГц. Спектр содержит две линии с максимумами при частотах 12,5 и 37,3 МГц. Спектр при 30—50 МГц может содержать вклады как от ядер ^{11}B , так и от ядер ^{57}Fe . В области частот 10—15 МГц находится ЯМР-спектр только ядер ^{10}B . Это позволяет по максимуму ЯМР-спектра ^{10}B оценить сверхтонкое поле на ядрах бора $H(\text{B}) = 27,3$ кЭ. Используя соотношение между гиромагнитными факторами для ядер ^{10}B и ^{11}B , а также соотношение между содержанием изотопов бора в естественной смеси, ЯМР-спектр ^{10}B был перенесен в область резонансных частот ^{11}B . На рис. 1 этот "перенесенный" спектр показан в виде крестиков в диапазоне частот 33—40 МГц. Из сравнения экспериментального и "перенесенного" ЯМР-спектров видно, что экспериментальный спектр обусловлен ядрами ^{11}B , причем сверхтонкое поле равно 27,3 кЭ.

В работе [11] сотрудников Института физики металлов Уральского отделения Российской Академии наук изучены особенности ядерной магнитной релаксации в интерметаллических соединениях LaRu_2 и LaRh_2 .

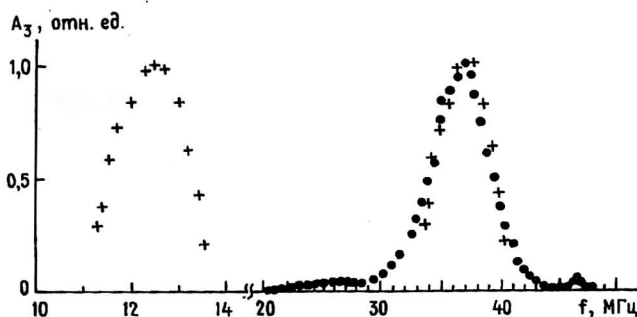


Рис. 1. ЯМР-спектр; (+) — спектр ядер $^{11}\text{В}$; точки — экспериментальный спектр и рядом с ним (+) — спектр ядер $^{10}\text{В}$, перенесенный в область частот 33—40 МГц

Указанные интерметаллические соединения имеют структуру типа C15 , причем LaRu_2 является сверхпроводником с $T_c = 4,4$ К, а в LaRh_2 сверхпроводимость выше 1 К не обнаружена. LaRu_2 испытывает также низкотемпературное структурное превращение из кубической фазы в тетрагональную при $T_0 = 30$ К. В отличие от других сверхпроводящих фаз Лавеса со структурной неустойчивостью, таких как HfV_2 и ZrV_2 , микроскопические свойства LaRu_2 остаются слабо изученными. Отсутствуют также расчеты зонной структуры этого соединения. Измерения параметров ЯМР могут дать информацию об особенностях электронного спектра вблизи уровня Ферми и о сверхтонких магнитных полях на ядрах.

В представляемой работе [11] исследована температурная зависимость сдвига Найта K и времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{139}La в вышеуказанных интерметаллидах в интервале температур 10—300 К.

Измерения ЯМР-параметров порошковых образцов проводили на импульсном спектрометре SXP на частоте 11,5 МГц. Спектры ЯМР записывали путем интегрирования сигнала спинового эха при развертке магнитного поля. Величину магнитного поля контролировали с помощью следящего ядерного магнитометра "Радиопан" JTM 147. Сдвиги Найта определяли по максимуму линии ЯМР ^{139}La с использованием гиромагнитного отношения 0,6015 кГц/эрстед. Время спин-решеточной релаксации измеряли по восстановлению амплитуды сигнала спинового эха после насыщающей импульсной последовательности. Во всех случаях восстановление могло быть описано экспоненциальной функцией. Датчик с образцом помещали в потоковый гелиевый криостат CF1200. Температуру образца контролировали с помощью термопары хромель — (Au—Fe), ее стабильность была в пределах 0,1 К.

Экспериментальные результаты отражены на рис. 2 и 3.

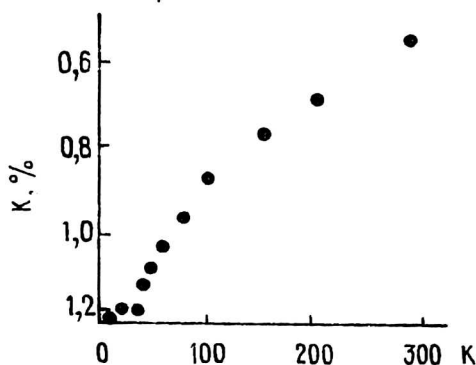
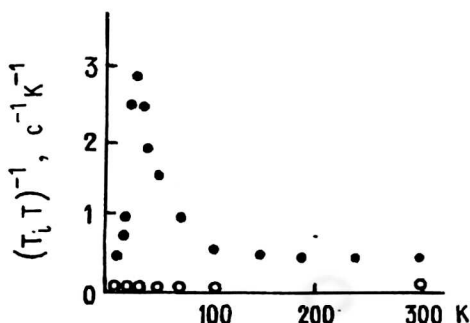


Рис. 2. Температурная зависимость сдвига Нейта ^{139}La в LaRu_2

Рис. 3. Температурная зависимость $(T_i T)^{-1}$ для ядер ^{139}La : \circ — в LaRh_2 ; \bullet — в LaRu_2



Из анализа результатов следует, что для LaRh_2 величины K и $(T_i T)^{-1}$ не зависят от температуры, что соответствует обычному металлическому поведению. Для LaRu_2 обнаружены сильная температурная зависимость K и острый максимум $(T_i T)^{-1}$ при температуре структурного фазового перехода $T_0 = 30$ К. Высказано предположение, что указанный максимум может быть связан с критическими флуктуациями вблизи T_0 .

В работе [12] сотрудниками Института физики металлов исследовались фазовые и структурные превращения в монокристаллическом никелевом жаростойком сплаве типа ЖС на основе Ni_3Al под влиянием температуры и деформации. Конкретно определялись изменение морфологии γ' -фазы, а также стабильность структуры при воздействии напряжения и/или температуры (до 1000°C).

Выращенный из расплава монокристалл с осью роста $[001]$ содержал 0,16 % С. В исходном состоянии он имел следующий фазовый состав: γ -твердый раствор (матрица), основная упрочняющая интерметаллидная γ' -фаза на основе Ni_3Al (до 60 об. % при комнатной температуре), карбиды МС на основе Nb и Ta (до 4 об. %). При последующих термических и термомеханических воздействиях в сплаве происходят фазовые и структурные превращения. Наблюдавшимся изменениям в карбидной фазе посвящена ранее выполненная первая часть работы [13]. Результаты исследования поведения интерметаллической γ' -фазы позволяют сделать следующие выводы:

1. После кристаллизации и последующей термической обработки, включающей различные сочетания нагревов в одно- (γ) и двухфазной ($\gamma + \gamma'$)-области, частицы

γ' -фазы имеют преимущественно кубоидную форму при исследованных скоростях охлаждения, их дисперсия и однородность по размерам определяются режимами нагрева и охлаждения. При непрерывном охлаждении из γ -области образуются в основном однородные по размеру частицы γ' -фазы (одномодалая структура), тем большего размера, чем медленнее происходит охлаждение; при изотермических выдержках в двухфазной ($\gamma + \gamma'$)-области выше 1000 °С и последующем охлаждении образуется структура с двумодалным распределением γ' -частиц по размеру.

2. Под напряжением при 1000 °С (в условиях ползучести) в монокристаллах независимо от исходной структуры формируются γ' -ламели, размер поперечного сечения которых определяется величиной исходных карбидов (в двумодалной структуре — размерами кубоидов крупной фракции). Без напряжения, при тех же температурно-временных условиях γ' -кубоиды сохраняют свою форму.

3. γ' -ламели, сформированные в условиях ползучести при 1000 °С, с дальнейшим увеличением степени деформации, при той же температуре укрупняются в поперечном сечении и приобретают зигзагообразную форму, что является показателем деградации структуры перед разрушением. Без напряжения γ' -ламели устойчивы даже при нагреве до 1100 °С, что весьма существенно для сохранения жаропрочности изделий при кратковременных повышениях температуры в условиях эксплуатации.

4. Длительность до разрушения образцов, испытанных при 1000 °С и напряжениях 280 и 260 МПа, зависит от типа их исходной структуры: образцы с одномодалой γ' -фазой стояли до разрушения дольше, чем с двумодалной и эта разница в длительности до разрушения тем больше, чем ниже напряжение при испытании. Наиболее высокую длительность до разрушения имели образцы с литой структурой. Снижение этой характеристики в результате последующей термообработки обусловлено, по-видимому, фазовыми и морфологическими превращениями не только в γ' -фазе, но и в карбидах.

В коллективной работе [14] сотрудников Института прецизионных сплавов, Центрального научно-исследовательского института черной металлургии и филиала Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова (Москва) изучались изоморфность структуры и магнитный переход в макро- и микрокристаллических сплавах системы $Ni_3Mn - Ni_3Al$. Методами нейтронно- и рентгеноструктурных анализов, калориметрии и изменений магнитной восприимчивости определены параметры постепенного концентрационного структурного и магнитного переходов от Ni_3Mn к Ni_3Al .

Еще ранее в работе [15] было показано сохранение сверхструктуры Ni_3Mn при легировании Al до $c_{Al} = 5\%$ (по количеству атомов), причем одновременно отмечено повышение температуры Курнакова T_K . Так как сверхструктура Ni_3Mn и структура интерметаллида Ni_3Al принадлежат к одному структурному типу $L1_2$, то, согласно статье [16], предполагается, что этот рост величины T_K обусловлен предвыделением интерметаллида с $T_K = 1658$ К (температура плавления интерметаллида), а фаза $Ni_3(MnAl)$ сохраняется и при $c_{Al} > 5\%$.

Однако при близких параметрах решетки Ni_3Mn и Ni_3Al можно предположить и постепенный, безфазовый концентрационный переход от упорядоченного сплава к интерметаллиду. В этом случае в твердом растворе тройной системы даже теоретически рассматривалось упорядоченное состояние, при котором все три сорта атомов занимают определенные и разные положения в решетке, образуя тройную сверхструктуру.

Наконец, вместе с концентрационным структурным превращением не был исследован ранее переход от упорядоченного ферромагнетика Ni_3Mn к слабому зонному ферромагнетик с температурой Кюри $T_c = 41K$, которым является интерметаллид Ni_3Al .

Полученные в работе [14] экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в сплавах существует нормальный твердый раствор Al в Ni_3Mn и Mn в Ni_3Al . При этом отсутствие малоуглового рассеяния нейтронов при $c_{Al} > 2,5\%$ указывает на исчезновение зародышей интерметаллида $NiMn$ со сверхструктурой $L1_0$ при легировании алюминием.

Экспериментальная концентрационная зависимость в пределах погрешности измерительной аппаратуры аппроксимируется выражением

$$T_k = T_i \exp [n_{Al} \ln (T_2/T_i)],$$

где n_{Al} — доля атомов Al, замещающих атомы Mn;

$$T_1 = T_k (Ni_3Mn) \text{ и } T_2 = T_k (Ni_3Al).$$

Из этого выражения следует, что при изоморфном концентрационном переходе величины T_k зависят от отношений T_k образуемой сверхструктуры.

Найденное замещение мест Al атомами Mn по углам решетки интерметаллида Ni_3Al согласуется с расчетами работы [17]. Однако есть противоречия по типу замещения с работой [18].

Плавному повышению T_k соответствует непрерывный переход от ближнего порядка к дальнему в микрокристаллических сплавах.

Экспериментальные результаты по отожженным сплавам свидетельствуют, что атомы Mn и Al окружены только атомами Ni в первой координатной сфере, а вторая сфера занята атомами Mn и Al. По ряду высказанных соображений следует ожидать зависимость T_c от числа атомов во второй сфере n_2 . Действительно, экспериментальная зависимость T_c аппроксимируется с погрешностью 10%-м выражением

$$T_c = (245 n_2^{0,68} + 40) K.$$

Возможно, что отклонение показателя степени от 1 указывает, что не все атомы Mn, окруженные эффективным числом атомов Ni, участвуют в формировании ферромагнитного состояния.

При $c_{Al} > 17,5\%$, по-видимому, основную роль в магнитном состоянии сплавов начинают играть зонный ферромагнетизм Ni_3Al .

Авторы работы [19] из Сибирского физико-технического института при Томском Государственном университете (г. Томск) изучали развитие пластической деформации и разрушение при ползучести легированных сплавов на основе Ni_3Al с различным содержанием бора при высокой температуре 1373 K.

Легированные сплавы на основе Ni_3Al широко применяются в качестве жаропрочных материалов. Известно, что проблему технологической пластичности этих сплавов при низких температурах удалось решить путем комплексного легирования. Наиболее удачной находкой в этом направлении было обнаружение эффективного пластифицирующего влияния небольших (менее 0,1 мас. %) добавок бора. На основе квантово-механических расчетов было показано, что эффект низкотемпературной пластификации Ni_3Al при легировании бором связан с повышением когезивной прочности границ зерен.

К сожалению, в литературе отсутствовали исследования влияния бора на механизм деформации и разрушения сплавов на основе Ni_3Al при высоких температурах. Этот пробел и восполняет работа [19].

Изучался сплав на основе Ni_3Al , легированный Cr, Mo, W, Zr и C. После литья он имел крупнозернистую структуру с размерами зерен d около 800 мкм. Граница зерен в сплаве имеет зубчатую форму и заблокирована частицами Cr_xC_3 . Частицы карбидов располагались не только по границам зерен, но и цепочками внутри зерен, образуя ячейки 20—50 мкм. Внутри ячеек наблюдалась сетка из тонких пластин, представлявших собой двухфазную композицию из неупорядоченного твердого раствора на основе никеля (γ -фаза) и упорядоченного твердого раствора на основе Ni_3Al (γ' -фаза).

Механотермической обработкой (деформация прокатом и последующий отжиг при температуре 1423 К) в сплаве удалось получить мелкозернистую структуру ($d = 15$ —20 мкм), в которой частицы карбидов располагались в основном по границам зерен.

Деформация крупнозернистого сплава всегда осуществлялась путем внутризерного сдвига. Иной характер разрушений наблюдался в мелкозернистом сплаве после борирования, где определяющую роль играло зернограничное проскальзывание.

Борирование сплавов осуществляли путем диффузионного насыщения образцов с поверхности, а о наличии бора судили по возрастанию их массы.

Как показали металлографические исследования, структура образцов исследуемого сплава в процессе борирования и последующей гомогенизации не менялась.

Легирование бором мелкозернистого сплава (0,03 %) приводит к увеличению сопротивления ползучести и снижению пластичности, оцениваемой по величине деформации до разрыва, с 98 до 38 %.

Изучение всей совокупности экспериментальных данных позволило сделать следующие выводы.

Развитие пластической деформации и механизм разрушения сплавов на основе Ni_3Al при высокотемпературной ползучести существенно зависит от размера зерен и присутствия в сплаве поверхностно-активной примеси. На примере легирования бором, сегрегируемого по границам зерен и подавляющего на них диффузионно-контролируемые процессы, показано, что в содержащих этот элемент сплавах при высокотемпературной ползучести наблюдаются зарождение и рост многочисленных зернограничных трещин и активация проскальзывания по границам зерен, примыкающих к трещинам. В сплавах, не содержащих бора, а также в сплавах, легированных бором, но имеющих крупнозернистое строение, механизмом формоизменения при ползучести является внутризеренная деформация, сопровождаемая динамической рекристаллизацией.

Легирование бором сплавов на основе Ni_3Al наряду с известным эффектом повышения пластичности за счет увеличения когезивной прочности границ зерен при высоких температурах приводит к увеличению сопротивления ползучести вследствие уменьшения миграционной способности границ зерен.

В статье [20] сотрудников Центрального научно-исследовательского института черной металлургии описывалась стабилизация мартенсита в интерметаллиде при старении. Исследовалось влияние концентрации неоднородностей на характеристики мартенситного превращения в интерметаллиде $NiMn(Ti)$. Показано, что сплавы, содержащие более 9% Ti (по количеству атомов), являются метастабильными и распадаются при отжиге с выделением частиц α -Ti.

Наиболее вероятным механизмом стабилизации является пиннинг границ раздела мартенсит — исходная фаза на зародах α -Ti.

В работе [21] того же института исследовались процессы атомного упорядочения в микроструктурных тройных сплавах на основе Ni_3Mn .

При получении микрокристаллических сплавов закалкой из расплава возникают стабильные и метастабильные фазы. До настоящего времени атомное упорядочение этих фаз изучено недостаточно. В тройных системах, где образуются две упорядоченные фазы с разной температурой Курнакова T_k (температура перехода порядок — беспорядок), например интерметаллид и обычная сверхструктура, ожидается образование преимущественно сверхструктуры с высокой T_k и происходит замещение мест в упорядоченной решетке интерметаллида легирующими атомами. В [21] рассмотрены также результаты нейтронографических исследований атомного упорядочения в тройных системах Ni_3Mn-Ni_3Al , Ni_3Mn-Ni_3Si и Ni_3Mn-Ni_3Ti .

Анализ экспериментальных данных позволил сделать такие выводы:

в микрокристаллических сплавах вышеуказанных систем имеется ближний атомный порядок, развивающийся в дальний типа $L1_2$ при увеличении концентрации легирующего элемента;

в системе Ni_3Mn-Ni_3Al происходит изоморфный переход от сверхструктуры Ni_3Mn к интерметаллиду Ni_3Al ;

в сплавах Ni_3Mn-Ni_3Si и Ni_3Mn-Ni_3Ti при концентрации соответственно более 10 % Si или Ti возникают упорядоченные фазы интерметаллидов Ni_3Si и Ni_3Ti , которые сосуществуют со сверхструктурой $L1_2$. Определены положения атомов Mn в решетках интерметаллидов Ni_3Al и Ni_3Ti .

В теоретической работе [22] авторов из Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской Академии наук (г. Новосибирск) рассчитана электронная структура мартенситных фаз $NiTi$. Интерес к интерметаллическому соединению $NiTi$ связан с наличием в нем мартенситных превращений, сопровождающихся эффектом памяти форм.

Линейным методом МТ-орбиталей в приближении атомной сферы проведен самосогласованный расчет электронной структуры $NiTi$ в низкотемпературной $B19'$ -фазе. Рассчитаны полная и парциальная плотность электронных состояний, парциальных зарядов. В приближении постоянного матричного элемента рассчитана частотная зависимость оптической проводимости. Проведен анализ изменений электронных характеристик $NiTi$ при переходе из кубической B'' -фазы в моноклинную $B19'$ -фазу. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Интерметаллиды в машиностроении

Всероссийский институт легких сплавов (Москва) проводит исследования возможности применения интерметаллида $TiAl$ в изделиях новой техники [27, 28].

Алюминид титана является перспективным жаропрочным конструкционным материалом с рабочей температурой до 850—900 °С. Данный интерметаллид имеет низкую плотность и превосходит существующие жаропрочные сплавы на основе титана, железа и никеля по удельным значениям упругих модулей и жаропрочных свойств в широком диапазоне температур. Кроме того, этот интерметаллид характеризуется высокой горячей твердостью, износоустойчивостью, жаростойкостью в воздушной атмосфере и невозгораемостью. В отличие от большинства традиционных жаропрочных материалов сплавы на основе алюминид титана не содержат таких дорогостоящих и дефицитных легирующих элементов, как вольфрам и кобальт.

Недостатком, сдерживающим практическое применение алюминид титана, является его низкотемпературная хрупкость. Поэтому основным требованием безопасной эксплуатации деталей из алюминид титана является использование

рабочих температур, превышающих температуру пластично-хрупкого перехода для данного вида напряженного состояния. Помимо этого, в период запуска и прогрева изделия от нормальной температуры до рабочей, т. е. в период, когда алюминид титана не обладает достаточным заделом пластичности, должен удовлетворяться обычный для деталей из хрупких материалов комплекс требований, предполагающий создание условий, обеспечивающих минимальную жесткость напряженного состояния, а также использование малых скоростей нагружения.

С точки зрения технологичности изготовления наиболее сложным для TiAl является получение деталей с использованием методов деформации. Это связано с тем, что данный интерметаллид вплоть до температур, близких к температуре плавления, имеет упорядоченную структуру и поэтому характеризуется высокой жаропрочностью и низкой технологической пластичностью. В связи с хрупкостью алюминида титана при нормальной температуре определенные затруднения могут возникать также и при его обработке резанием. Вместе с тем этот материал обладает хорошими литейными свойствами, что обусловлено узким температурным диапазоном его кристаллизации.

Заготовки, близкие по форме и размерам к окончательным деталям, без использования операции деформации и значительных объемов механической обработки для алюминида титана, могут быть получены и методами порошковой металлургии.

При проведении соответствующих работ во Всероссийском институте легких сплавов были выбраны детали следующих типов: направляющие лопатки компрессора высокого давления газотурбинного двигателя, накладки поршня дизельного двигателя и шарики подшипника поворотного сопла газотурбинного двигателя вертикального взлета.

Выбор детали, например типа лопатки, был обусловлен тем, что она испытывает в основном напряжения изгиба, эксплуатируется в подходящем диапазоне температур и имеет сравнительно небольшие размеры. Лопатки изготавливали по технологической схеме, включавшей выплавку слитков, центробежное расплытие, горячее газостатическое прессование гранул, экструзию, изотермическое выдавливание и изотермическую штамповку. Необходимость применения порошковой металлургии была обусловлена тем, что гранулированный материал, в отличие от литого, мог сравнительно легко подвергаться экструзии с глубокой вытяжкой.

С использованием данной технологии была изготовлена опытная партия (65 штук) штампованных лопаток. Результаты специальных испытаний показали, что сопротивление усталости лопаток на 30 % превышает необходимое для эксплуатации сопротивление. Согласно проведенным расчетам, использование таких лопаток в газотурбинных двигателях может обеспечить снижение массы лопаточного венца компрессора на 30—40 %.

Аналогичные результаты по другим деталям позволяют сделать вывод, что сплавы на основе алюминида титана TiAl могут найти практическое применение в качестве жаропрочного материала даже без кардинального решения проблемы их низкотемпературной хрупкости или кардинального изменения конструкции изделий. Необходимыми условиями применения этих сплавов должны быть выбор подходящих по требованиям безопасной эксплуатации типов деталей и разработка рациональных технологических процессов их изготовления.

Большой цикл работ по изучению возможностей расширения применения интерметаллида Ni₃Al в авиационном двигателестроении уже длительное время проводится в ряде ведущих российских научно-исследовательских институтах.

Центральное место здесь принадлежит Всероссийскому институту авиационных материалов (Москва).

Интерметаллическое соединение Ni₃Al, легированное небольшими добавками хрома, титана, вольфрама и других тугоплавких элементов, отличается высоким сопротивлением окислению при температурах 1100—1200 °С и пониженной плотностью.

Сплавы этого класса применяются в промышленности для увеличения срока службы деталей авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и снижения их массы.

В работе [23] обобщены экспериментальные данные по изысканию путей повышения высокотемпературной длительной прочности этого перспективного класса конструкционных материалов. Делается вывод, что основными резервами повышения жаропрочности сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al с равновесной структурой при температуре 1150 °С и выше могут быть:

многокомпонентное легирование интерметаллидной основы, которое позволяет создавать гетерофазную структуру за счет выделения γ' - и γ -фаз, а также карбидов. Необходимым условием при этом следует считать оптимизацию химического состава по электронной концентрации матрицы, равной 8,35—8,40 электрон/атом, соответствующей гетерофазному состоянию сплава;

упрочнение границ макро- и микрочерен введением в сплавы углерода и выделением стабильных карбидов или других более прочных и жаростойких при температурах 1100—1200 °С тугоплавких соединений.

В работе [24] исследованиями установлена возможность значительного ресурсосбережения при применении жаропрочных литейных сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al , что объясняется особенностями их химического и фазового состава и механизмом упрочнения при высоких температурах. В отличие от традиционных никелевых сплавов в сплавах на основе указанного интерметаллида упрочнение достигается не за счет выделения по границам и в объеме зерен дисперсных интерметаллидных и карбидных фаз, а в результате образования при кристаллизации особой упорядоченной структуры. Такая структура термостабильна до 1523 К, поэтому не требуются легирование сплавов большим количеством тугоплавких элементов и применение термообработки для оптимизации размеров упрочняющих фаз. Повышение содержания алюминия в сплавах на основе Ni_3Al до 8—10 мас. % (вместо обычных 5—6 мас. %) в традиционных никелевых сплавах обеспечивает их высокую жаростойкость при температурах до 1423—1523 К и снижает плотность на 10 %.

В настоящее время разработаны, паспортизированы и внедрены в промышленность сплавы типа ВКНА-4 на основе Ni_3Al . Применение материалов этого класса для сопловых лопаток турбины и деталей камеры сгорания ГТД позволило снизить их массу, трудоемкость изготовления и расход вольфрама, хрома и никеля. При этом срок службы деталей увеличился в два-три раза.

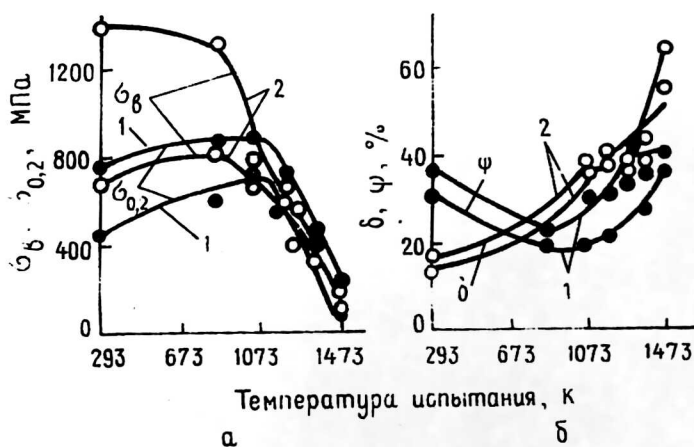


Рис. 4. Зависимость пределов прочности и текучести (а), пластичности (б) сплава ВКНА-4У с направленной (1) и монокристаллической (2) структурами от температуры

Ниже на рис. 4—7 приведены сравнительные данные по кратковременной прочности ($\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{0,2}$), пластичности δ , длительной прочности σ_{100} и сопротивлению термической усталости сплава ВКНА-4У (последней модификации) с направленной и монокристаллической структурами без защитных покрытий при температурах до 1473 К.



Рис. 5. Длительная прочность сплава ВКНА-4У с монокристаллической (1) и направленной (2) структурами в зависимости от температуры



Рис. 6. Термическая усталость сплава ВКНА-4У с монокристаллической (1) и направленной (2) структурами при температуре цикла 373—1373 К

На рис. 7 в качестве примера дано сравнение характеристик длительной прочности σ_{500} и удельной длительной прочности σ_{500}/γ сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой (кристаллографическая ориентация {111}) и сплавов типа ЖС.

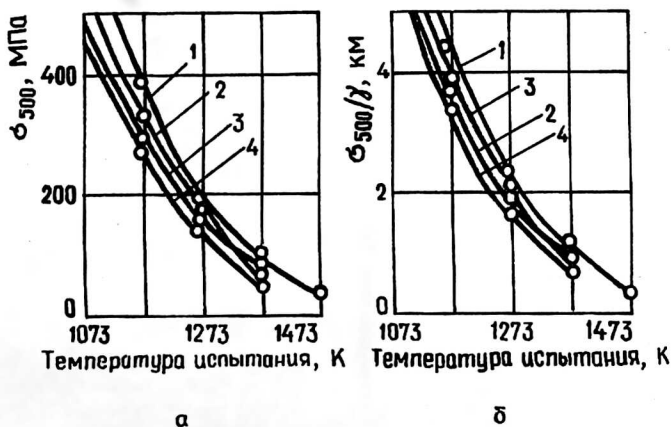


Рис. 7. Пределы длительной прочности (а) и удельной длительной прочности (б) сплавов ЖС32ВНК (1), ЖС30 моно (2), ВКНА-4У с монокристаллической структурой (3) и ЖС26ВНК (4)

Из приведенных данных видно, что пределы прочности и текучести металла с монокристаллической и направленной структурами при повышении температуры от 293 до 873 К возрастают, что характерно для сплавов на основе $\text{Ni}_3\text{+Al}$. Значения этих пределов при 293 К для сплава с монокристаллической структурой выше на 80 и 65 % соответственно. Пластичность металла с монокристаллической структурой при температуре до 873 К несколько ниже.

Переход от направленной к монокристаллической структуре при одинаковой статической нагрузке позволяет повысить рабочую температуру деталей на 50—70 град или при постоянной температуре увеличить их долговечность в 4—5 раз.

Сопротивление термической усталости по числу теплосмен до появления трещин сплава с монокристаллической структурой в 4—10 раз выше сопротивления сплава с направленной структурой. Это связано с отсутствием макрограниц зерен, являющихся источником термоусталостного повреждения образцов.

Сравнение данных по длительной и удельной длительной прочности сплава ВКНА-4У с монокристаллической структурой и сплавов ЖС26ВНК, ЖС30 моно и ЖС32ВНК свидетельствует (см. рис. 4), что по первой характеристике интерметаллидный сплав превосходит сплав ЖС26ВНК и несколько уступает сплавам ЖС30 моно и ЖС32ВНК, а по второй — лишь сплаву ЖС32ВНК до температуры 1323 К.

Сплавы на основе используемого интерметаллида отличаются экономичностью состава и пониженной плотностью. Так, при замене сплава ЖС26ВНК сплавом ВКНА-4У с монокристаллической структурой (ВКНА-4У моно) масса деталей газотурбинного двигателя снижается на 7 %, жаростойкость повышается при температурах до 1473 К, исключается необходимость в защитных покрытиях; при одинаковом уровне напряженности деталей и температуре 1373 К ресурс работы материала по характеристикам жаропрочности увеличивается в 5 раз; расход кобальта, вольфрама и ниобия снижается на 50, 90 и 18 кг на 1 т сплава, соответственно.

В работе [26] обобщен опыт использования интерметаллидного сплава ВКНА-4, который рекомендуется для литья высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей, в особенности лопаток соплового аппарата, жаровых труб, створок регулируемого сопла и других деталей, работающих в общеклиматических условиях при 900—1200 °С без защитных покрытий.

Промышленное освоение показало, что наибольший эффект при использовании этого материала достигается при замене охлаждаемых сопловых лопаток из сплава ВХ-4А на неохлаждаемые из сплава ВКНА-4, в особенности в малогабаритных газотурбинных двигателях.

Длительные испытания неохлаждаемых лопаток выявили, что в процессе эксплуатации, в особенности при неконтролируемых забросах температуры, на их тонких кромках наблюдается локальное повреждение в виде избирательного окисления по границам зерен или плавления. Установлено, что это связано с окислением карбидных частиц, располагающихся в междендритных пространствах, из-за их меньшей жаростойкости по сравнению с матрицей.

Рассмотрена также возможность дальнейшего повышения качества литых деталей, в особенности жаростойкости и сопротивления плавлению, путем нанесения на их поверхность тугоплавкого интерметаллида NiAl, температура плавления которого 1638 °С. Проведены исследования по разработке оптимальных условий создания слоев покрытия, выбор его необходимой толщины, а также выяснение влияния покрытия на физико-механические и эксплуатационные свойства основного металла в интервале температур 20—1200 °С.

Показано, что слои из интерметаллида NiAl толщиной 80—130 микрон на сплаве ВКНА-4, основой которого является интерметаллическое соединение Ni₃Al, могут быть созданы путем диффузионного алитирования в порошковых смесях при 1050 °С в течение 4—6 ч с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1—2 ч.

При сравнительном исследовании кратковременная и длительная прочности образцов сплава без покрытия, а также с нанесенным слоем толщиной 80—130 мкм в интервале температур 20—1200 °С оказались одинаковыми. В то же время нанесение тугоплавкого жаростойкого соединения на поверхность образцов деталей предотвращает окисление карбидов и поверхностных слоев металла в интервале температур 1100—1200 °С при испытании в воздушной среде, при этом резко уменьшается привес при окислении и изменяется кинетика процесса, т. е. повышается жаростойкость в 2—2,5 раза за счет образования на поверхности защитной окисной пленки Al₂O₃, кинетические кривые окисления приобретают

Как видно, наилучшей стойкостью обладает сплав N2. Из этого сплава методом направленной кристаллизации были отлиты пуансоны и слиток диаметром 300 мм, которые испытывали в опытно-промышленном производстве при штамповке заготовок сплава BT22и. Из слитка вырезали плоские шайбы-вставки, на которых проводили осадку заготовок со степенью деформации 60 % при 850 °С. После осадки 20 заготовок геометрические размеры шайбы-вставки остались без изменений. Пуансон был опробован при штамповке детали "Фитинг" из титанового сплава BT22и.

Стоимость интерметаллида Ni_3Al в три раза меньше стоимости сплава ЖС6У. Достоинствами этого сплава являются его хорошая обрабатываемость при комнатной температуре и повышенная твердость гравюры при рабочей температуре.

Таким образом, исследования показали перспективность применения данного интерметаллида для изготовления штамповой оснастки при изотермическом деформировании титановых сплавов при 700—850 °С. Применение сплавов этого класса позволит снизить стоимость штамповой оснастки в 4—5 раз за счет снижения стоимости материала штампа и повышения его технологичности при изготовлении.

Ряд работ был проведен в последнее время во Всероссийском институте авиационных материалов (Москва) по изучению прочностных свойств интерметаллидов Ni_3Al [29, 30].

Цель первой работы — разработка такой методики при получении монокристаллических образцов интерметаллида, состав которого близок к стехиометрическому ($Ni - 12\% Al$). Следует отметить, что в США литой материал на основе Ni_3Al (с составом, близким к стехиометрическому) уже широко используется как в народном хозяйстве, так и в аэрокосмической области в различных жаропрочных агрегатах.

Эксперименты проводили на полупромышленной установке направленной кристаллизации деталей из никелевых жаропрочных сплавов. Жидкий металл с температурой 1500—1550 °С заливали в керамическую форму на основе Al_2O_3 , нагретую до 1500 °С и расположенную на водоохлаждающей медной плите (кристаллизаторе). Затем форму опускали с определенной скоростью из печи подогрева. Зародившийся кристалл в нижней части формы, прилегающей к кристаллизатору, непрерывно подпитывали маточным расплавом с температурой, поддерживаемой на требуемом уровне, при постоянном или изменяющемся по определенному закону температурном градиенте на фронте роста.

Интерметаллид получали при кристаллизации с постоянной или переменной скоростью. Определяющим структурным элементом в этом монокристалле выбрали первичную ось дендрита, которая всегда растет в направлении [001]. Структура оси дендрита представляет собой матрицу — интерметаллическое соединение Ni_3Al , в которой расположены γ -фаза (неупорядоченный твердый раствор Al в Ni) и мелкая округлая вторичная γ' -фаза, выделяющаяся из γ -фазы при температурах ниже линии солидуса.

Исследование полученных образцов позволило сделать следующие выводы.

1. Монокристалл Ni_3Al с составом, близком к стехиометрическому, с четко выраженной фазовой ориентацией в направлении роста имеет в 1,5—2 раза выше длительную прочность, чем монокристалл с неявно выраженной фазовой ориентацией.

2. Интерметаллид Ni_3Al со стабильной композиционно подобной микроструктурой по удельной прочности приближается к промышленным никелевым жаропрочным сплавам.

3. Для получения отливки монокристалла Ni_3Al с четко выраженной фазовой дифференциацией необходимо проведение кристаллизации по ступенчатому ре-

жиму изменения температуры и скорости в заданных сечениях растущей отливки. Положение этих сечений выявляется при пространственном металлографическом исследовании дефектных по микро- и макроструктуре отливок.

В работе [30] исследован процесс разрушения образцов из интерметаллида Ni_3Al в интервале температур 20—1200 °С при испытаниях на кратковременную прочность и проведен анализ связи характера разрушения с механическими свойствами сплава. В результате были получены такие результаты:

образцы интерметаллида Ni_3Al (Ni — 12 % Al) с монокристаллической и направленной структурами при испытаниях на кратковременную прочность при температурах до 800 °С разрушаются по плоскости {111}, а их поперечное сечение трансформируется из круглого в эллипсоидное. При температурах выше 800 °С характер разрушения становится таким же, как у обычных жаропрочных сплавов;

характер и форма разрушения образцов при комнатной температуре могут служить критерием для прогнозирования долговечности в процессе длительных испытаний при 1000—1200 °С;

микродобавки бора и кремния изменяют описанный механизм разрушения и приводят к изменениям прочностных свойств сплава на основе интерметаллида Ni_3Al .

Дополнительные исследования нового жаропрочного сплава на основе Ni_3Al , в том числе о влиянии бора на структуру и свойства этого сплава, проведенные во Всероссийском институте авиационных материалов (ВИАМ), приведены в работах [31, 32].

Ряд работ этого института направлен на повышение жаропрочности никелевых сплавов путем использования карбидно-интерметаллидного упрочнения [33].

Дело в том, что повышение высокотемпературной жаропрочности никелевых сплавов за счет совершенствования системы легирования практически исчерпало себя. Применение направленной кристаллизации при изготовлении турбинных лопаток позволило значительно улучшить их эксплуатационные характеристики и, в частности, повысить длительную прочность. Однако и для лучших монокристаллических сплавов повышение рабочих температур выше 1100 °С ограничено высокой скоростью растворимости упрочняющей γ' -фазы.

В связи с этим большой интерес в качестве высокотемпературных материалов для литья турбинных лопаток представляют эвтектические сплавы направленной кристаллизации. Среди них наиболее перспективными являются никелевые сплавы со структурой γ/γ' — МС (здесь γ/γ' — матрица никелевого γ -твердого раствора, упрочненного γ' -фазой на основе Ni_3Al ; МС — нитевидные кристаллы монокарбида на основе ниобия или тантала). Это, прежде всего, сплавы типа ВКАС (Россия), СОТАС (Франция), НИТАС (США).

В работе [33] рассмотрены основы легирования и структурообразования эвтектических жаропрочных сплавов на никелевой основе с карбидным и интерметаллидным упрочнением. Проанализированы их основные механические свойства при высоких температурах по сравнению с характеристиками монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов и перспективы их использования для литья турбинных лопаток высокотемпературных газотурбинных двигателей.

На рис. 9 представлена экспериментальная зависимость предела длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов с эвтектической композицией, монокристаллической $\langle 001 \rangle$ и столбчатой структурами.

Наряду с высокими механическими свойствами, направленные эвтектики γ/γ' — МС обладают удовлетворительным сопротивлением высокотемпературному окислению не ниже, чем применяемые в настоящее время литейные жаропрочные сплавы.

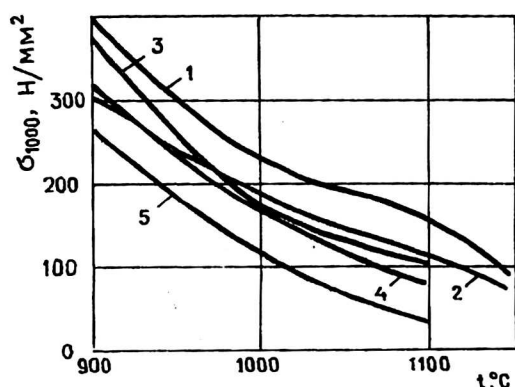


Рис. 9. Сравнительная температурная зависимость прочности сплавов: 1, 2 — эвтектическая композиция структуры; 3, 4 — монокристаллическая; 5 — столбчатая

Таким образом, указанные жаропрочные эвтектические сплавы за счет применения комбинированного принципа, сочетающего дисперсионное упрочнение выделениями γ' -фазы и композиционное — нитевидными кристаллами монокарбидов ниобия или тантала, имеют значительное преимущество по свойствам перед наиболее жаропрочными литейными никелевыми сплавами. В то же время из-за большой продолжительности процесса направленной кристаллизации отливок (около 15 ч) в связи с малой скоростью формирования композиционной структуры изделия из эвтектических сплавов весьма дороги. Однако как высокотемпературные материалы они обладают уникальным комплексом свойств. Их применение, в конечном счете, обеспечивает повышение технико-экономических характеристик, что позволяет рассматривать этот класс материалов в качестве одного из самых перспективных для литья турбинных лопаток высокотемпературных газотурбинных двигателей.

Особая роль в упрочнении высоколегированных никелевых сплавов принадлежит γ' -фазе (интерметаллид на основе Ni_3Al), количество которой определяется в основном содержанием Al и достигает в современных сплавах 60—65 %.

В работе сотрудников ВИАМ [34] представлены результаты исследования фазового состава ряда никелевых жаропрочных сплавов после эксплуатации. При этом оценивали степень деградации γ' -фазы в поле высоких температур и напряжений и степень ее возможной регенерации при восстановительной термовакуумной обработке.

Для определения фазового состава сплавов использовали метод физико-химического анализа. Этот метод основан на изолировании фаз в процессе анодного электрохимического растворения сплава в различных электролитах с последующим химическим и рентгеноструктурным анализом изолята, при этом оценивали кристаллическую структуру фаз, их количество и химический состав.

Для изолирования γ' -фазы применяют электролит состава: 10 г сернокислого аммония, 30 г лимонной кислоты, 1 л воды. Плотность тока $0,05 \text{ А/см}^2$. Уменьшение количества изолируемой γ' -фазы характеризует степень ее деградации (повреждения) и соответствует снижению долговечности сплава в целом.

Лопатки газотурбинного двигателя в процессе работы испытывают сложные термовременные нагрузки. При этом напряжения и температуры распределены неравномерно по перу лопатки, вызывая разную степень повреждения сплава.

Значительные структурные изменения происходят при высоких температурах, вызывающих заметные изменения растворимости и коагуляции γ' -фазы.

Указанным методом физико-химического фазового анализа получены данные о деградации интерметаллидной фазы в различных сечениях пера лопатки первой ступени газотурбинного двигателя (сплав ЖС6У), проработавшей на двигателе 50 ч с кратковременным перегревом до 1000—1100 °С. Перо лопатки разрезали по схеме, показанной на рис. 10. После механического удаления оксидов исследовали глубинные слои сплава. В сечениях I (*a-г*) частицы фазы скоагулированы и вытянуты, что свидетельствует о действии более высоких температур, чем в сечениях II и III. Фазовые и структурные изменения в лопатке происходят в соответствии с температурными полями и распределением напряжений по лопатке. По-видимому, наиболее активно γ' -фаза деградирует в I сечении пера лопатки на выходной кромке *в, г*. При этом в зоне *a* степень деградации 12 %, в зоне *б* — 13 % (при температуре 1010 °С), в зоне *в* — 31 %, в зоне *г* — 53 % (при температуре 1020 °С). В то же время в сечении III деградация в зоне *a* — 0 %, в зоне *г* — 7 % (при температуре 910 °С).

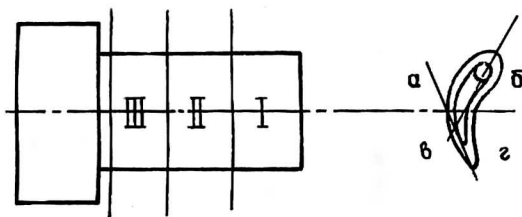


Рис. 10. Схема сечения лопатки первой ступени ГТД

Метод физико-химического анализа позволяет получить не только количественную характеристику изменения фазового состава сплава при действии температур и напряжении, но и оценить способность деградированной фазы к регенерации в процессе восстановительной термовакuumной обработки (ВТВО). Обратимость фазовых реакций определяет принципиальную возможность восстановления механических характеристик до исходных значений с помощью повторного высокотемпературного нагрева сплава и зависит от степени неблагоприятных изменений.

Так, после испытания на длительную прочность в течение 40 ч при удельной нагрузке 140 Н/мм² и температуре 1025 °С в сплаве ЖС6У произошли глубокие изменения: степень деградации γ' -фазы достигла 43 %, содержание карбида M_6C составило 2 %. Проведение ВТВО при 1210 °С в течение 1 ч частично восстанавливает γ' -фазу, но не растворяет двойной карбид. При более мягком режиме испытания сплава, близком к условиям работы двигателя (температура 975 °С, удельная нагрузка 200 Н/мм², время 40 ч), степень деградации составила 18 %, а количество двойного карбида не превысило 0,5 %. Проведение ВТВО при 1220 °С в течение 4 ч практически полностью восстанавливает фазовый состав сплава до исходного состояния.

Таким образом, для сплава ЖС6У фактором, сдерживающим регенерацию структуры, является выделение карбида, количество которого зависит в основном от температуры эксплуатации.

Указанный способ оценки деградации и восстановления γ' -фазы справедлив и для других видов испытаний. На рис. 11 представлены степень деградации и количество γ' -фазы, изолируемой из сплава ВЖЛ12У, в зависимости от числа

циклов при испытании на усталость по Коффину и при циклическом нагреве образцов по схеме 100—1000 °С с продолжительностью цикла 3,5 мин.

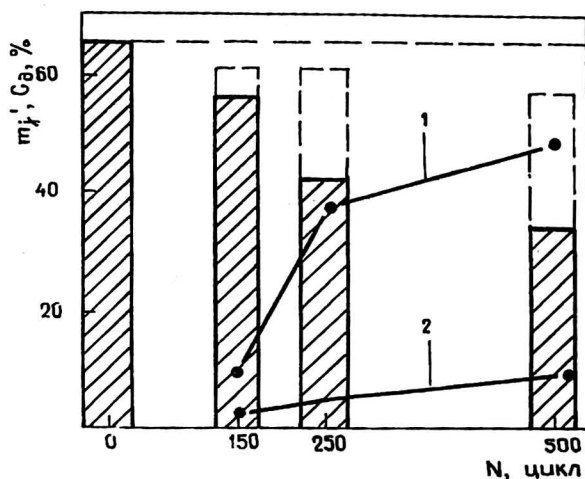


Рис. 11. Степень деградации γ' -фазы (C_δ) сплава ВЖЛ12Л, испытанного на термоусталость, и ее регенерации после ВТВО ($m_{\gamma'}$ — масса γ' -фазы): 1 — C_δ после испытания; 2 — C_δ после ВТВО при 1210 °С в течение 4 ч; \square — масса интерметаллида (в %) после испытания; \square — масса интерметаллида после ВТВО при 1210 °С в течение 4 ч

Из рис. 11 видно, что после выдержки в вакууме при 1210 °С в течение 4 ч в образце, прошедшем 150 циклов, происходит почти полное восстановление γ' -фазы. Ее остаточное повреждение C_δ всего 4 %. С увеличением числа циклов до 500 восстановление интерметаллидной фазы происходит в меньшей степени ($C_\delta = 10$ %).

Примененный в описываемой работе известный метод физико-химического фазового анализа [35] является интегральным и характеризует фазовые реакции в объеме материала в отличие от электронно-микроскопического, который в большей мере отражает локальные изменения морфологии γ' -фазы, а также тонкой структуры сплава.

В Научно-исследовательском институте технологии и организации производства двигателей (НИИД, Москва) предложено создавать твердые сплавы на основе карбида вольфрама с пластичной интерметаллидной связкой [52].

В настоящее время совершенствование твердосплавных материалов ведется в нескольких направлениях, охватывающих как модифицирование карбидного каркаса безвольфрамовыми тугоплавкими карбидами, так и легирование или замену кобальтовой связки (Со-связки) более доступными и полезными для формирования высоких эксплуатационных свойств компонентами. Авторами обсуждаемой работы было обращено внимание на то, что тип кристаллической структуры, период решетки, температурный коэффициент линейного расширения интерметаллического соединения Ni_3Al чрезвычайно близки к тем же характеристикам для β -кобальта. Сплав ВКНА-4, состоящий на 80—85 % из интерметаллида Ni_3Al , имеет предел текучести при нормальной температуре, соизмеримый с пределом текучести Со. Вместе с тем Ni_3Al значительно превосходит Со по твердости. Со-

поставление структурно-механических свойств Co и интерметаллида Ni_3Al , равно как и сплавов на его основе, привело к выводу о возможности применения последних в качестве связки в твердых сплавах.

В исследованиях цементирующей связкой служил порошковый сплав ВКНА-4 со средним размером зерна 2 мкм. Использовали карбид вольфрама марки А. Подготавливали исходную композицию (связка — 10 мас. %) перемешиванием порошков в шаровой мельнице в течение 4 ч в среде этилового спирта. Компактирование высушенной порошковой композиции осуществляли методом горячего прессования в углеродно-восстановительной среде графитовых пресс-форм на воздухе. Температура прессования колебалась на протяжении одного цикла от 1300 до 1350 °С. Длительность прессования составляла 30 мин.

В некоторые порошковые композиции был добавлен аморфный бор в количестве 0,5 мас. %. Для ряда сплавов были проведены высокотемпературный отжиг и закалка в целях увеличения содержания вольфрама и углерода в связке.

Испытания показали, что твердость полученной композиции не уступает твердости сложнелегированных карбидами переходных металлов твердых сплавов при нормальной температуре. Однако основные технические преимущества интерметаллидной связки выявляются при изучении зависимости степени разупрочнения твердых сплавов от температуры. Были сравнены степень разупрочнения при повышении твердых сплавов традиционного состава и твердых сплавов с интерметаллидным цементирующим составом, как показано на рис. 12. Из рисунка видно, что в области исследованных температур кобальтовый твердый сплав ($\text{WC} - 10\% \text{Co}$), характеризуемый кривой 1, имеет значительно большую степень разупрочнения, чем сплав со связкой на основе алюминиды никеля ($\text{WC} - 10\% \text{ВКНА-4} - 0,5\% \text{В}$), характеризуемый кривой 2.

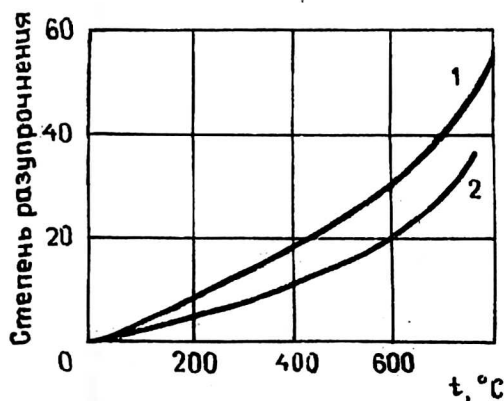


Рис. 12. Зависимость степени разупрочнения (в %) твердых сплавов

Полученные результаты подтверждают предположение о положительном влиянии на прочностные характеристики твердых сплавов с интерметаллидной связкой особенностей высокотемпературного поведения соединения Ni_3Al , ставя их в ряд композиций, перспективных для эксплуатации в условиях высоких температур.

Примером исследования в ВИАМ интерметаллидных титановых сплавов на основе α_2 -фазы (Ti_3Al) является работа [36], авторы которой изучали горячую деформацию сплава ВТИ-1 в изотермических условиях. Такая технология дает возможность использования широкого интервала температур и скоростей деформации и позволяет получить качественные полуфабрикаты с микроструктурой, обеспечивающей требуемый комплекс механических свойств.

Сплавы на основе α_2 -фазы могут иметь два типа микроструктуры: пластинчатую (крупнозернистую) и глобулярную (мелкозернистую). В литом состоянии и

после горячей деформации при температурах выше температуры полиморфного превращения α_2 -сплавы имеют крупнозернистую структуру из α_2 -пластин с прослойками β -фазы. Глобулярная микроструктура наблюдается после горячей деформации в $\alpha_2+\beta$ области. Тип микроструктуры в исходном состоянии существенно влияет на технологические параметры при штамповке и на формирование микроструктуры и механических свойств в штампованных деталях.

Исследовано также влияние температуры, степени и скорости горячей деформации на механические свойства, структуру и фазовый состав сплава ВТИ-1 с различной исходной структурой.

Слитки сплава ВТИ-1, изготовленные двухкратным вакуумнодуговым переплавом, прессовали со степенью обжатия 3, 4. Прессованные прутки разрезали и осаживали со степенью 80—85 % при температуре 1050 °С. Осаженные заготовки отжигали при 1150 °С для получения пластинчатой структуры (состояние 1) и при 1000 °С для получения глобулярной структуры (состояние 2).

Образцы диаметром 10 мм и длиной 15 мм испытывали на сжатие в интервале температур 800—1100 °С и скоростей деформации $7 \cdot 10^{-5}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

Анализ результатов испытаний, отраженный на рис. 13, показывает, что характер кривых σ — ϵ зависит от температуры деформации. При 800—940 °С напряжения максимальны при $\epsilon = 10$ %. Дальнейшее увеличение степени деформации приводит к снижению напряжений течения, наиболее значительному при 800—900 °С.

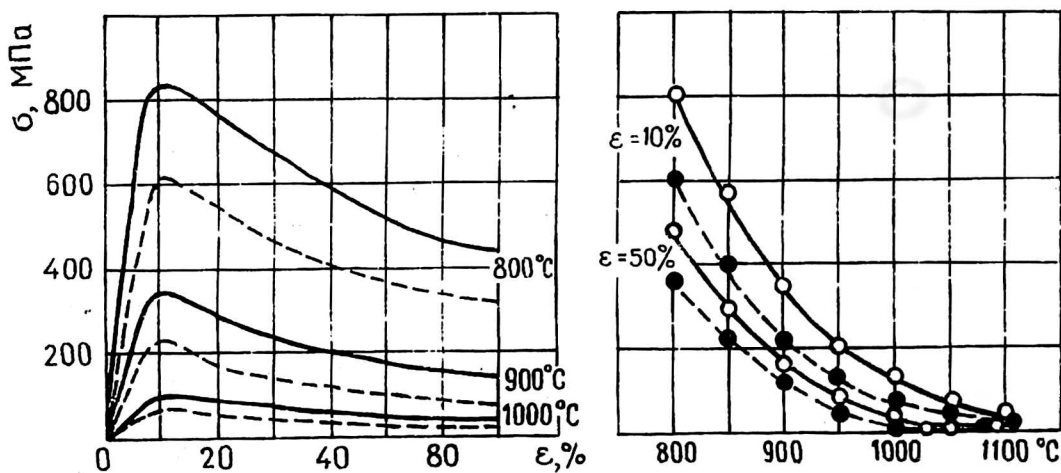


Рис. 13. Влияние температуры и степени деформации на напряжение течения сплава ВТИ-1 при скорости деформации $7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; — — состояние 1; - - - состояние 2

При 1000—1100 °С напряжения практически не зависят от степени деформации. Исходное состояние влияет на величину напряжений. Сплав в состоянии 1 при всех температурах испытаний более трудно деформируем, чем сплав в состоянии 2.

Из результатов работы следует, что сплав ВТИ-1 с глобулярной микроструктурой имеет ряд очевидных преимуществ при изотермической деформации (более низкие усилия деформирования, снижение температурного интервала деформации на 50—100 град, более равномерная структура после деформирования), однако целесообразность применения для штамповки заготовок с пластинчатой или глобулярной структурой должна определяться в каждом конкретном случае и зависеть от типа и параметров микроструктуры в изделиях, определяющих уровень механических и жаропрочных свойств, от эффективности предварительной подготовки мелкозернистой структуры и от стойкости оснастки при изотермической штамповке.

Сплавы с эффектом памяти формы открывают новые возможности в конструировании различных исполнительных устройств, термодатчиков и терморегуляторов. В настоящее время в промышленности применяются изделия из Ni—Ti-, Cu—Al—Ni-, Cu—Zn—Al-сплавов с термоупругим мартенситным превращением. Однако их рабочие температуры находятся в интервале от -190 до $+100$ °С, в то время как для многих элементов приборов и устройств требуются более высокие температуры эксплуатации. Правда, подбором соотношения легирующих элементов в Cu—Al—Ni-сплавах можно повысить температуру превращения до $+250$ °С. Однако большая склонность сплавов этой системы к старению ограничивает возможность их использования. Альтернативным решением является создание сплавов с памятью формы на основе интерметаллидов, обладающих аллотропическими превращениями при высокой температуре. Примером такого подхода могут служить сплавы TiPd, легированные никелем, в которых наблюдается эффект памяти формы вплоть до 500 °С [37], однако они являются слишком дорогими для практического применения.

Привлекает внимание интерметаллид NiMn, в котором при температуре около 700 °С происходит аллотропическое превращение из β -модификации со структурой B2 в θ -модификацию со структурой L1₀. Объемный эффект превращения равен $1,6$ %. По особенностям кристаллографии это превращение близко к термоупругим мартенситным превращениям в сплавах на основе CuZn, Cu₃Ni, NiAl, но эффекта памяти формы в NiMn не наблюдается.

В статье [38] автора из Центрального НИИ черной металлургии сообщается об обнаружении высокотемпературного эффекта памяти формы в интерметаллиде NiMn, легированном Ti.

Экспериментальные исследования позволили сформулировать следующие выводы.

1. В интерметаллиде NiMn(Ti) с атомной долей Ti $5-8$ % происходит термоупругое мартенситное превращение из высокоупорядоченной B2 структуры в ромбическую плотноупакованную структуру мартенсита. Температура превращения изменяется от 140 до 380 °С в зависимости от содержания титана.

2. В NiMn(Ti)-сплавах обнаружен высокотемпературный одно- и двусторонний эффекты памяти формы. Причиной возникновения одностороннего эффекта является термоупругий характер мартенситного превращения. Источником формирования двустороннего эффекта являются внутренние напряжения или ориентированные дефекты кристаллической структуры мартенсита, возникающие после необратимой деформации.

3. Двухфазные сплавы, состоящие из интерметаллида NiMn(Ti) и γ -фазы, представляющей собой твердый раствор Ni в Mn, характеризуются высокой пластичностью по сравнению с однофазными сплавами на основе NiMn(Ti). Наличие γ -фазы в сплаве существенно уменьшает величину одностороннего эффекта памяти формы и в меньшей степени — величину двустороннего эффекта.

В работе [39] коллектива сотрудников ВИАМ продолжено исследование фазового состава и пластичности сплавов с эффектом памяти формы системы Ni—Mn—Ti. Установлено, в частности, что в этой системе оптимальной областью составов для разработки новых сплавов с эффектом памяти формы является интервал (в атомных долях) $47-55$ % Mn, $5-9$ % Ti.

Интерметаллиды как ферромагнетики

В работе [40], представленной коллективом авторов из Иркутского педагогического института, исследовался температурный гистерезис намагниченности быстрозакаленного сплава Sm₃₃Fe₆₇.

Еще ранее при исследовании магнито жестких быстрозакаленных сплавов уже наблюдались значительный температурный гистерезис намагниченности и термомагнитный эффект. Этот эффект реализуется в сплавах $\text{Sm}_{33}\text{Fe}_{67}$ при наличии высокой коэрцитивной силы по намагниченности, которая превышает $3,5 \text{ MA/m}$ при комнатной температуре и максимальна для всех исследованных до настоящего времени быстрозакаленных сплавов. Однако понимание механизмов термогистерезиса для этих материалов не является полным.

В обсуждаемой работе [40] рассматривался температурный гистерезис намагниченности вышеуказанного сплава, полученного закалкой из жидкого состояния. Рентгенографический фазовый анализ осуществлялся на дифрактометре ДРОН-2,0 в FeK_α -излучении. Магнитные измерения проводили в интервале температур $300\text{--}1000 \text{ K}$ на вибрационном магнитометре в полях до $2,4 \text{ MA/m}$.

Рентгенографическое исследование показало многофазность исследуемых сплавов. Расшифровка рентнограмм позволила установить наличие в образцах Sm , фазы Лавеса SmFe_2 и ромбоэдрического Sm_2Fe_7 . Кроме того, в ряде образцов присутствует $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Вид кривых температурной зависимости намагниченности, приведенный на рис. 14, типичен для сплавов, состоящих из двух фаз с точками магнитного упорядочения 555 и 673 K . Температура 673 K соответствует точке Кюри SmFe_2 , 555 K — Sm_2Fe_7 . Таким образом, температурные измерения находятся в согласии с данными рентгенографического анализа.

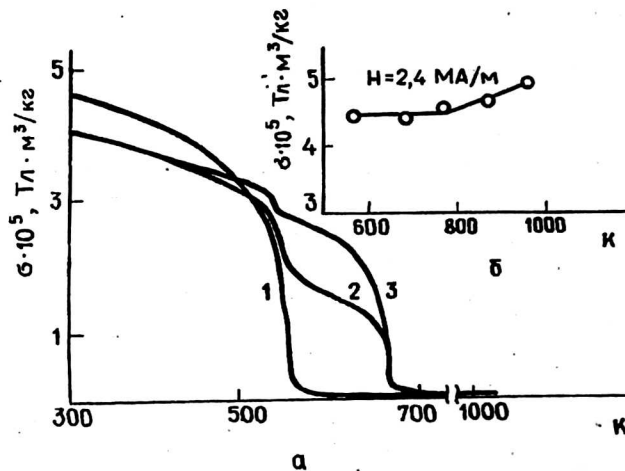


Рис. 14. Температурные зависимости намагниченности быстрозакаленного сплава при охлаждении (а): 1 — от 770 K ; 2 — от 820 K ; 3 — от 970 K в поле 8 kA/m ; б — зависимость намагниченности от температуры отжига при 300 K

Гистерезис намагниченности при нагреве и охлаждении в фиксированном поле может быть вызван двумя причинами: структурными превращениями и необратимыми изменениями доменной структуры. Температурный гистерезис намагниченности первого вида определяется изменением количественного соотношения фаз после нагревания. Такой гистерезис необратим. Гистерезис второго вида связан с процессами технического намагничивания.

В работе сотрудников Института физики металлов [41] изучались магнитные свойства и кооперативные доменные структуры на ранних стадиях упорядочения монокристаллического сплава кобальт — платина при сжимающей нагрузке.

Изложены и проанализированы также экспериментальные результаты, в частности, обсуждена связь магнитных свойств и доменной структуры с особенностями микроструктуры и магнитоупругого состояния CoPt . Делается вывод о кооперативном характере магнитной доменной структуры.

Интерметаллиды как сверхпроводники

В работе [42] коллектива авторов из Физико-технического института изложены результаты исследования влияния реакторного излучения на токонесущую способность интерметаллида $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{V}_2$.

Соединения со структурой C15 — ZrV_2 , HfV_2 , $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{V}_2$ — наряду с довольно высокими значениями критических параметров сверхпроводимости ($T_c = 9\text{--}10\text{ K}$, $B_{c2}(4,2\text{ K}) = 20\text{--}25\text{ Tл}$, $j_c(4,2\text{ K}; 4\text{ Tл}) = 10^9\text{ A/м}^2$) характеризуются еще и тем, что их критические температуры и поля, в отличие от сверхпроводников со структурой A15, мало чувствительны к нейтронному облучению. Это обстоятельство открывает, очевидно, широкие перспективы для практического применения подобных соединений в сверхпроводящих магнитных системах, работающих в поле радиации. В то же время в литературе отсутствовали на момент выполнения работы [42] какие-либо сведения о влиянии облучения на критические токи сверхпроводников со структурой C15.

В обсуждаемой работе реакторное излучение воздействовало при низких температурах на ленточные сверхпроводящие композиты на основе псевдобинарного соединения $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{V}_2$.

Исследуемые образцы облучали в криоканале ядерного реактора при температуре $< 30\text{ K}$ потоком быстрых (энергия $> 0,5\text{ МэВ}$) нейтронов до флюенса $1,3 \cdot 10^{22}\text{ м}^{-2}$. Перегрузка облученных образцов из криоканала в измерительный криостат осуществлялась при температуре жидкого азота.

Повторные измерения показали, что облучение указанным флюенсом нейтронов не приводит к ощутимым изменениям T_c и (dB_{c2}/dT) при $T = T_c$.

Типичные экспериментальные кривые зависимости $I_c(B)$, снятые при 5 K , приведены на рис. 15.

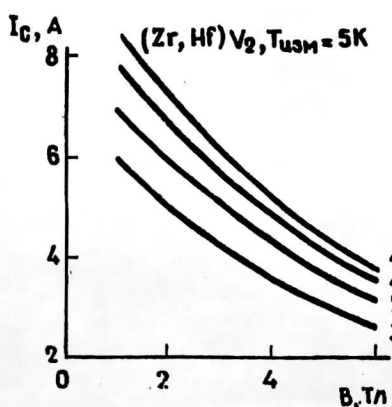


Рис. 15. Зависимость критического тока от внешнего перпендикулярного магнитного поля (B Тл) при постоянной температуре: 1 — до облучения; 2 — после облучения и отогрева до 77 K ; 3 — после отжига при 150 K в течение 1 ч ; 4 — при 300 K в течение 5 сут

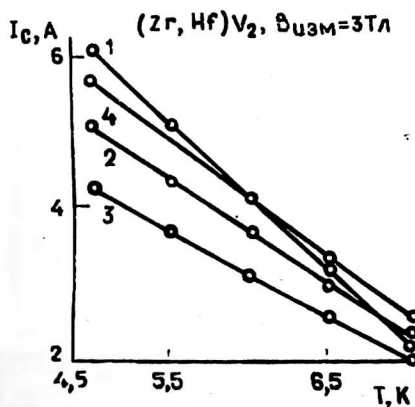


Рис. 16. Зависимость критического тока от температуры в постоянном внешнем перпендикулярном магнитном поле. Обозначения кривых 1—4 аналогичны обозначениям на рис. 15

Из рисунка видно, что облучение образцов в упомянутых условиях с последующим отогревом до 77 К приводит к уменьшению I_c на 17 % во всем интервале магнитных полей; отжиг облученных образцов при 150 К вызывает дальнейшее понижение критического тока еще на 14 %, тогда как при повторном отжиге при 300 К наблюдается существенный возврат величины I_c (результатирующее значение меньше исходного на 7 %).

На рис. 16 приведены зависимости I_c (Т). Обращает на себя внимание тот факт, что облучение, помимо понижения значения I_c , приводит еще и к значительному уменьшению наклона прямой I_c (Т), который продолжает изменяться при последующих отжиге.

Наблюдаемые изменения критического тока связаны в основном с изменением объемной силы пиннинга, вызванным появлением и дальнейшей эволюцией кластеров дефектов, эффективных в качестве центров пиннинга.

Сотрудниками Института физики металлов исследован механизм формирования диффузионного сверхпроводящего слоя V_3Ga в композитах $V/Cu-Ga$ с легированными жилами [43]. Основная методика — электронная микроскопия. Жилы легировались редкоземельными элементами, галлием и танталом. Показано, что окислы на основе редкоземельных элементов растворяются частично или полностью при образовании диффузионного слоя, и часть легирующей добавки выходит из ванадиевых жил в бронзовую матрицу.

В результате исследования подтвержден зародышевый механизм формирования диффузионного слоя в легированных композитах, который определенным образом связан с дисперсностью структуры слоя. Особенно ярко это проявилось в композитах с легированными галлием ванадиевыми жилами, где наличие в исходном состоянии огромного количества мельчайших частиц привело к наиболее мелкому зерну в диффузионном слое, отсутствию столбчатой зеренной структуры и наиболее высоким значениям критического тока.

Интерметаллиды как полупроводники

В недавно вышедшей статье [44] автора, представляющего Санкт-Петербургский Государственный технический университет, существенно уточняется формула температурной зависимости ширины запрещенной зоны GaAs.

Значительные расхождения (до нескольких мэВ) между экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны и рассчитанной по известной формуле Варшни (Y. P. Varshni) [45]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \theta)$$

с эмпирическими общепринятыми параметрами Турмонда (C. D. Thurmond) [46] для GaAs ($E_g(0) = 1,519$ эВ, $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град, $\theta = 204$ К) заставили автора прибегнуть к ревизии последних.

При сопоставлении обычно используемых для определения E_g методов (а — по краю фундаментального поглощения при $h\nu > E_g$ и б — по положению экситонных линий в спектрах поглощения или излучения) отмечено, что без привлечения дополнительных предположений E_g может быть найдено только по краю фундаментального поглощения, так как в теоретическую модель этого явления E_g входит как параметр.

В противоположность этому экситонные методы требуют дополнительных предположений, так как в теоретической модели экситона E_g как параметр модели не содержится. Таким дополнительным предположением является априорное утверждение, что положение экситонной линии отличается от E_g только на вели-

чину энергии связи экситона, что может быть ошибочным, например, из-за наличия поляронов в кристалле.

Обработка методом наименьших квадратов экспериментальных данных при $h\nu > E_g$ дала новые значения эмпирических параметров:

$$E_g(0) = 1,521 \text{ эВ}, \quad \alpha = 5,61 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град и } \theta = 266 \text{ К.}$$

В результате, на кривую

$$E_g(T) = 1,521 - 5,61 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 266)$$

в интервале температур 2—973 К ложатся все известные экспериментальные данные E_g , в том числе и полученные экситонным методом, со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0,58$ мэВ, что значительно меньше, чем при использовании других аппроксимаций.

В другой, недавно вышедшей статье [47] группы авторов из Института общей физики Российской Академии наук (Москва) сообщается о визуализации крупномасштабных скоплений электрически активных дефектов в монокристаллах фосфида индия и арсенида галлия.

В цикле работ, опубликованных авторами в течение последних десяти лет, уже сообщалось об обнаружении и исследовании методом малоуглового рассеяния света среднего ИК-диапазона крупномасштабных скоплений электрически активных дефектов в монокристаллах InP и GaAs. Тем не менее до настоящего времени не удавалось визуализировать эти скопления и получить достаточно надежные оценки их концентрации, необходимые для определения значений концентрации свободных носителей тока в их объеме и энергий термической активации образующих их точечных центров.

Для решения задачи визуализации крупномасштабных скоплений дефектов в полупроводниковых материалах авторами обсуждаемой работы [47] была предложена методика сканирующего малоуглового рассеяния света, основывающаяся на разработанных методах лазерной темнополосной микроскопии ($\lambda = 10,6$ мкм) [48, 49].

Особенности подготовки образцов иллюстрируются, например, тем, что монокристалл нелегированного полуизолирующего арсенида галлия выращивался методом Чохральского в направлении (100) из жидкого герметизированного расплава в тигле из нитрида бора. Непосредственно после выращивания монокристаллический слиток GaAs отжигался в вакууме при температуре 900 °С в кварцевой ампуле. Пластина GaAs диаметром 76 мм вырезалась из слитка перпендикулярно направлению роста и подвергалась полировке. Толщина пластины составляла (655 ± 25) мкм. Удельное сопротивление материала превосходило $4 \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, плотность дислокаций в материале была менее 10^5 см^{-2} .

Насколько позволяют судить полученные методом лазерной микроскопии фотографии, форма скоплений крупномасштабных дефектов близка к сферической. Концентрация дефектов в GaAs — $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$, в InP — соответственно $(4,5—5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$. Приведенные значения концентрации близки к величинам, ранее принятыми авторами в предыдущей работе [43] для оценки концентрации свободных носителей тока в скоплениях дефектов и энергий активации образующих их центров.

В работе [50] автора из Института физики полупроводников изучалась трансформация системы дефектов по толщине пластины CdTe при диффузионном легировании галлием.

По толщине пластины CdTe исследовалось распределение интенсивности линий низкотемпературной (4,2 К) фотолюминесценции экситонов, связанных на

донорах и акцепторах, а также полос донорно-акцепторной излучательной рекомбинации после кратковременного отжига пластин в расплаве Ga, в вакуумированной ампуле или в парах Cd. Установлено, что картина преобразования дефектов по толщине неоднородна и определяется наличием трех областей, в которых преобладают следующие процессы:

диффузия донорной примеси Ga_{Cd} путем замещения остаточной примеси группы (Li_{Cd}) , доминировавшей в образцах;

обратная диффузия на поверхность части Li , исходно входившей в состав $(Li_{Cd}-Li_{Cd})$ -комплексов;

однородная термическая диссоциация таких комплексов на включениях Te .

В статье [51] представителя Красноярского Государственного университета описываются результаты восстановления подпороговым электронным облучением структуры $CdTe$ и $ZnTe$, подвергшихся бомбардировке ионами низких энергий. Методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии фиксировались процессы устранения дислокационных петель, предварительно введенных бомбардировкой ионами Ar^+ с энергиями 3—5 кэВ в вышеуказанные структуры при последующем облучении электронами с подпороговыми энергиями.

Обнаружено, что облучение электронами сопровождается сокращением дислокационных петель, в то время как обычный термоотжиг приводит к их росту (коагуляции). Процесс ускоряется при повышении температуры выше 200 °С, хотя этот факт наблюдается и при низкой температуре (173 К). Процессы, инициированные электронным облучением, протекают быстрее в $CdTe$, чем в $ZnTe$, что объясняется разностью в энергиях дефектных упаковок. В целом результаты интерпретируются на основе ионизационного механизма дефектообразования.

Таким образом, представленные в обзоре материалы указывают на значительный размах работ в области фундаментальных исследований и машиностроительного применения интерметаллических соединений. Российская наука и практика уверенно сохраняют здесь мировой уровень. Например, современное отечественное двигателестроение, особенно авиационное, уже немислимо без широкого использования интерметаллидов.

Определенное отставание в области применения интерметаллидов в полупроводниковых технологиях отражает общее отставание отечественной электроники по сравнению с мировой. Хотя и в этих областях имеются исследовательские работы и отдельные разработки, позволяющие надеяться на достижение передовых рубежей и здесь, особенно, если удастся эффективно наладить международное сотрудничество в исследовании, создании и внедрении новых технологий на базе интерметаллических соединений применительно к интересам микроэлектроники и фотоприемных устройств, прежде всего в инфракрасной области.

Л и т е р а т у р а

1. Курнаков Н. С. Избр. тр. Т. 1—3. — М., 1960—1963.
2. Крипьякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. — М., 1977.
3. Гладышевский Е. И. Кристаллохимия интерметаллических редкоземельных соединений. — Львов, 1982.
4. Кузьма Ю. Б. Кристаллохимия боридов. — Львов, 1983.
5. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. — М., 1977.
6. Строение, свойства и применение металлидов // Науч.-техн. сб. / Институт металлургии РАН, 1974.
7. Шабашов В. А. и др. // Металлофизика, 1990. Т. 12. № 12. С. 107.
8. Сагарадзе В. В. и др. // Физика металлов и металловедение, 1988. Т. 66. № 2. С. 328.
9. Земцова Н. Д. и др. // Там же, 1979. Т. 47. № 5. С. 937.
10. Покатилов В. С. // Металлофизика, 1990. Т. 12. № 12. С. 121.

11. Беляев М. Ю. и др.// Физика металлов и металловедение, 1991. № 8. С. 102.
12. Бахтеева Н. Д. и др.// Там же, 1995. Т. 80. № 2. С. 97.
13. Бахтеева Н. Д. и др.// Там же, 1991. № 6. С. 151.
14. Гоманьков В. И. и др.// Там же, 1995. Т. 79. № 2. С. 123.
15. Лотков Л. И. и др.// Известия вузов. Сер. Физика, 1973. № 11. С. 16.
16. Гоманьков В. И. и др.// Физика металлов и металловедение, 1992. № 5. С. 158.
17. Enomoto M., Nagata H.// Metall. Transact. A., 1989. V. 20A. № 4. P. 649.
18. Ochiai S., Oya Y., Suzuki T.// Acta Met., 1984. V. 32. № 8. P. 289.
19. Грабовицкая Г. П. и др.// Физика металлов и металловедение, 1994. Т. 77. № 3. С. 152.
20. Потапов П. Л. и др.// Там же, 1993. Т. 76. № 5. С. 118.
21. Гоманьков В. И. и др.// Металловедение и термическая обработка металлов, 1995. № 8. С. 2.
22. Егорушкин В. Е. и др.// Физика твердого тела, 1991. Т. 33. № 7. С. 2129.
23. Бунтушкин В. П. и др.// Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы, 1990. № 1. С. 26.
24. Шалин Р. Е. и др.// Авиационная пром-сть, 1990. № 9. С. 61.
25. Кузин С. В. и др.// Там же, 1992. № 3. С. 36.
26. Терехова В. В. и др.// Там же, 1990. № 12. С. 22.
27. Молотков А. В.// Технология легких сплавов, 1991. № 11. С. 45.
28. Молотков А. В.// Вестник машиностроения, 1993. № 11. С. 23.
29. Верин А. С.// Металловедение и термическая обработка металлов, 1994. № 11. С. 26.
30. Верин А. С.// Там же, 1995. № 11. С. 34.
31. Верин А. С.// Авиационная пром-сть, 1994. № 3. С. 87.
32. Верин А. С.// Там же. № 8. С. 46.
33. Качанов Е. Б. и др.// Металловедение и термическая обработка металлов, 1995. № 4. С. 24.
34. Морозова Г. И. и др.// Там же, 1995. № 4. С. 29.
35. Лашко Н. Ф. и др.// Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. — М.: Металлургия, 1978.
36. Михайлов С. И. и др.// Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы, 1990. № 1. С. 32.
37. Хочин В. Н. и др.// Доклады Академии наук СССР, 1981. Т. 257. № 1. С. 167.
38. Потапов П. Л.// Металловедение и термическая обработка металлов, 1993. № 9. С. 25.
39. Потапов П. Л. и др.// Там же, 1994. № 1. С. 31.
40. Толмачев В. В. и др.// Физика металлов и металловедение, 1991. № 4. С. 201.
41. Власова Н. И. и др.// Там же, 1995. Т. 80. № 1. С. 27.
42. Бродский Б. В. и др.// Металлофизика, 1988. Т. 10. №5. С. 93.
43. Криницина Т. П. и др.// Физика металлов и металловедение, 1991. № 2. С. 189.
44. Дмитриев А. Г.// Физика и техника полупроводников, 1995. Т. 29. № 3. С. 442.
45. Varshni Y. P.// Physica, 1967. № 4. P. 149.
46. Thurmond C. D.// J. Electrochem. Soc., 1975. № 122. P. 1133.
47. Юрьев В. А. и др.// Физика и техника полупроводников, 1995. Т. 29. № 3. С. 455.
48. Astafiev O. V. et al. Proc. Int.// Conf. on Advanced Laser Technologies (ALT'93). — Prague, November 7—9, 1993, in the press.
49. Юрьев В. А. и др.// Физика и техника полупроводников, 1994. Т. 28. № 4. С. 640.
50. Бабенцев В. Н.// Там же, 1995. Т. 29. № 2. С. 215.
51. Логинов Ю. Ю.// Физика твердого тела, 1995. Т. 37. № 6. С. 1703.
52. Масленков С. Б. и др.// Вестник машиностроения, 1994. № 10. С. 27.

INTERMETALLIC COMPOSITIONS (The analitical review of investigations in Russia)

V. I. Barinov

All-Russian Institute of Interbranch Information, Moscow, Russia

In this article the review of russian investigations for intermetallic compositions is made with their practical application in field of aviation engine design.