

Том 125, Номер 7

ISSN 0015-3230

Июль 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 7, 2024

Электрические и магнитные свойства

- Перемагничивание ферромагнитных атомных цепочек кобальта конечной длины
С. В. Колесников, Е. С. Сапронова, А. М. Салецкий 779
- Фазовые переходы в четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке
А. Б. Бабаев, А. К. Муртазаев 790

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti–6Al–4V с глобулярной морфологией зерен α -фазы. Поперечное сечение плиты, перпендикулярное направлению прокатки
В. Г. Пушин, Д. Ю. Распосиенко, Ю. Н. Горностырев, Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, А. Э. Свирид, О. Б. Наймарк, А. Н. Балахнин, В. А. Оборин 795
- Фазовый состав и структура сплавов системы Al–Cu–Mn–Mg–Zn–Fe–Si, содержащих 2%Cu и 1.5%Mn
К. А. Цыденов, Н. А. Белов 808
- Особенности структуры метастабильных сплавов на основе Cu–Zn с эффектом памяти формы
А. Э. Свирид, Н. Н. Куранова, В. Г. Пушин, С. В. Афанасьев 821
- Закономерности процесса первичной рекристаллизации высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали с дополнительными легирующими добавками
А. С. Ролдугина, М. В. Рязанов, В. И. Парахин 831
- Ближний порядок в твердых растворах галлия в α -железе
Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, Ю. Н. Горностырев, В. А. Лукина, Д. А. Шишкин, А. В. Тимофеева, С. П. Наумов, А. Э. Свирид 840
- Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti–6Al–4V с глобулярной морфологией зерен α -фазы. Поперечное сечение плиты вдоль направления прокатки
В. Г. Пушин, Д. Ю. Распосиенко, Ю. Н. Горностырев, Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, А. Э. Свирид, О. Б. Наймарк, А. Н. Балахнин, В. А. Оборин 854
- Особенности тонкого строения перлита в железоуглеродистых сплавах (обзор)
А. А. Батаев, И. А. Батаев, К. И. Эмурлаев, Е. Д. Головин 867
- Воздействие электронного луча при имитации электронно-лучевой сварки на микроструктуру и микротвердость образцов титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных методами проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии и селективного лазерного сплавления
О. Б. Перевалова, А. В. Панин, М. С. Казаченок, С. А. Мартынов 898

Прочность и пластичность

- Микроструктурные, механические и трибологические характеристики композитов с гибридной матрицей Al/Cu, упрочненных керамическими частицами
Эсад Кайя, Пелин Чагум Токат Биргин 906

Contents

Vol. 125, No. 7, 2024

Electrical and Magnetic Properties

- Remagnetization of Finite-Length Ferromagnetic Cobalt Atomic Chains
S. V. Kolesnikov, E. S. Sapronova, and A. M. Saletsky 779
- Phase Transitions in the Four-Component Potts Model on a Triangular Lattice
A. B. Babaev, and A. K. Murtazaev 790

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

- Structural and Phase Transformations and Crystallographic Texture in Industrial Ti–6Al–4V Alloy with Globular Morphology of α -Phase Grains: Plate's Transverse Section Perpendicular to Rolling Direction
V. G. Pushin, D. Yu. Rasposienko, Yu. N. Gornostyrev, N. N. Kuranova, V. V. Makarov, A. E. Svirid, O. B. Naimark, A. N. Balakhnin, and V. A. Oborin 795
- Phase Composition and Structure of Al–Cu–Mn–Mg–Zn–Fe–Si Alloys Containing 2% Cu and 1.5% Mn
K. A. Tsydenov, and N. A. Belov 808
- A Study of Structure of Metastable Cu–Zn Alloys with Shape Memory Effect
A. E. Svirid, N. N. Kuranova, V. G. Pushin, and S. V. Afanas'ev 821
- A Study of Primary Recrystallization of Highly Permeable Electrical Anisotropic Steel with Additional Alloying Elements
A. S. Roldugina, M. V. Ryazanov, and V. I. Parakhin 831
- Short-Range Order in Gallium Solid Solutions in α -Iron
N. V. Ershov, N. M. Kleinerman, Yu. N. Gornostyrev, V. A. Lukshina, D. A. Shishkin, A. V. Timofeeva, S. P. Naumov, and A. E. Svirid 840
- Structural and Phase Transformations and Crystallographic Texture in Industrial Ti–6Al–4V Alloy with Globular Morphology of α -Phase Grains: Plate's Transverse Section along Rolling Direction
V. G. Pushin, D. Yu. Rasposienko, Yu. N. Gornostyrev, N. N. Kuranova, V. V. Makarov, A. E. Svirid, O. B. Naimark, A. N. Balakhnin, and V. A. Oborin 854
- Fine Structure of Lamellar Pearlite in Iron–Carbon Alloys (Review)
A. A. Bataev, I. A. Bataev, K. I. Emurlaev, and E. D. Golovin 867
- Electron Beam Impact on Microstructure and Microhardness of Ti–6Al–4V Titanium Alloy Produced by Wire Electron-Beam Additive Manufacturing Technology and Selective Laser Alloying at Simulation of Electronic-Beam Welding
O. B. Perevalova, A. V. Panin, M. S. Kazachenok, and S. A. Martynov 898

Strength and Plasticity

- Microstructural, Mechanical, and Tribological Characteristics of Ceramic Reinforced Al/Cu Hybrid Matrix Composites
Esad Kaya, Pelin Çağım Tokat Birgin 906

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.624

ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ АТОМНЫХ ЦЕПОЧЕК КОБАЛЬТА КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

© 2024 г. С. В. Колесников^{a,*}, Е. С. Сапронова^a, А. М. Салецкий^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, 119899 Россия

*e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Исследованы различные механизмы перемагничивания ферромагнитных цепочек Со конечной длины на поверхности Pt(664). Установлено, что перемагничивание коротких цепочек происходит за счет одновременного переворота всех магнитных моментов. При большей длине цепочки перемагничивание происходит посредством формирования антидоменной стенки неелевского типа. Перемагничивание длинной цепочки может осуществляться как за счет формирования антидоменной, так и доменной стенки. Геодезическим методом упругой ленты вычислены энергетические барьеры для перемагничивания атомных цепочек длиной от 5 до 100 атомов. В рамках гармонического приближения теории переходного состояния вычислены частотные префакторы. Обнаружена немонотонная и достаточно сильная зависимость частотных префакторов как от длины цепочки, так и от величины внешнего магнитного поля. Построены кривые намагничивания цепочек из атомов Со, найдены значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы цепочек. Проанализированы зависимости коэрцитивной силы от длины цепочки, температуры и скорости изменения магнитного поля.

Ключевые слова: атомные цепочки, ферромагнетики, модель Гейзенберга

DOI: 10.31857/S0015323024070013, **EDN:** JSDRKM

ВВЕДЕНИЕ

Атомные цепочки на поверхностях металлов обладают уникальными физическими свойствами [1, 2] и могут быть использованы в спинтронике [3], для осуществления квантовой передачи [4, 5] и хранения [6] информации. Активное исследование свойств атомных цепочек началось после открытия гигантской магнитной анизотропии атомов Со на поверхности Pt(997) [7]. В последнее время большое внимание уделяется исследованию взаимодействия Дзялошинского–Мория (DMI) [8, 9] в атомных цепочках. DMI может приводить как к неколлинеарности основного состояния [10, 11], так и изменять энергии возбужденных состояний [12].

Бесконечно длинная цепочка атомов Со на поверхности Pt(664) была теоретически исследована в рамках теории функционала плотности [12]. Найденные в этой работе параметры эффективного гамильтониана можно использовать для вычисления времени спонтанного перемагничивания атомных цепочек Со конечной длины [13].

В работе [14] было показано, что энергетические барьеры для перемагничивания атомной цепочки могут быть с высокой точностью вычислены в рамках непрерывной ХУ-модели, а основное и возбужденные состояния цепочки могут быть представлены в виде суперпозиции доменных и антидоменных стенок. При этом предполагали, что частотные префакторы не зависят от длины цепочки. В данной работе мы откажемся от этого предположения и определим зависимость не только энергетических барьеров, но и частотных префакторов от длины цепочки и величины внешнего магнитного поля, а также обсудим вопрос о построении кривых намагничивания.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Магнитные свойства атомных цепочек конечной длины могут быть описаны в рамках модели Гейзенберга. В классическом пределе можно говорить об определенном направлении магнитных моментов атомов и характеризовать их единичными векторами $s_i, s_i^2 = 1$.

Атомная цепочка, находящаяся во внешнем магнитном поле, может быть описана эффективным гамильтонианом

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{MAE}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

где первое слагаемое

$$H_{\text{ex}} = -J \sum_i (s_i \cdot s_{i+1}) - \mathbf{D} \sum_i [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_{i+1}] \quad (2)$$

описывает обменное взаимодействие атомов. Здесь $J > 0$ — обменный интеграл, $\mathbf{D}$ — вектор Дзялошинского—Мория. Второе слагаемое в (1) представляет собой энергию магнитокристаллической анизотропии (ЭМА) и может быть записано в виде:

$$H_{\text{MAE}} = \sum_i \left[-K (s_i^y)^2 + E \left((s_i^z)^2 - (s_i^x)^2 \right) \right], \quad (3)$$

где y и z — оси легкого и тяжелого намагничивания, коэффициенты K и E положительны, причем $K > E$. Атомы кобальта расположены вдоль оси x , как показано на рис. 1а, на одинаковом расстоянии a друг от друга. Предполагается, что

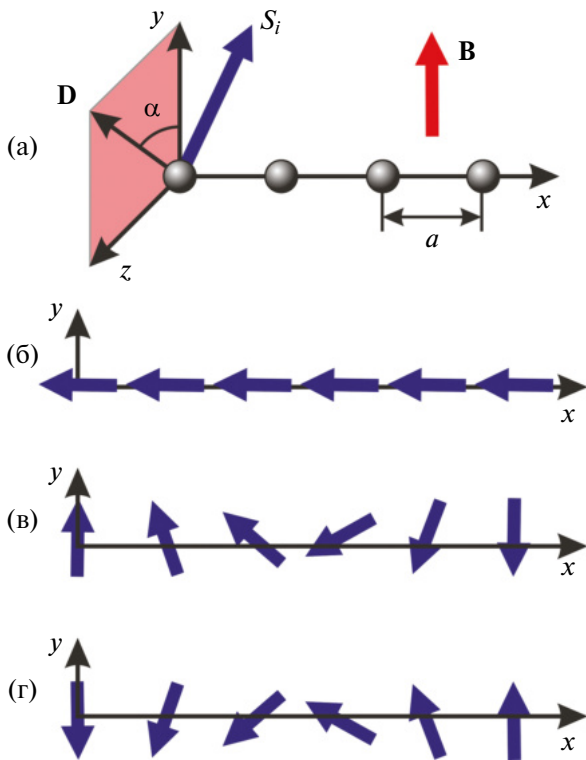


Рис. 1. Схематичное изображение атомной цепочки и осей координат. Вектор $\mathbf{D}$ лежит в плоскости yz . Вектор $\mathbf{B}$ направлен вдоль оси легкого намагничивания y (а). Схематичные изображения одновременного переворота магнитных моментов при перемагничивании короткой цепочки (б) и образования доменных стенок Нееля при перемагничивании длинной цепочки (в, г).

вклад (3) не связан с диполь-дипольным взаимодействием, которое учитывается отдельно путем добавления слагаемого

$$H_{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi} \sum_{i>j} \frac{(s_i \cdot s_j) r_{ij}^2 - 3(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (4)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ — радиус-вектор, соединяющий i -й и j -й атомы, $\mu_0 / 4\pi = 10^{-7}$ Гн/м, μ — магнитный момент атома. Последнее слагаемое в (1) описывает зеемановское взаимодействие атомов цепочки с внешним магнитным полем $\mathbf{B}$:

$$H_{\text{int}} = -\mu \sum_i (s_i \cdot \mathbf{B}). \quad (5)$$

Далее будем считать, что вектор $\mathbf{B}$ направлен вдоль оси легкого намагничивания y .

Для бесконечно длинной цепочки из атомов Co на поверхности Pt(664) методом функционала плотности были найдены следующие параметры гамильтониана (1) [12]: $J = 61.8$ мэВ, $K = 1.31$ мэВ, $E = 0.34$ мэВ, $D = |\mathbf{D}| = 1.92$ мэВ, $\alpha = 131^\circ$ и $\mu = 2.39 \mu_B$. Полный магнитный момент μ складывается из спинового $2.20 \mu_B$ и орбитального $0.19 \mu_B$ магнитных моментов, что соответствует значениям $S = 1.1$ и $L = 0.19$ спинового и орбитального квантовых чисел. Соответствующий этим значениям фактор Ланде имеет величину $g = 1.85$. Расстояние a между атомами кобальта равно $2.82 \text{ \AA}$.

Поскольку для системы Co/Pt(664) выполняется неравенство $K > E$, магнитным моментам энергетически выгодно находиться в плоскости xy , в которой лежит и цепочка атомов. При отсутствии внешнего магнитного поля ($\mathbf{B} = 0$) перемагничивание атомной цепочки существенно зависит от ее длины [13, 14]. В коротких цепочках магнитные моменты поворачиваются одновременно, как схематически показано на рис. 1б. В более длинных цепочках перемагничивание происходит за счет формирования доменной стенки Нееля на одном из концов цепочки и последующего движения этой стенки к противоположному концу цепочки. Два возможных типа таких стенок показаны на рис. 1в и рис. 1г. Если смотреть на направление магнитных моментов, двигаясь вдоль цепочки слева направо, то магнитные моменты поворачиваются либо по часовой стрелке (рис. 1г), либо против часовой стрелки (рис. 1в). Далее мы будем называть их доменной и антидоменной стенкой соответственно. Взаимодействие Дзялошинского—Мория приводит к тому, что энергия формирования антидоменной стенки оказывается ниже, чем доменной [15]. Другим следствием взаимодействия Дзялошинского—Мория является отклонение магнитных

моментов от оси легкого намагничивания на концах цепочки [14, 16].

Для вычисления энергетических барьеров ΔE для перемагничивания атомной цепочки используется геодезический метод упругой ленты (the geodesic nudged elastic band (GNEB) method) [17, 18]. Метод GNEB позволяет с высокой точностью определить единичные векторы s_i для локальных минимумов и седловых точек эффективного гамильтониана (1). Энергетический барьер ΔE вычисляется как разность энергий в седловой точке и локальном минимуме. Тогда частоту перехода из одного локального минимума в другой можно вычислить в рамках теории переходного состояния (ТПС) [18, 19]:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (6)$$

где T — температура системы, k — постоянная Больцмана, ν_0 — частотный префактор. В гармоническом приближении ТПС частотный префактор вычисляется как [18, 20, 21, 22]:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left[\left(\sum_{i=1}^{2N-1} \frac{(a_{sp}^i)^2}{\xi_{SP}^i} \right) \frac{\prod_{i=1}^{2N} \xi_{\min}^i}{\prod_{i=1}^{2N-1} \xi_{SP}^i} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

где $\xi_{\min}^i$ и ξ_{SP}^i — упорядоченные по убыванию собственные значения матрицы Гессе гамильтониана (1), вычисленные в локальном минимуме и в седловой точке, соответственно. Коэффициенты a_{sp}^i вычисляются по формуле [18]:

$$a_{sp}^i = \frac{\gamma}{\mu} \xi_{SP}^i \left(e_{SP}^{2N} \cdot [S^{SP} \times e_{SP}^i] \right), \quad (8)$$

где e_{SP}^i — нормированные собственные векторы гессиана, соответствующие собственным значениям ξ_{SP}^i ($\xi_{SP}^{2N} < 0$); S^{SP} — $3N$ -мерный вектор, составленный из векторов s_i в седловой точке; $\gamma = g\mu_B/\hbar$ — гиромагнитное отношение. Найденные по формуле (6) частоты перемагничивания цепочки используются далее для вычисления кривых намагничивания.

Здесь важно отметить, что мы рассматриваем атомные цепочки конечной длины (от 5 до 100 атомов) при наличии двухосной магнитокристаллической анизотропии (3). Такая система не инвариантна ни относительно сдвигов, ни относительно вращений. Поэтому все собственные значения гессиана ($\xi_{\min}^i$ и ξ_{SP}^i) отличны от нуля.

Обсудим пределы применимости теории, описываемой гамильтонианом (1). При записи эффективного гамильтониана мы заменили операторы спина на единичные векторы s_i . Таким образом, квантовые эффекты, которые могут возникнуть в цепочке атомов, не учитываются.

Одним из таких эффектов является туннельный эффект при перемагничивании цепочки, который можно учесть в квазиклассическом приближении [23]. Численные оценки [24] показывают, что учет этого эффекта для атомных цепочек на поверхности металла имеет смысл лишь при температурах ниже 1 К.

С другой стороны, мы считаем, что атомная цепочка находится в ферромагнитном состоянии, т.е. ее температура ниже критической. Для оценки критической температуры был использован канонический метод Монте-Карло (алгоритм Метрополиса) [25, 26]. В отсутствие внешнего магнитного поля основное состояние цепочки из атомов Со является двукратно вырожденным, поэтому в качестве параметра порядка выберем средний модуль проекции намагниченности на ось легкого намагничивания $|M_y|$. Для макроскопической системы ($N \rightarrow \infty$) параметр порядка обращается в нуль при критической температуре, а величина $-d|M_y|/dT$ стремится к бесконечности [27]. Для атомной цепочки конечной длины $|M_y|$ не обращается в нуль ни при какой температуре, однако критическую температуру можно оценить по максимуму величины $-d|M_y|/dT$ [28]. На рис. 2 показаны зависимости величин $|M_y|$ и $-d|M_y|/dT$ от температуры. Моделирование методом Монте-Карло (МК) проведено в температурном интервале от 2.5 до 100 К с шагом 2.5 К. Для достижения статистической независимости точек моделирование при каждой температуре начинали со случайной ориентации магнитных моментов. Затем выполняли 10^7 МК-шагов для достижения термодинамического равновесия и еще $5 \cdot 10^9$ МК-шагов для вычисления среднего значения $|M_y|$. Погрешность среднего значения $|M_y|$ не превышает размера точек на рис. 2. Из рисунка видно, что критическую температуру цепочки из 100 атомов Со можно оценить как (40 ± 2.5) К. Отметим, что широко распространены и другие способы оценки критической температуры [26]: по максимуму теплоемкости, магнитной восприимчивости, или с использованием кумулянтов Биндера четвертого порядка. Все эти методы дают одинаковое значение критической температуры лишь в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$). Для системы, состоящей из конечного, тем более небольшого, числа атомов оценки критической температуры разными методами дают несколько разные результаты. Поэтому к приведенной выше оценке критической температуры следует относиться как к оценке по порядку величины.

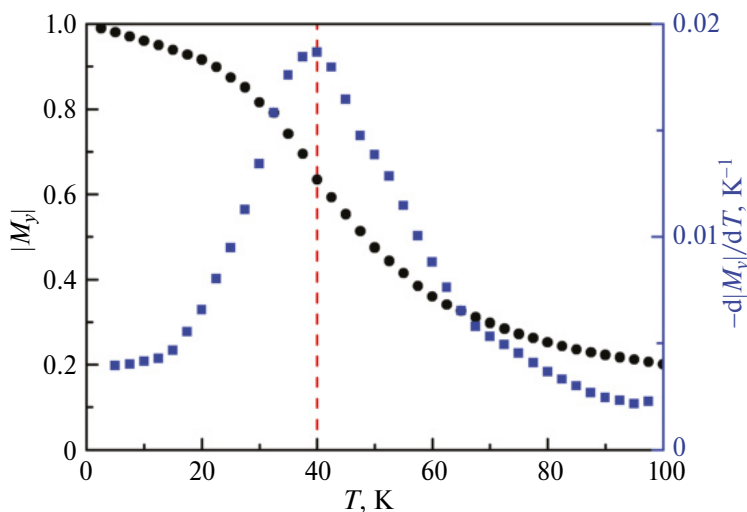


Рис. 2. Зависимость среднего модуля проекции намагниченности на ось легкого намагничивания $|M_y|$ и производной $-d|M_y|/dT$ от температуры T .

Таким образом, мы приходим к выводу, что рассматриваемая модель справедлива в диапазоне температур от 1 до нескольких десятков К.

Кроме того, в гамильтониане (1) мы пренебрегаем обменным взаимодействием между атомами, находящимися на расстоянии вторых ближайших соседей, а также возможным изменением параметров J , K , E , D , μ на концах цепочки [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае ненулевого магнитного поля, направленного вдоль оси легкого намагничивания ($B_y > 0$), основным состоянием цепочки является конфигурация, при которой большинство магнитных моментов сонаправлено с осью y (конфигурация min 1 на рис. 3). Далее будем говорить, что в этой конфигурации магнитные моменты направлены “вверх”, хотя это и не совсем верно для крайних атомов. Состояние, в котором большинство магнитных моментов направлено против оси y (конфигурация min 2 на рис. 3) является метастабильным состоянием при не слишком сильном внешнем поле. Для краткости будем говорить, что в этом состоянии магнитные моменты направлены “вниз”. Так же, как и в случае отсутствия внешнего магнитного поля [13, 14], взаимодействие Дзялошинского–Мория приводит к “подкручиванию” магнитных моментов на краях цепочки против часовой стрелки.

Расчеты методом GNEB показали, что так же, как и в случае нулевого магнитного поля, возможны два механизма перемангничивания

атомных цепочек Co. В коротких цепочках, ширина которых меньше ширины доменной стенки, все магнитные моменты переворачиваются одновременно, как схематически показано на рис. 16. Перемангничивание более длинных цепочек происходит посредством формирования доменной стенки Нееля. Рассмотрим этот процесс более подробно на примере цепочки из 50 атомов Co, находящейся во внешнем магнитном поле $B_y = 1$ Тл.

На рис. 3 показаны 9 из 15 последовательных изображений системы при перемангничивании за счет формирования антидоменной стенки. На первом изображении (min 1) система находится в основном состоянии. Затем на правом конце цепочки начинает формироваться антидоменная стенка (изображения А и В). Затем антидоменная стенка движется справа налево (изображения С и D), достигая седловой точки (SP 1) ближе к левому концу цепочки. Наконец, антидоменная стенка уничтожается на левом конце цепочки (изображения Е и F). В результате атомная цепочка переходит в метастабильное состояние (min 2), в котором магнитные моменты направлены “вниз”. Энергии этих конфигураций показаны на рис. 4а.

Другая возможность перемангничивания цепочки из 50 атомов Co состоит в формировании доменной стенки на левом краю цепочки и ее движения слева направо. Поскольку этот процесс вполне аналогичен изображенному на рис. 3, то на рис. 4б приведем лишь магнитную конфигурацию в седловой точке SP 2. Из рис. 4а видно, что формирование доменной стенки яв-

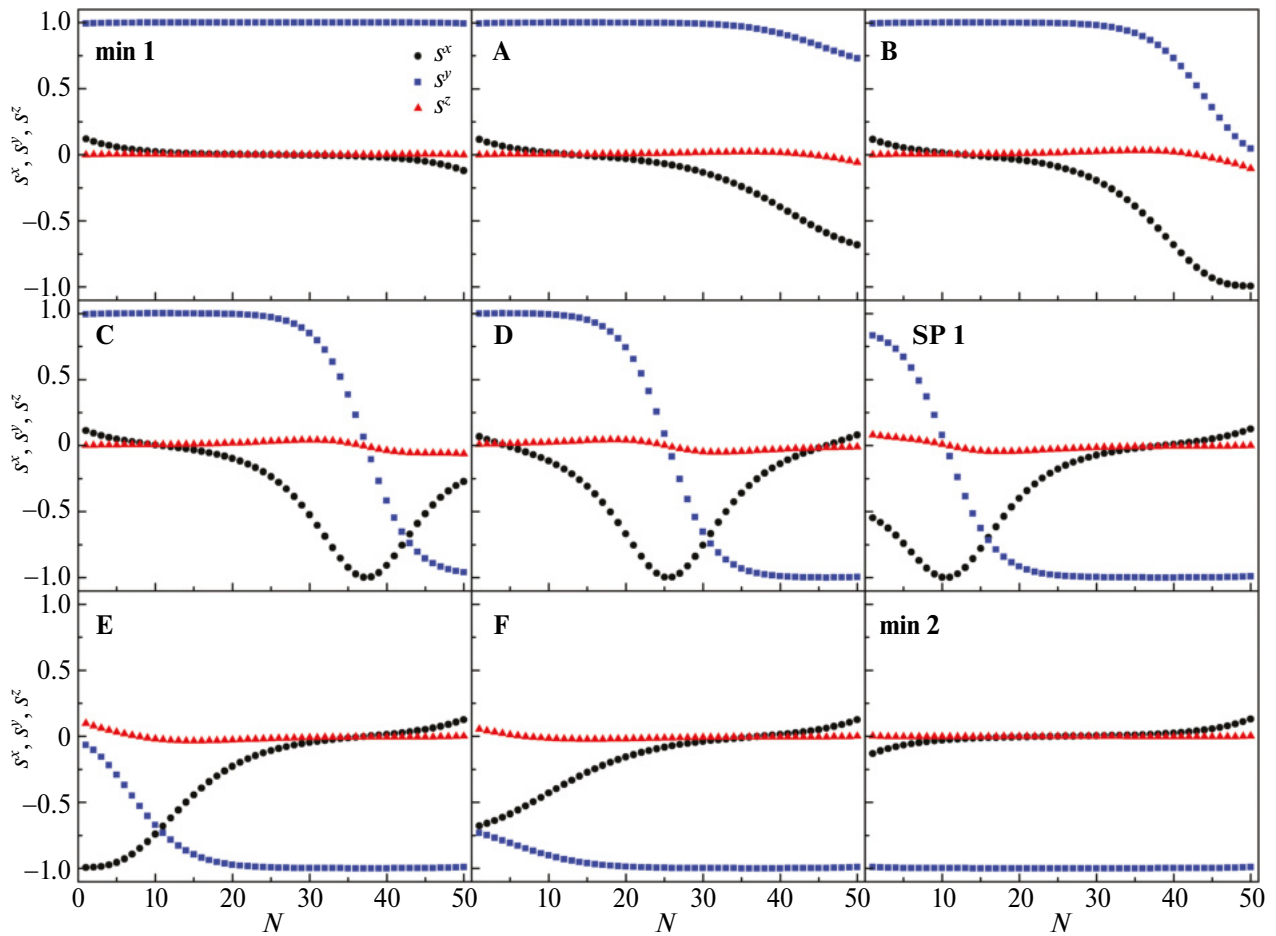


Рис. 3. Последовательные изображения магнитного состояния цепочки из 50 атомов Co при ее перемагничивании во внешнем магнитном поле $B_y = 1$ Тл посредством формирования антидоменной стенки. Начальное состояние, седловая точка и конечное состояние обозначены как min 1, SP 1 и min 2 соответственно. Промежуточные изображения (A, B, C, D, E, F) показаны для наглядности. Обозначения соответствуют энергетической диаграмме на рис. 4а.

ляется энергетически менее выгодным, чем формирование антидоменной стенки. По результатам вычислений методом GNEB легко определить энергетические барьеры для перемагничивания атомной цепочки. Далее мы будем использовать следующие обозначения:

$$\Delta E_1^I = E_{SP1} - E_{min1}, \quad (9)$$

$$\Delta E_2^I = E_{SP1} - E_{min2}, \quad (10)$$

$$\Delta E_1^{II} = E_{SP2} - E_{min1}, \quad (11)$$

$$\Delta E_2^{II} = E_{SP2} - E_{min2}, \quad (12)$$

где ΔE_1^I и ΔE_1^{II} — энергетические барьеры для перехода из состояния “вверх” в состояние “вниз” посредством формирования антидоменной и доменной стенок, соответственно, а ΔE_2^I и ΔE_2^{II} — энергетические барьеры обратных переходов. Соответствующие этим барьерам частотные префакторы будем обозначать как v_{01}^I , v_{02}^I , v_{01}^{II} и v_{02}^{II} .

Зависимости энергетических барьеров и частотных префакторов от длины цепочки N для внешнего магнитного поля $B_y = 1$ Тл показаны на рис. 5. Отметим, что механизм перемагничивания атомной цепочки посредством образования доменной стенки возможен только при условии $N \geq 24$. При меньших N конфигурация SP 2 перестает быть седловой точкой. В результате, зависимости $\Delta E_1^{II}(N)$, $\Delta E_2^{II}(N)$, $v_{01}^{II}(N)$ и $v_{02}^{II}(N)$ имеют разрыв при $N = 24$. Другой интересной особенностью зависимостей частотного префактора от длины цепочки является локальный максимум при $N = 17$. Этот локальный максимум связан с изменением механизма перемагничивания цепочки от одновременного переворота магнитных моментов к образованию антидоменной стенки. Тот факт, что изменение механизма перемагничивания при $N = 17$ и $N = 24$ сопровождается возрастанием частотного префактора, легко понять непосредственно из формулы (7). Действительно, изменение меха-

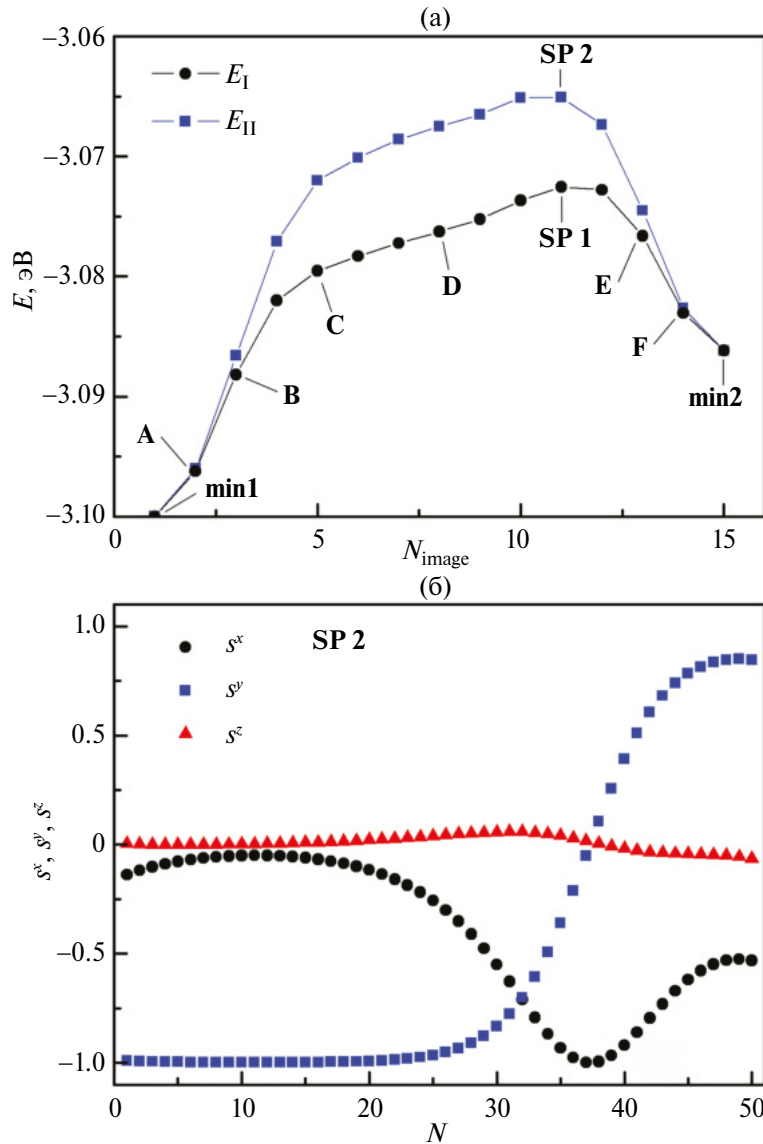


Рис. 4. (а) Энергетическая диаграмма для двух способов перемагничивания цепочки из 50 атомов Co во внешнем поле $B_y = 1$ Тл. E^I (E^{II}) — энергия цепочки в процессе перемагничивания посредством формирования антидоменной (доменной) стенки. (б) Магнитная конфигурация атомной цепочки из 50 атомов Co в седловой точке SP 2 (доменная стенка).

низма перемагничивания связано с перестройкой ландшафта энергетической поверхности вблизи седловой точки, которая сопровождается уменьшением собственных значений гессиана ξ_{SP}^i , стоящих в знаменателе формулы (7).

Отметим также, что везде, за исключением окрестности этих двух особых точек, энергетические барьеры и частотные префакторы согласуются с хорошо известным эмпирическим правилом Мейера–Недделя [30, 31]: более высоким энергетическим барьерам соответствуют более высокие частотные префакторы.

Зная энергетические барьеры и частотные префакторы для перемагничивания цепочки,

можно вычислить частоты перемагничивания для перехода из основного состояния в возбужденное [13]

$$v_{\downarrow \rightarrow \uparrow} = v_{01}^I \exp\left(-\frac{\Delta E_1^I}{kT}\right) + v_{01}^{II} \exp\left(-\frac{\Delta E_1^{II}}{kT}\right) \quad (13)$$

и обратно

$$v_{\downarrow \rightarrow \uparrow} = v_{02}^I \exp\left(-\frac{\Delta E_2^I}{kT}\right) + v_{02}^{II} \exp\left(-\frac{\Delta E_2^{II}}{kT}\right), \quad (14)$$

где T — температура системы, k — постоянная Больцмана. В табл. 1 в качестве примера приве-

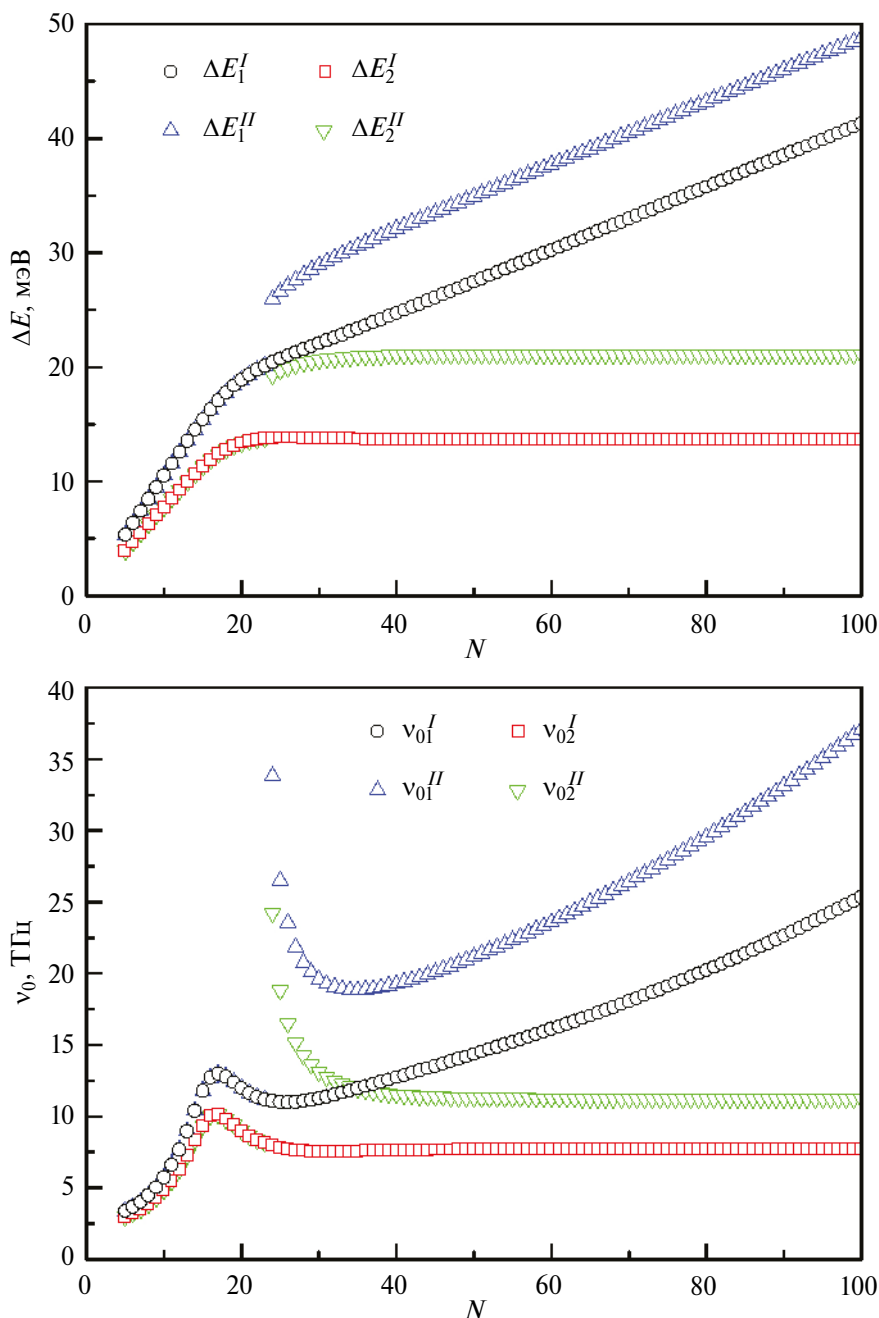


Рис. 5. Зависимости энергетических барьеров ΔE и частотных префакторов ν_0 для перемагничивания цепочки из атомов Co от длины цепочки N . Внешнее магнитное поле $B_y = 1$ Тл.

дены частоты перемагничивания для цепочки из 100 атомов Co, вычисленные по формуле (14) при температуре 5 К. Видно, что частоты перемагничивания изменяются в широком диапазоне значений при изменении величины внешнего магнитного поля.

Далее мы будем пренебрегать небольшими отклонениями магнитных моментов крайних атомов от оси легкого намагничивания y . Если измерять намагниченность атомной цепочки

в безразмерных единицах $M \equiv M_y \in [-1, 1]$, то она может быть найдена численно из уравнения [32, 33]:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \mathfrak{A}(t)M(t) + \mathfrak{B}(t) \quad (15)$$

с начальным условием $M(0) = 1$, где $\mathfrak{A} = -\nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow} - \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}$, $\mathfrak{B} = \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow} - \nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow}$.

Рассмотрим линейный режим перемагничивания: магнитное поле B_y сначала убывает от

Таблица 1. Частоты перемагничивания для цепочки из 100 атомов Со

B_y , Тл	ΔE_1^I , мэВ	ΔE_2^I , мэВ	ΔE_1^{II} , мэВ	ΔE_2^{II} , мэВ	ν_{01}^I , ТГц	ν_{02}^I , ТГц	ν_{01}^{II} , ТГц	ν_{02}^{II} , ТГц	$\nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}$, Гц
0	16.9	16.9	25.8	25.8	8.3	8.3	11.6	11.6	$8.2 \cdot 10^{-5}$
1	41.3	13.6	48.7	21.1	25.4	7.7	37.1	11.2	$1.4 \cdot 10^{-1}$
2	66.5	11.2	73.2	17.9	77.3	7.1	116.7	10.7	$4.0 \cdot 10^1$
3	92.0	9.1	98.2	15.3	236.1	6.4	365.8	10.0	$4.6 \cdot 10^3$
4	117.9	7.3	123.6	13.0	724.0	5.8	1147.2	9.2	$2.7 \cdot 10^5$
5	144.0	5.7	149.2	10.9	2237.2	5.2	3625.7	8.4	$9.5 \cdot 10^6$

$B_0 = 5$ Тл до $-B_0$ со скоростью $dB_y/dt = -\gamma$, а затем возвращается к первоначальному значению с той же скоростью. Следуя работе [34], выберем $\gamma = 130$ Тл/с. Сравнивая γ с частотами перемагничивания $\nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}$, приведенными в табл. 1, легко понять, что коэрцитивная сила цепочки из 100 атомов Со при температуре 5 К должна иметь значение между 2 и 3 Тл.

На рис. 6а показаны кривые намагничивания цепочек из 15 и 100 атомов Со при температуре 5 К, полученные в результате численного решения уравнения (15). Коэрцитивная сила цепочки из 100 атомов равна 2.49 Тл, что согласуется с качественным выводом, сделанным на основе анализа данных табл. 1. Коэрцитивная сила цепочки из 15 атомов почти в два раза меньше, она равна 1.38 Тл. На рис. 6б и 6в показаны зависимости остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы B_c цепочки от ее длины при температурах 5, 6 и 7 К.

Видно, что величины M_r и B_c выходят на константу при больших N , при этом $1 - M_r \sim N^{-1}$. Зависимость коэрцитивной B_c силы цепочки из 100 атомов Со от температуры представлена на рис. 6г. Видно, что величина B_c экспоненциально падает с увеличением температуры, что согласуется с формулой (14).

Наконец подчеркнем, что величина $\gamma = 130$ Тл/с на несколько порядков выше, чем по сравнению со скоростью изменения магнитного поля, достижимой в эксперименте [35]. Это было сделано намеренно для того, чтобы упростить численное решение уравнения (15). Однако, пользуясь полученными выше результатами, несложно пересчитать коэрцитивную силу B_c цепочек Со при меньших значениях параметра γ . Действительно, коэрцитивную силу можно оценить из равенства $\gamma \approx \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}$, при этом при низких температурах в выражении (14) можно пренебречь вторым слагаемым. В первом слагаемом можно пренебречь зависимостью префактора ν_{02}^I от магнитного поля и взять его равным 8.3 ТГц (табл. 1). Зависимость ба-

рьера ΔE_2^I аппроксимировать линейной функцией $\Delta E_2^I(B) \approx -aB + b$, где $a = 2.4$ мэВ/Тл и $b = 16.9$ мэВ. Тогда коэрцитивную силу цепочки из 100 атомов Со при температуре 100 К можно оценить как

$$B_c \approx \frac{b}{a} + \frac{kT}{a} \ln \left(\frac{\gamma}{8.3 \cdot 10^{12}} \right). \quad (16)$$

При $\gamma = 130$ Тл/с формула (16) дает оценку $B_c \approx 2.51$ Тл, которая отлично согласуется с точным результатом (2.49 Тл). При значении $\gamma = 0.04$ Тл/с, достижимом в эксперименте [35], с помощью (16) получим $B_c \approx 1.06$ Тл, т.е. величину, меньшую примерно в два с половиной раза. При желании легко отказаться от упрощений, сделанных при выводе оценочной формулы (16). В любом случае пересчет величины коэрцитивной силы при изменении параметра γ не составляет большого труда вследствие логарифмически слабой зависимости B_c от γ .

Сравним полученные нами теоретические результаты с экспериментальными. В работе [7] обнаружено, что коэрцитивная сила B_c цепочки из 80 атомов Со на поверхности Pt(997) составляет примерно 0.5 Тл при температуре 10 К, а температура блокировки цепочки равна $T_B = 15 \pm 5$ К. К сожалению, в работе [7] не приведена скорость перемагничивания γ . Будем считать ее равной 0.04 Тл/с, как в работе [35]. Простейшая оценка по порядку величины, как уже упоминалось выше, может быть получена из равенства $\gamma \approx \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}$. Используя полученные нами значения энергетических барьеров и префакторов при $B = 0$ Тл, получим оценку температуры блокировки $T_B \approx 6$ К. Аналогично получим, что коэрцитивная сила $B_c = 0.5$ Тл в рамках нашей модели достигается при температуре 5.5 К. Видно, что наши теоретические оценки температуры отличаются от экспериментальных примерно в два раза. Основная причина этого заключается в следующем. Как следует из эксперимента, энергия активации для перемагничивания цепочки составляет пример-

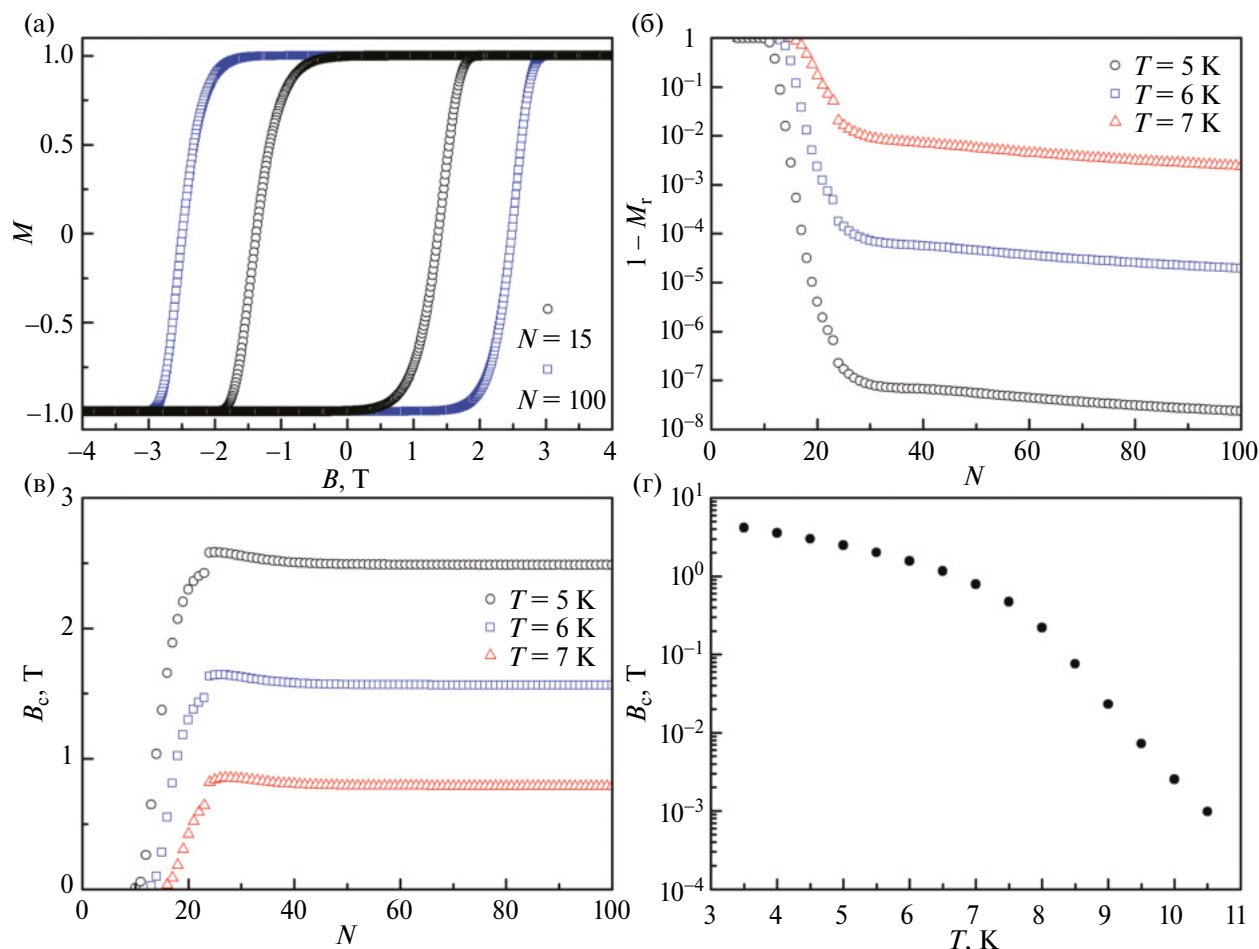


Рис. 6. (а) Кривые намагничивания цепочек из 15 и 100 атомов Со при температуре 5 К. (б) Зависимость величины $(1 - M_r)$ от длины N цепочки при температуре 5, 6 и 7 К, где M_r — остаточная намагниченность цепочки. (в) Зависимость коэрцитивной силы B_c от длины N цепочки при тех же температурах. (г) Зависимость коэрцитивной силы B_c цепочки из 100 атомов Со от температуры. Во всех случаях скорость изменения магнитного поля равна 130 Тл/с.

но 31 мэВ [7], что как раз вдвое превышает величину энергетического барьера $\Delta E^I = 16.9$ мэВ в отсутствие магнитного поля. В свою очередь, величина ΔE^I близка к энергии формирования антидоменной стенки в бесконечно длинной цепочке атомов [14]:

$$E_{\text{ACDW}} = \sqrt{8J(K - E)} - \pi D \sin \alpha = 17.35 \text{ мэВ}. \quad (17)$$

Поскольку основной вклад в формулу (17) дает первое слагаемое, то можно предположить, что разница между теоретическими и экспериментальными результатами связана с некоторой недооценкой параметров J и K в работе [12]. Подчеркнем также, что в работе [12] были выполнены расчеты для поверхности Pt(664), а не Pt(997), как в эксперименте [7], что могло сказаться на величине вычисленных параметров.

Наконец, отметим, что при вычислении энергетических барьеров и частотных префакторов без учета дипольного взаимодействия (4) получа-

ются величины на 2–3% большие, чем представленные в статье. Таким образом, можно заключить, что дипольное взаимодействие не играет существенной роли при перемагничивании атомных цепочек Со на поверхности платины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы различные механизмы перемагничивания цепочек Со конечной длины на поверхности Pt(664). Установлено, что при длине цепочки менее 17 атомов перемагничивание происходит за счет одновременного переворота всех магнитных моментов. При длине цепочки от 17 до 23 атомов перемагничивание происходит посредством формирования антидоменной стенки неелевского типа. При большей длине цепочки ее перемагничивание также может осуществляться за счет формирования доменной стенки.

Методом GNEB вычислены энергетические барьеры для перемагничивания атомных цепочек длиной от 5 до 100 атомов. В рамках гармонического приближения теории переходного состояния вычислены частотные префакторы. Обнаружена немонотонная и достаточно сильная зависимость частотных префакторов как от длины цепочки, так и от величины внешнего магнитного поля. Используя совокупность данных, полученных методами GNEB и ТПС, построены кривые намагничивания цепочек из атомов Со, найдены значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы цепочек. Проанализированы зависимости коэрцитивной силы от длины цепочки, температуры и скорости изменения магнитного поля.

Сравнение полученных результатов с экспериментом [7] показывает наличие скорее качественного, чем количественного согласия. Отсутствие строгого количественного согласия с экспериментом обусловлено как сделанными в нашей модели приближениями, так и возможными неточностями при вычислении параметров модели в рамках теории функционала плотности [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20034, <https://rscf.ru/project/21-72-20034/>, ФГБОУ ВО “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, г. Москва). Е.С. Сапронова является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi D.J., Lorente N., Wiebe J., von Bergmann K., Otte A.F., Heinrich A.J. Colloquium: Atomic spin chains on surfaces // *Rev. Mod. Phys.* 2019. V. 91. P. 041001.
2. Сыромятников А.Г., Колесников С.В., Салеецкий А.М., Клавсюк А.Л. Формирование и свойства металлических атомных цепочек и проводов // *УФН*. 2021. Т. 191. С. 705–737.
3. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. P. 323.
4. Bose S. Quantum Communication through an Unmodulated Spin Chain // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 207901.
5. Verma H., Chotorlishvili L., Berakdar J., Mishra S.K. Qubit(s) transfer in helical spin chains // *Eur. Phys. Lett.* 2017. V. 119. P. 30001.
6. Gambardella P., Rusponi S., Veronese M., Dhesi S.S., Grazioli C., Dallmeyer A., Cabria I., Zeller R., Dedrichs P.H., Kern K., Carbone C., Brune H. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles // *Science*. 2003. V. 300. P. 1130–1133.
7. Gambardella P., Dallmeyer A., Maiti K., Malagoli M.C., Eberhardt W., Kern K., Carbone C. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains // *Nature*. 2002. V. 416. P. 301–304.
8. Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics // *J. Phys. Chem. Solids*. 1958. V. 4. P. 241–255.
9. Moriya T. New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction // *Phys. Rev. Lett.* 1960. V. 4. P. 228.
10. Mokrousov Yu., Thiess A., Heinze S. Structurally driven magnetic state transition of biatomic Fe chains on Ir(001) // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 195420.
11. Paterson G.W., Tereshchenko A.A., Nakayama S., Kousaka Y., Kishine J., McVitie S., Ovchinnikov A.S., Proskurin I., Togawa Y. Tensile deformations of the magnetic chiral soliton lattice probed by Lorentz transmission electron microscopy // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 184424.
12. Schwefflinghaus B., Zimmermann B., Heide M., Bihlmayer G., Blügel S. Role of Dzyaloshinskii–Moriya interaction for magnetism in transition-metal chains at Pt step edges // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 94. P. 024403.
13. Kolesnikov S.V., Sapronova E.S. Influence of Dzyaloshinskii–Moriya and Dipole–Dipole Interactions on Spontaneous Magnetization Reversal Time of Finite-Length Co Chains on Pt(664) Surfaces // *IEEE Magn. Lett.* 2022. V. 13. P. 2505905.
14. Kolesnikov S.V., Sapronova E.S., Kolesnikova I.N. An influence of the Dzyaloshinskii–Moriya interaction on the magnetization reversal process of the finite-size Co chains on Pt(664) surface // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 579. P. 170869.
15. Heide M., Bihlmayer G., Blügel S. Dzyaloshinskii–Moriya interaction accounting for the orientation of magnetic domains in ultrathin films: Fe/W(110) // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. P. 140403.
16. Rohart S., Thiaville A. Skyrmion confinement in ultrathin film nanostructures in the presence of dzyaloshinskii-moriya interaction // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 184422.
17. Bessarab P.F., Uzdin V.M., Jonsson H. Method for finding mechanism and activation energy of magnetic transitions, applied to skyrmion and antivortex annihilation // *Comput. Phys. Commun.* 2015. V. 196. P. 335.
18. Лобанов И.С., Поткина М.Н., Уздин В.М. Устойчивость и времена жизни магнитных состояний нано- и микроструктур (миниобзор) // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 113. С. 833.
19. Hanggi P., Talkner P., Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // *Rev. Mod. Phys.* 1990. V. 62. P. 251.
20. Bessarab P.F., Uzdin V.M., Jonsson H. Potential energy surface and rates of spin transitions // *Z. Phys. Chem.* 2013. V. 227. P. 1543.

21. Bessarab P.F., Uzdin V.M., Jonsson H. Harmonic transition-state theory of thermal spin transitions // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. P. 184409.
22. Bessarab P.F., Uzdin V.M., Jonsson H. Size and shape dependence of thermal spin transitions in nanoislands // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 020604.
23. Chudnovsky E.M., Gunther L. Quantum Tunneling of Magnetization in Small Ferromagnetic Particles // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 661.
24. Wernsdorfer W., Cl'érac R., Coulon C., Lecren L., Miyasaka H. Quantum Nucleation in a Single-Chain Magnet // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 237203.
25. Френкель Д., Смит Б. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем. М.: Научный мир, 2013. 578 с.
26. Камилев И.К., Муртазаев А.К., Алиев Х.К. Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте-Карло // *УФН*. 1999. Т. 169. С. 773.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 656 с.
28. Tsysar K.M., Kolesnikov S.V., Saletsky A.M. Magnetization dynamics of mixed Co–Au chains on Cu(110) substrate: Combined ab initio and kinetic Monte Carlo study // *Chin. Phys. B*. 2015. V. 24. P. 097302.
29. Колесников С.В., Колесникова И.Н. Оценка времени перемагничивания антиферромагнитных цепочек в рамках модели Гейзенберга // *ЖЭТФ*. 2017. Т. 152. С. 759–766.
30. Boisvert G., Lewis L.J., Yelon A. Many-body nature of the Meyer-Neldel compensation law for diffusion // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 469.
31. Meyer W., Neldel H. Relation between the energy constant and the quantity constant in the conductivity-temperature formula of oxide semiconductors // *Z. Tech. Phys.* 1937. V. 12. P. 588.
32. Колесников С.В. Исследование магнитных свойств атомных цепочек конечной длины при низких температурах // *Письма в ЖЭТФ*. 2016. Т. 103. С. 668–672.
33. Kolesnikov S.V., Kolesnikova I.N. Magnetic properties of the finite-length biatomic chains in the framework of the single domain-wall approximation // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 100. P. 224424.
34. Li Y., Liu B.-G. Long-range ferromagnetism in one-dimensional monoatomic spin chains // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 174418.
35. Shen J., Skomski R., Klaua M., Jenniches H., Sundar Manoharan S., Kirschner J. Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111) // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 2340.

REMAGNETIZATION OF FINITE-LENGTH FERROMAGNETIC COBALT ATOMIC CHAINS

S. V. Kolesnikov^{1,*}, E. S. Sapronova¹, and A. M. Saletsky¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899 Russia*

*e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

The remagnetization mechanisms of finite-length ferromagnetic cobalt atomic chains at the Pt(664) surface have been investigated. It has been found that the remagnetization of short chains occurs due to the simultaneous flipping of all magnetic moments. At longer chain lengths, remagnetization occurs through the formation of a Neel-type anti-clockwise domain wall. The remagnetization of long chains can be achieved through both the formation of anti-clockwise and clockwise domain walls. The energy barriers for remagnetization of atomic chains with lengths ranging from 5 to 100 atoms have been calculated using the geodesic nudged elastic band method. In the framework of the harmonic approximation of the transition state theory, frequency prefactors have been calculated. A non-monotonic and sufficiently strong dependence of the frequency prefactors on both the chain length and an external magnetic field has been identified. The magnetization curves of Co atomic chains have been constructed, and the residual magnetization values and coercive force of the chains have been determined. The dependences of the coercive force on the chain length, temperature, and remagnetization rate of the magnetic field have been analyzed.

Keywords: atomic chains, ferromagnets, Heisenberg model

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

© 2024 г. А. Б. Бабаев^а,*, А. К. Муртазаев^а

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
ул Ярагского, 94, Махачкала, 367030 Россия

*e-mail: b_albert78@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 17.03.2024 г.

Методом Монте-Карло проведено компьютерное моделирование четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке. Рассмотрены системы с линейными размерами $L \times L = N$, $L = 10–160$. С применением метода кумулянтов Биндера четвертого порядка и метода гистограммного анализа данных исследованы фазовые переходы в рассматриваемой модели Поттса. Показано, что в четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке наблюдается фазовый переход II рода.

Ключевые слова: модель Поттса, фазовые переходы, метод Монте-Карло, кумулянты Биндера, треугольная решетка

DOI: 10.31857/S0015323024070027, **EDN:** JSCIEV

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение в теоретическом исследовании фазовых переходов (ФП) имеет изучение точно решаемых моделей, которые обладают нетривиальным поведением, претерпевая фазовый переход I или II рода, и в то же время позволяют рассчитать точную статистическую сумму. Такие модели обычно редко дают возможность непосредственного сравнения с экспериментом, но очень полезны для понимания физики фазового перехода [1]. К настоящему времени имеются несколько точно решаемых моделей, среди которых двумерная модель Изинга на квадратной решетке [2]. Модель Поттса при $q=2$ изоморфна модели Изинга, для которой точное аналитическое решение также было получено на треугольной и гексагональной решетках в работе [3] и на решетке КагOME [4]. В то же время при попытках рассчитать критические параметры для моделей Поттса с числом состояний спина $q>2$ на различных решетках аналитические методы сталкиваются с непреодолимыми трудностями. Это привело к разработке гипотез, позволяющих оценить с некоторой степенью точности значения критических точек [5, 6].

Для моделей Поттса при $q>2$ на различных 2D- и 3D-решетках не имеется ни одного точно-

го решения до сегодняшнего дня. Изучение магнитных и тепловых свойств этих моделей имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Это связано с тем, что многие объекты и явления, наблюдаемые в физике конденсированных сред, в частности адсорбция инертных газов на адсорбентах типа графита, могут описываться моделями решеточного газа Поттса [6, 7].

В случае адсорбции криптона на графите, центры адсорбции образуют треугольную решетку на базисной грани кристалла графита (см. рис. 1а). При этом атомы криптона взаимодействуют попарно, и потенциал взаимодействия положителен для ближайших соседей и отрицателен для остальных. Такие свойства потенциала приводят к исключению ближайших соседей. Таким образом элементарный треугольник, состоящий из трех узлов криптонового решеточного газа, можно рассматривать как единое целое. Этот треугольник может находиться в одном из четырех состояний: он может не содержать ни одного атома криптона или содержать один атом в положении a , b , c (см. рис. 1б). Узлы решеточного газа Поттса также образуют треугольную решетку. Фазовые переходы в таких адсорбированных структурах описываются классом универсальности четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке [1].

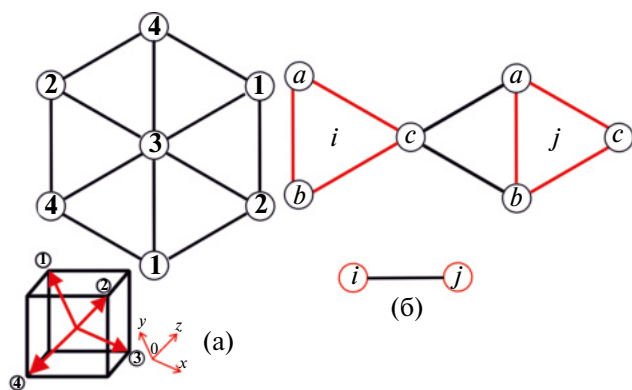


Рис. 1. Четырехкомпонентная модель Поттса на треугольной решетке (а); описание адсорбции на основе модели Поттса (б).

Кроме того, следует отметить, что значение $q=4$ для модели Поттса является граничным, выше которого наблюдается ФП I рода, ниже — ФП II рода. Поэтому изучение особенностей фазовых переходов и термодинамических свойств четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в зависимости от линейных размеров исследуемых систем имеет отдельный практический интерес.

ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ПОТТСА НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

Приведем здесь формулировку четырехкомпонентной стандартной модели Поттса на треугольной решетке, используемой для описания различных объектов и явлений в физике конденсированных сред. При построении такой модели необходимо иметь в виду следующие особенности:

1. В узлах треугольной решетки расположены спины S_i , которые могут ориентироваться в 4-х симметричных направлениях гипертетраэдра в пространстве размерности $q-1$, так что углы между любыми двумя направлениями спинов равны (рис. 1а).

2. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях (безразлично, в каких именно) и равна J , если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях (опять же, все равно, в каких именно).

С учетом этих особенностей микроскопический гамильтониан такой системы может быть, представлен в виде [12]:

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} \delta(S_i, S_j); \quad S_i = P_1, P_2, P_3, P_4, \quad (1)$$

где J — параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших соседей (в дальней-

шем считаем $|J|/k_B=1$ и работаем с безразмерной температурой), P_i — обозначение состояния спина с номером i , суммирование в выражении (1) производится по ближайшим соседям:

$$\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Алгоритм Вольфа один из наиболее эффективных кластерных алгоритмов метода Монте-Карло на сегодняшний день [8]. Методика ее реализации подробно рассмотрена в работах [9–11]. Основная суть алгоритма заключается в следующем:

1. Два случайных числа задают координаты i, j спина S_i и в дальнейшем рассматривается началом роста кластера, к которому присоединяются ближайшие соседние спины с вероятностью

$$P = 1 - \exp(-K), \quad (2)$$

где $K=J/k_B T$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, если оба спина находятся в одинаковых состояниях при $J>0$. Рост кластера продолжается до тех пор, пока список непроверенных спинов исчерпывается.

2. Переворот кластера в случае модели Поттса означает присвоение всем спинам, вошедшим в кластер, новое значение спина S'_i , с равной вероятностью среди всех его состояний q , которое отлично от старого значения S_i .

По вышеописанному алгоритму Вольфа [8] реализовали марковский процесс для систем с периодическими граничными условиями (ПГУ). Расчеты проведены для систем с линейными размерами $L=10-160$, и числом спинов $N=L \times L$, где L измеряется в единицах межатомной длины. Изначально конфигурации задавали таким образом, чтобы все спины находились в одном состоянии. Для вывода системы в равновесное состояние вычисляли время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L . Этот неравновесный участок отбрасывали. Затем усреднение проводили по участку марковской цепи длиной $\tau = 450\tau_0$, где $\tau_0 = 2.1 \times 10^4$ МК шагов/спин.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для наблюдения за температурным ходом поведения энергии E использовано выражение:

$$E = \frac{\langle H \rangle}{N}, \quad (3)$$

угловые скобки означают термодинамическое усреднение. Температурные зависимости энер-

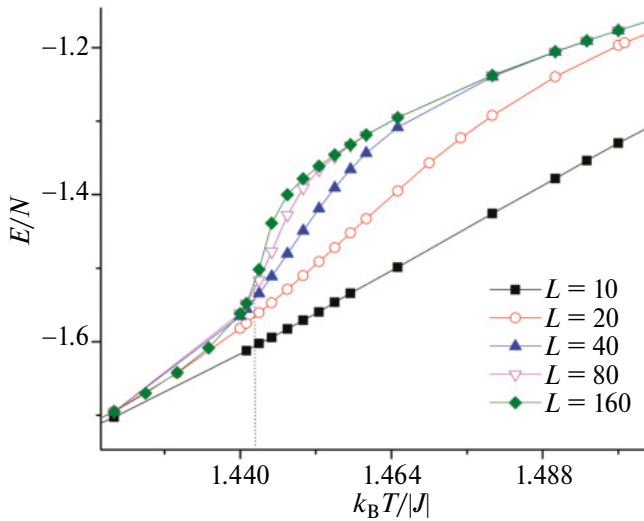


Рис. 2. Зависимость удельной энергии E от температуры для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

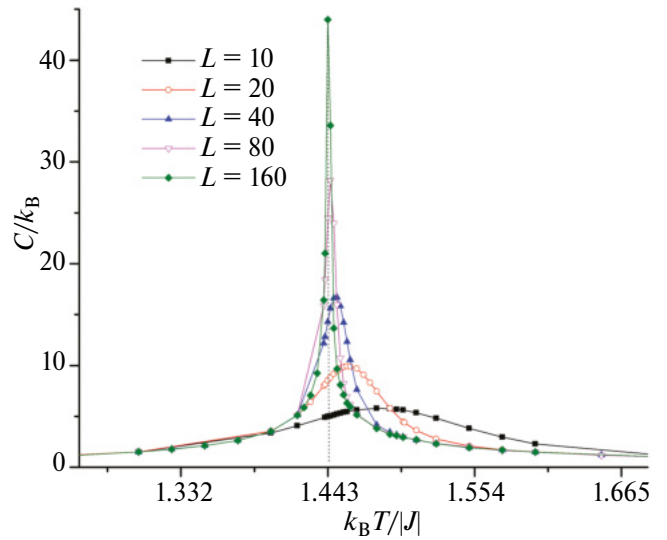


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости C от температуры для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

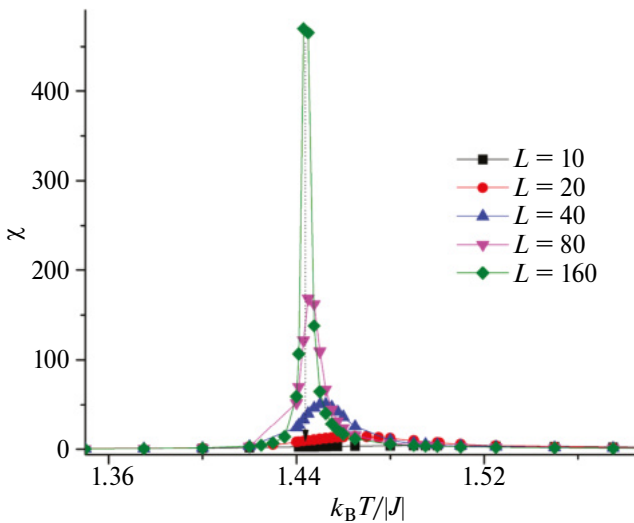


Рис. 4. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ от температуры для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

гии E на один узел приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, температурная зависимость энергии E для четырехкомпонентной модели Поттса при $L=160$ демонстрирует слабо выраженный скачок энергии. Это обусловлено тем, что для модели Поттса число состояний спина $q=4$ является граничным, и для конечных L может наблюдаться фазовый переход II рода, близкий к фазовому переходу I рода. Для полного выяснения особенностей рода фазового перехода в решеточных моделях Поттса следует комплексно исследовать температурные зависимости всех термодинамических параметров.

В рассматриваемой работе численно исследованы теплоемкость и магнитная восприимчивость с применением следующих флуктуационных соотношений [12]:

$$C = (NK^2) [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2], \quad (4)$$

$$\chi = (NK) [\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2], \quad (5)$$

где $K=J/k_B T$, $N_{\max} = \max\{N_1, N_2, N_3, N_4\}$, N_i — число спинов в состоянии s , $N=L^2$ — число магнитных узлов, угловые скобки означают термодинамическое усреднение, нормированное на N^2 , $m = (q(N_{\max}/N) - 1)/(q-1)$ — спонтанная намагниченность рассматриваемой системы с линейным размером L . В частности, с увеличением линейного размера системы L максимум теплоемкости и магнитной восприимчивости достаточно хорошо приближается к критическому значению и для температурных зависимостей рассматриваемых параметров наблюдаются ярко выраженные максимумы (см. рис. 3 и рис. 4).

Температурная зависимость спонтанной намагниченности m приведена на рис. 5. Как видно из рисунка, для всех рассмотренных систем наблюдается поведение, характерное для ФП II рода.

Исследование температурных зависимостей кумулянтов Биндера четвертого порядка $U_L(T)$ [13]:

$$U_L(T) = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle_L}{3 \langle m^2 \rangle_L^2}, \quad (6)$$

выявило ярко выраженную точку пересечения для решеток разных размеров L (см. рис. 6).

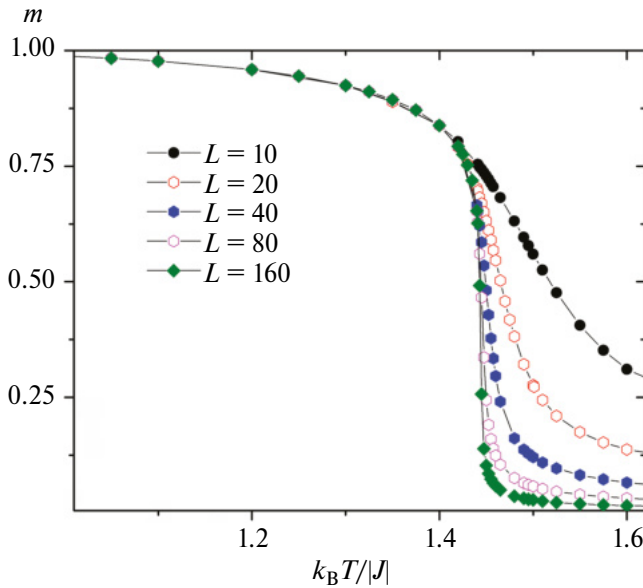


Рис. 5. Зависимость спонтанной намагниченности m от температуры для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

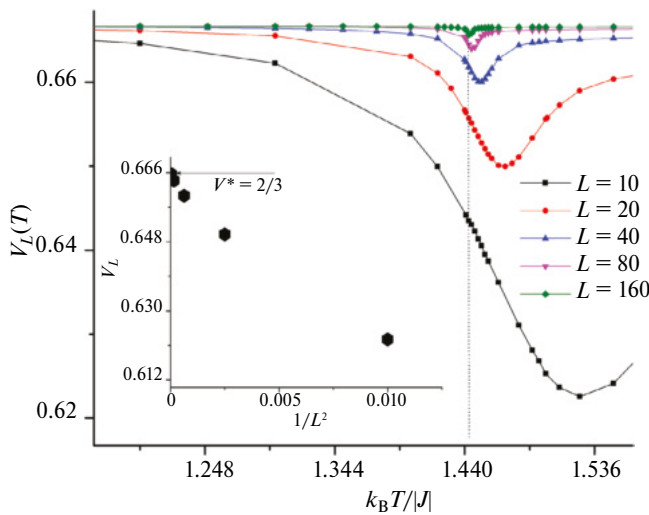


Рис. 7. Зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T)$ от температуры для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

Как видно из рисунка, эта точка соответствует критической температуре $T_c = 1.442(2)$.

Вычисленное значение T_c находится в хорошем соответствии со значением $T_c = 1/\ln 2$, которое получено из аналитического выражения [6]:

$$v^3 + 3v^2 = 4, \quad (7)$$

где $v = e^{J/k_B T} - 1$. Кроме того, значения кумулянтов Биндера, рассчитанные по энергии E :

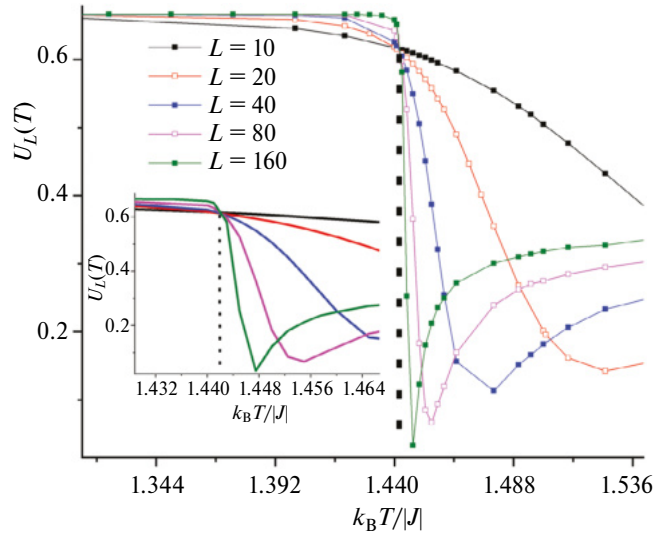


Рис. 6. Зависимость кумулянтов Биндера $U_L(T)$ от температуры для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

$$V_L(T) = 1 - \frac{\langle E^4(T; L) \rangle_L}{3 \langle E^2(T; L) \rangle_L^2}, \quad (8)$$

для разных размеров решетки в зависимости от температуры T приведены на рис. 7. Как видно из вставки к рис. 7, значения $V_L(T)$ при $T = T_c$ и $L \rightarrow \infty$ стремятся к тривиальному значению $V^* = 2/3$:

$$V(T) = V^* + bL^{-2}, \quad (9)$$

что свойственно для фазового перехода II рода (см. рис. 7).

Аналогичную картину наблюдали для четырехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке в работах [15, 16]. Гистограммный анализ данных, проведенный для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке, также свидетельствует о наличии ФП II рода. Это продемонстрировано на рис. 8 для спиновой системы с $L=160$. В зависимости вероятности P от энергии E для всех трех различных значений температуры вблизи T_c наблюдается один хорошо выраженный максимум, что характерно для ФП II рода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численные данные нашей статьи, полученные моделированием четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке, показали, что в рассматриваемой модели наблюдается фазовый переход II рода.

С применением метода кумулянтов Биндера четвертого порядка определена критическая температура T_c . Показано, что полученное зна-

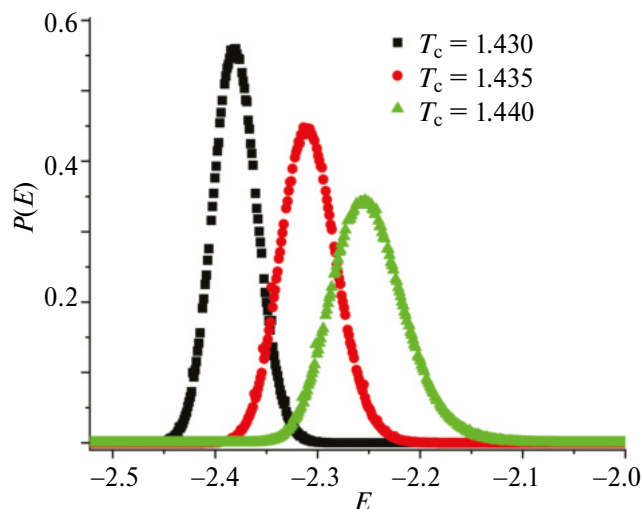


Рис. 8. Гистограмма распределения энергии для четырехкомпонентной модели Поттса на треугольной решетке.

чение критической температуры находится в хорошем соответствии с аналитическим значением, полученным Поттсом (см. [6]).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике / Пер. с англ. Е.П. Вольского, Л.И. Дайхина; Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1985. 486 с.
2. Onsager L. Crystal statistics. 1: A two-dimensional model with an order-disorder transitions // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117–149.
3. Houtappel R.M.F. Order-disorder in hexagonal lattices // Physica. 1950. V. 16. P. 425.
4. Kanô K., Naya S. Antiferromagnetism. The Kagome Ising Net // Prog. Theor. Phys. 1953. V. 10. P. 158.
5. Wu F.Y. The Potts model // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. № 1. P. 235–268.
6. Wu F.Y. Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics. London: World Scientific, 2009.
7. Ермилов А.Н. Аналитический метод исследования стохастической модели Поттса // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1989. Т. 20. № 6. С. 1479.
8. Wolff U. Collective Monte Carlo Updating for spin systems // Phys. Lett. 1989. V. 62. P. 361.
9. Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Атаева Г.Я., Бабаев М.А. Фазовые переходы в разбавленной модели Поттса с числом состояний спина $q=3$ на квадратной решетке // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 639.
10. Муртазаев А.К., Бабаев А.Б. Вычислительная физика и проблемы фазовых переходов. М.: Физматлит, 2023. 184 с.
11. Бабаев А.Б., Муртазаев А.К. Моделирование трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке методом Монте-Карло // ФММ. 2023. Т. 124. № 7. С. 577–583.
12. Peczas P., Ferrenberg A.M., Landau D.P. High-accuracy Monte Carlo study of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087.
13. Eichhorn K., Binder K. Monte Carlo investigation of the three-dimensional random-field three-state Potts model // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 5209.
14. Loison D., Schotte K.D. First and second order transition in frustrated XY systems // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 735.
15. Муртазаев А.К., Бабаев А.Б. Фазовые переходы в двумерных моделях Поттса на гексагональной решетке // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2022. Т. 161. № 6. С. 847–852.
16. Фадеева М.А., Щур Л.Н. Моделирование четырехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке методом Ванга–Ландау с контролируемой точностью // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2022. Т. 162. С. 909–916.

PHASE TRANSITIONS IN THE FOUR-COMPONENT POTTS MODEL ON A TRIANGULAR LATTICE

A. B. Babaev^{1,*} and A. K. Murtazaev¹

¹Amirkhanov Institute of Physics Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367030 Russia

*e-mail: b_albert78@mail.ru

The Monte Carlo method is used to perform the simulation of four-component Potts model on a triangular lattice. Systems with linear dimensions of $L \times L = N$ and $L = 10\text{--}160$ are considered. Phase transitions in terms of the considered Potts model are studied using fourth-order Binder cumulants and histogram analysis of data. It is shown that, in the four-component Potts model on a triangular lattice, second-order transitions are observed.

Keywords: Potts model, phase transitions, Monte Carlo method, Binder cumulants, triangular lattice

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРА В ПРОМЫШЛЕННОМ СПЛАВЕ Ti–6Al–4V С ГЛОБУЛЯРНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЗЕРЕН α -ФАЗЫ. ПОПЕРЕЧНОЕ СЕЧЕНИЕ ПЛИТЫ, ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЕ НАПРАВЛЕНИЮ ПРОКАТКИ

© 2024 г. В. Г. Пушин^{a, b, *}, Д. Ю. Распосиенко^a, Ю. Н. Горностырев^{a, b}, Н. Н. Куранова^a,
В. В. Макаров^a, А. Э. Свирид^a, О. Б. Наймарк^b, А. Н. Балахнин^b, В. А. Оборин^b

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bИнститут механики сплошных сред УрО РАН, ул. Акад. Королева, 1, Пермь, 614013 Россия

*e-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Микротекстура и структура промышленного сплава Ti–6Al–4V практически в однофазном α -состоянии, полученные с использованием термомеханической обработки, включающей горячую прокатку, были изучены методами рентгеновской дифрактометрии, оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Обнаружено, что слоистая мелкозернистая микроструктура в поперечном сечении плиты, перпендикулярном направлению прокатки, характеризуется отбором равноосных глобулярных α -зерен по ориентационным соотношениям Бюргерса и двойниковым ориентациям. Выявленные распределения α -зерен по размерам и кристаллографическим ориентациям в поперечном сечении плиты сопоставляются с особенностями распределений, установленными для плоскости прокатки плиты. Обоснованы программно-аппаратные методы обнаружения и структурные механизмы образования микротекстурных областей в сплаве.

Ключевые слова: титановый сплав, термомеханическая обработка, микроструктура, фазовый состав, текстура, микротекстурные области

DOI: 10.31857/S0015323024070034, **EDN:** JSBJZY

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, низкая плотность, высокая удельная и усталостная прочность, жаропрочность, коррозионная стойкость определяют привлекательность и нарастающее использование в последние 60 лет легких титановых сплавов в авиакосмической технике и на транспорте [1–3]. Формирование микроструктуры, объемной доли, размеров и пространственного распределения гексагональной (ГПУ) α -фазы глобулярной или пластинчатой морфологии в β (ОЦК)-матрице объемных титановых сплавов обеспечиваются термическими (ТО) и термомеханическими (ТМО) обработками [3–6]. ТМО с применением горячей прокатки особенно благоприятна с учетом эффекта сверхпластичности, проявляемого в титановых сплавах с $\beta \rightarrow \alpha$ -полиморфным превращением (ПП) при повышенных температу-

рах [7, 8]. Данные титановые сплавы характеризуются низкими уровнями упругих свойств (модулей Юнга и сдвига поликристаллов и упругих констант монокристаллов) и их аномальным уменьшением в ряде сплавов при охлаждении, а как следствие, снижением термодинамической и механической устойчивости решетки β -фазы при пониженных температурах [3–5]. При закалке эти сплавы испытывают бездиффузионное мартенситное $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение, а в процессе ТО или ТМО при температуре ниже $T_{пп}$ -диффузионно-контролируемое $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП с образованием α -фазы пластинчатой [9–11] или глобулярной морфологии [7, 8, 12–13]. При этом сплавы титана отличаются гигантским анизотропным термическим расширением α -фазы [14]. Как известно, для α -фазы пластинчатой морфологии выполняются ориентационные соотношения

(о.с.) Бюргерса [3–5, 9, 10], но для глобулярной α -фазы, часто называемой первичной, о.с. не установлены.

Широко используемые в газотурбинных двигателях (ГТД) детали и узлы, изготовленные из сплавов титана, испытывают при эксплуатации вращение и вибрации и должны иметь высокую усталостную прочность [15–19]. Длительность циклических нагрузок в ГТД может достигать более 85% времени эксплуатации сплавов [12]. При выдержке под нагрузкой, моделирующей циклические режимы при авиационном взлете, как и в реальных условиях полета, в титановых сплавах развивается необычное явление, известное как “холодная усталость при выдержке” (cold dwell fatigue) [15–20]. К резкому сокращению долговечности приводит преждевременное зарождение и рост так называемых фасеточных трещин [20–23]. Им предшествуют особые микротекстурные области (МТО), трансформирующиеся в макрзоны при усталостных испытаниях или, возможно, даже ранее присутствовавшие в исходном состоянии [24–26]. Достаточно подробное изучение влияния деформации при различных температурах на структуру и текстуру, а также на эволюцию МТО при усталостных испытаниях было выполнено на промышленном сплаве Ti–6Al–4V (мас.%) [11–13, 27–31]. В качестве МТО рассматривают кластеры несвязанных соседних (или соприкасающихся) зерен α -фазы с близкой или подобной ориентацией или одно зерно, протяженностью вплоть до нескольких миллиметров. МТО могут отличаться возможностью как “легкого”, так и “жесткого” скольжения, присущей ГПУ-решетке. Однако причины появления МТО до сих пор остаются не выясненными [25].

Понимание природы и закономерностей формирования микроструктуры и текстуры, в том числе МТО, зарождения и роста трещин, образующихся при испытаниях на малоцикловую усталость (МЦУ) с выдержкой или без нее в титановых сплавах является важной задачей. Кроме того, разработка методов аттестации и контроля микроструктуры и текстуры в условиях производства и эксплуатации ГТД становится необходимой для оценки ресурса их безопасного использования. Очевидно также, что современное моделирование механического поведения титановых сплавов при МЦУ (и особенно с выдержкой) должно учитывать микроструктурные аспекты зарождения и кинетики роста новой фазы, как и эволюции микроструктурных дефектов, наряду с макроскопическим феноменологическим описанием процессов пластичности и разрушения [30–33].

Целью данной работы — продолжение комплексного анализа микроструктуры и текстуры исходного промышленного титанового сплава Ti–6Al–4V в трех проекциях — продольной плоскости прокатки [34] и двух поперечных сечениях (вдоль и поперек направления прокатки в плиту).

Неблагоприятный эффект анизотропной внутризеренной пакетно-пластинчатой морфологии α -фазы удалось исключить за счет специально разработанной ТМО, обеспечивающей получение в сплаве доминирующей глобулярной мелкозернистой (МЗ) структуры α -фазы. Средний размер зерен в МЗ-структуре, зафиксированной в плоскости прокатки, составил 12 мкм, а объем остаточной β -фазы стал менее 5 мас.% [31, 34]. Было обнаружено, что в плоскости прокатки взаимная кристаллографическая ориентация α -зерен и их текстура преимущественно определяются отбором кристаллов α -фазы по о.с. Бюргерса: $\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$; $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle_\beta \parallel [1120]_\alpha$, а также механическим двойникованием. Это оказалось возможным за счет действия механизма гетерогенного ориентированного зарождения и последующего роста α -зерен путем глобуляризации в деформируемой β -матрице. Важно, что горячая прокатка при температурах ниже $T_{пп}$, обеспечивая нарастание степени пластической деформации, привела к интегральному повышению на порядок разориентации зерен α -фазы до 10° – 15° для каждой группы зерен близких ориентировок, соответствующих одному из о.с. Бюргерса. Но, кроме того, были выявлены специфические, вытянутые вдоль и поперек направления прокатки прекурсоры (или зародыши) МТО, в которых индивидуальные α -зерна выделены общими о.с. Бюргерса, в результате чего кристаллографически идентичные плоскости почти параллельны. Количество таких МТО не превысило 10 на 1 мм^2 , но их протяженность варьировалась в широких пределах (от десятков до нескольких сотен микрометров). Зародыши МТО морфологически несовершенны и индивидуально обособлены межкристаллитными границами и встроенными α -зернами иных ориентаций.

Для получения достоверных результатов по всему 3D-объему изучаемых материалов, очевидно, необходимы систематические исследования образцов не только, например, в плоскости прокатки, но и в других, в данном случае поперечных сечениях плиты. В настоящей статье комплексное изучение текстуры, микроструктуры и фазового состава сплава было продолжено на образцах сплава в поперечном сечении, обозначенном как (RD), объемной плиты, перпендику-

лярном направлении прокатки RD. Материал и методы исследования подробно описаны в [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 приведена типичная дифрактограмма, полученная с помощью $\theta/2\theta$ -рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА), которая в меньших углах дифракции 2θ содержит наиболее интенсивные брэгговские отражения 0002, $10\bar{1}1$ и $10\bar{1}0$ α -фазы, демонстрируя выраженную текстуру кристаллографических ориентаций α -зерен в сечении (RD), поперечном плоскости прокатки. α -фаза является ключевой фазовой составляющей в плите изучаемого сплава. Малый по интенсивности и практически единственный рефлекс исходной β -фазы 110 в виде “наплыва” на соседний рефлекс $10\bar{1}1$ α -фазы позволяет сделать вывод, что количество остаточной β -фазы выявляется на пределе разрешения метода и не превышает 3–5 мас. % (рис. 1).

По данным РСФА кристаллографическая текстура α -зерен в поперечном сечении (RD) имеет две основные компоненты: базисную {0001} пирамидальную $\{10\bar{1}1\}$ и с меньшей долей, чем для плоскости прокатки [34], призматическую $\{10\bar{1}0\}$. По качественной оценке при учете факторов повторяемости, различных при

дифракции для данных атомных плоскостей, заметно преобладают α -зерна с базисными и пирамидальными плоскостями, параллельными изучаемому поперечному сечению (RD) плиты.

Микроструктурный анализ в данном поперечном сечении (RD) плиты сплава был выполнен как ранее для плоскости прокатки (ND) [34], используя различные методические возможности современной оптической металлографии (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. На рис. 2 представлены ОМ- (рис. 2а) и РЭМ- (рис. 2в) изображения (РЭМ в режиме вторичных электронов SE). ОМ-изображение равноосной МЗ α -фазы приведено в цветовой кодировке, соответствующей цветам столбцов гистограммы распределения по размерам (рис. 2а, б). По РЭМ SE-данным кристаллиты α -фазы также имеют практически равноосную глобулярную форму со средним размером, близким 12 мкм. МЗ-структура характеризуется узким распределением α -зерен по размерам, (ширина распределения не превышает величины двух средних размеров зерен при анализе площади 1 мм²) (рис. 2г). При съемке РЭМ SE-изображений с большей на порядок площади образцов были также выявлены редко расположенные более крупные α -зерна (рис. 2д). Наконец, при анализе РЭМ-изобра-

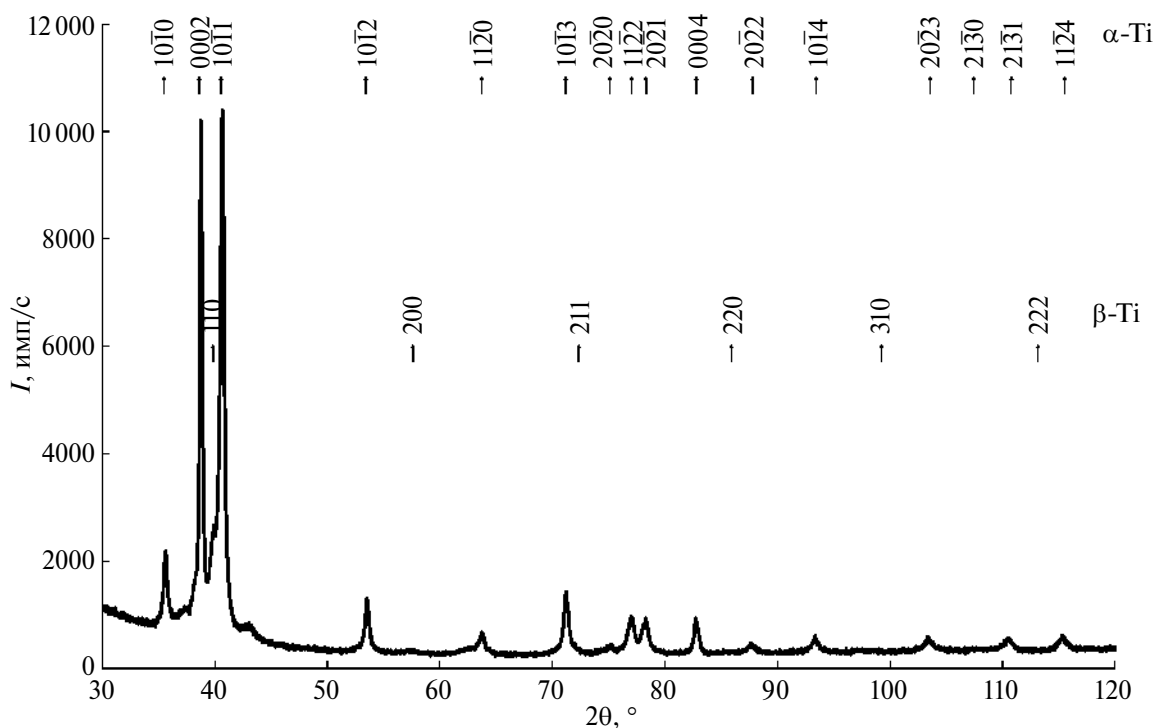


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, полученная в сечении, поперечном плоскости прокатки (RD) и перпендикулярном направлению прокатки RD, плиты сплава Ti–6Al–4V и штрихдиаграммы рефлексов α - и β -фаз.

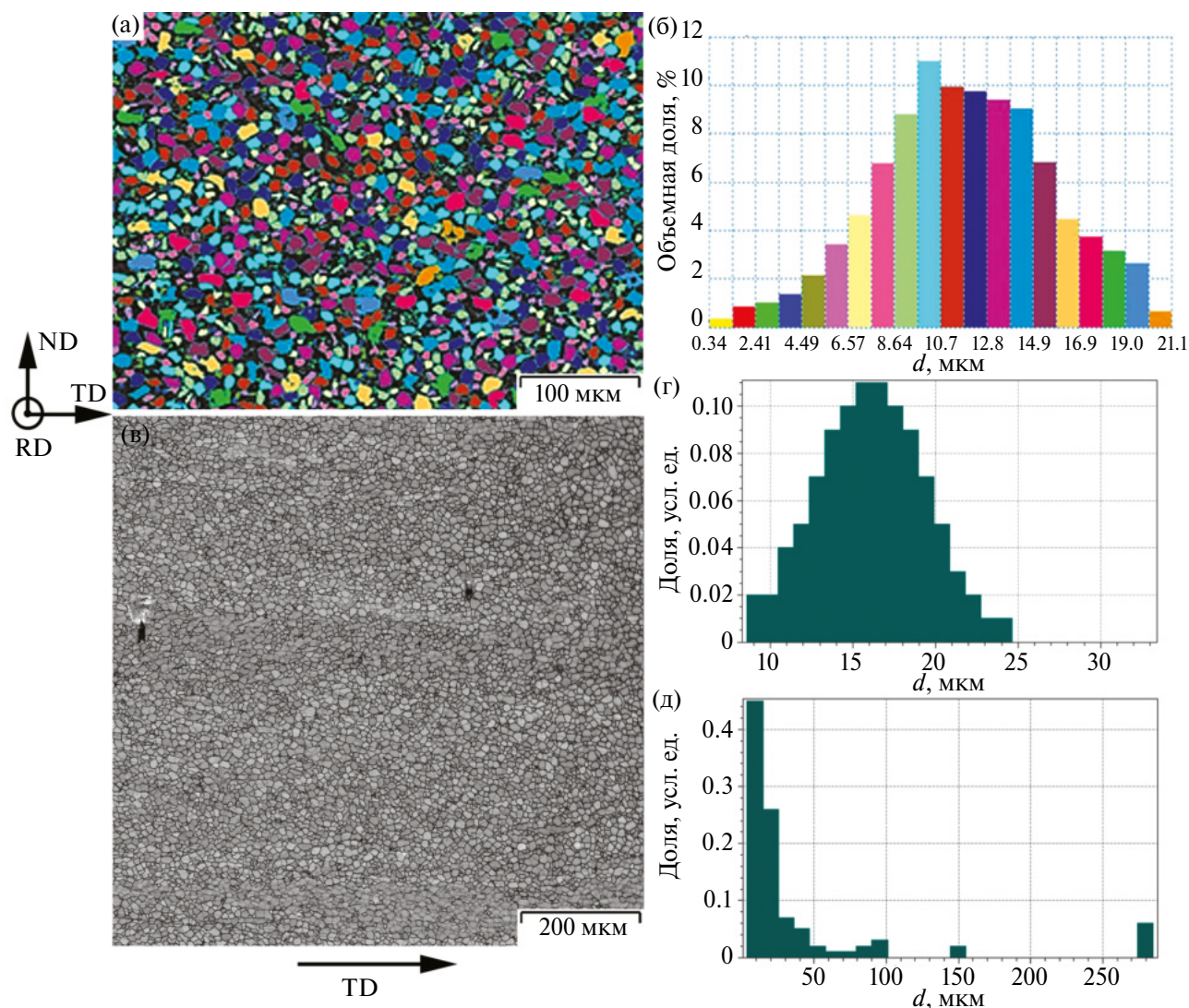


Рис. 2. OM- (а) и РЭМ SE-изображения (в) структуры сплава в поперечном сечении (RD) плиты и гистограммы распределения α -зерен по размерам (б, г, д). Указано направление TD, перпендикулярное нормали к плоскости прокатки (ND) и RD, как и на других представленных РЭМ-изображениях (рис. 5–8).

жений на рис. 2в визуально обнаруживается тенденция к формированию планарной слоистой морфологии α -зерен в направлении, параллельном TD, которое является нормалью к RD и ND.

Ориентационная РЭМ (ОРЭМ) по методу дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) позволила выполнить количественный анализ степени взаимной угловой кристаллографической разориентации α -зерен в сплаве, представленный, например, на рис. 3а соответствующей гистограммой частоты их встречаемости по угловой разориентации. Из рис. 3а следует, что гистограмму отличает немонокотное распределение ориентаций α -зерен в поперечном сечении (RD) плиты. Как отмечалось, пластинчатые кристаллиты α -фазы связаны с β -матрицей о.с. Бюргерса [3–5, 9–10]. Известно

также, что при ТМО в широком интервале температур титан и его сплавы наряду со скольжением дислокаций как в β , так и в α -фазах, способны испытывать механическое двойникование по различным кристаллографическим системам [35]. Нами модельный расчет гистограмм разориентаций, представленных на рис. 3б, а также на рис. 10б для плоскости прокатки в работе [34], был основан на использовании функции Гаусса для описания спектров частоты встречаемости α -зерен по углам разориентации, отвечающих, во-первых, о.с. Бюргерса и, во-вторых, двойникам в α -фазе [10, 34, 35]. Видно, что имеет место хорошее количественное совпадение данных, полученных экспериментально методом ДОРЭ и расчетным моделированием пиков угловой разориентации. Это доказывает, что и в

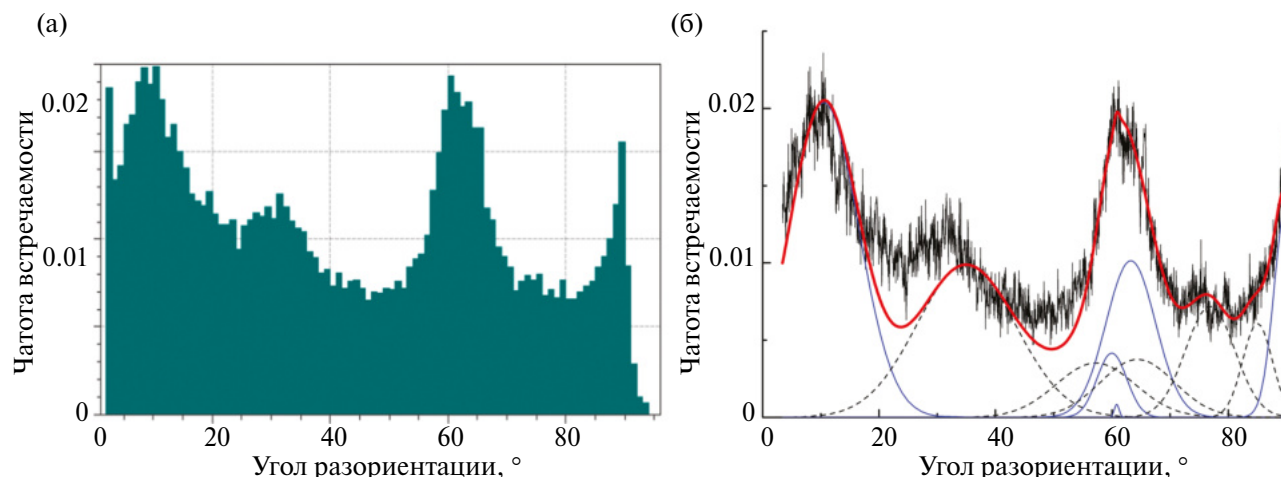


Рис. 3. Экспериментальная (а) и расчетные (б) гистограммы распределения угла разориентации α -кристаллитов в поперечном сечении (RD) плиты сплава Ti–6Al–4V. Сплошная линия черного цвета соответствует экспериментальной гистограмме, жирная сплошная линия красного цвета — суммарной функции Гаусса, состоящей из функций Гаусса для о.с. Бюргерса (сплошные тонкие линии) и для двойниковых ориентаций (пунктирные линии).

поперечном сечении (RD) в исследуемой плите сплава, подвергнутого ТМО, кристаллиты глобулярной α -фазы отличаются ориентационной взаимосвязью, определяемой о.с. Бюргерса и двойниковым соответствием друг с другом. Различие экспериментального и расчетного спектров встречаемости выявляет некоторое распределение по углу разориентации кристаллитов произвольно ориентированной α -фазы. Можно заключить, что при ТМО, включающей горячую прокатку, особая роль реализации о.с. Бюргерса и двойникового соответствия связана не только собственно с механизмом ориентированного зарождения и роста кристаллитов α -фазы, но и с действующими аккомодационными процессами, в том числе за счет имеющих место взаимных комбинаций двойников, характеризующихся разными углами разориентации 35° и 85° или 57° , 64° и 77° (отличающихся растяжением или сжатием вдоль оси c соответственно) [34, 35]. Более детальный количественный анализ особенностей углового распределения ориентаций α -зерен на гистограммах, полученных в плоскости прокатки (ND) и поперечных сечениях (RD и TD), будет выполнен в другой работе.

ОРЭМ через построение ДОРЭ-карт в углах Эйлера более отчетливо, чем метод SE, выявляет в поперечном сечении (RD) планарное слоистое расположение α -зерен параллельно плоскости прокатки (ср. рис. 2в и 4). Но более важно, что метод ДОРЭ позволяет определить характер изменения разориентаций кристаллитов, как видно на изображении микроструктуры, приведенном на рис. 4. Основное преимущество способа кодирующей окраски шкалы Эйлера (на вставке к рис. 4а) и на цветовой диаграмме Родригеса—

Франка (рис. 4б) заключается в возможности сопоставить внутреннюю систему координат, привязанную к кристаллиту, с внешней системой координат, определяющей положение шлифа на рабочем столике в РЭМ и задающей разориентировку микрокристаллитов по цвету или даже по расчету угла между вектором в кристалле и нормалью $Z \parallel RD$. На рис. 4а отчетливо виден полосовой слоистый характер микроструктуры в сечении (RD), слои направлены по TD, в отличие от микроструктуры в плоскости прокатки плиты (ND), где цветное полосовое слоистое распределение по разориентациям слабо выражено, указывая на случайный характер взаимных разориентировок зерен α -фазы [34].

На рис. 5 представлены ДОРЭ-карты в другой модификации: в виде карт распределения α -зерен по кристаллографическим ориентациям, в том числе в виде увеличенных фрагментов ДОРЭ-карты (рис. 5б–г). Совпадение цвета различных α -зерен на ДОРЭ-картах (рис. 5), определяемого стандартным треугольником обратной полюсной фигуры (ОПФ), и совпадение проекций элементарной ячейки α -ГПУ фазы характеризуют близость кристаллографической ориентации данных зерен. Видно, что доминируют более широкие слои близко ориентированных вдоль TD α -зерен с красно-розовой окраской (с полюсами ОПФ, близкими 0001 и $01\bar{1}1$). Но есть и короткие цепочки зерен одного цвета, которые имеют синюю (полюс $01\bar{1}0$) или зеленую (полюс $\bar{1}2\bar{1}0$) цветовые кодировки на ОПФ. Все они отвечают, соответственно, базисной, пирамидальной и призматической плоскостям, которые параллельны плоскости поперечного сечения (RD). Установлено, что при размерной

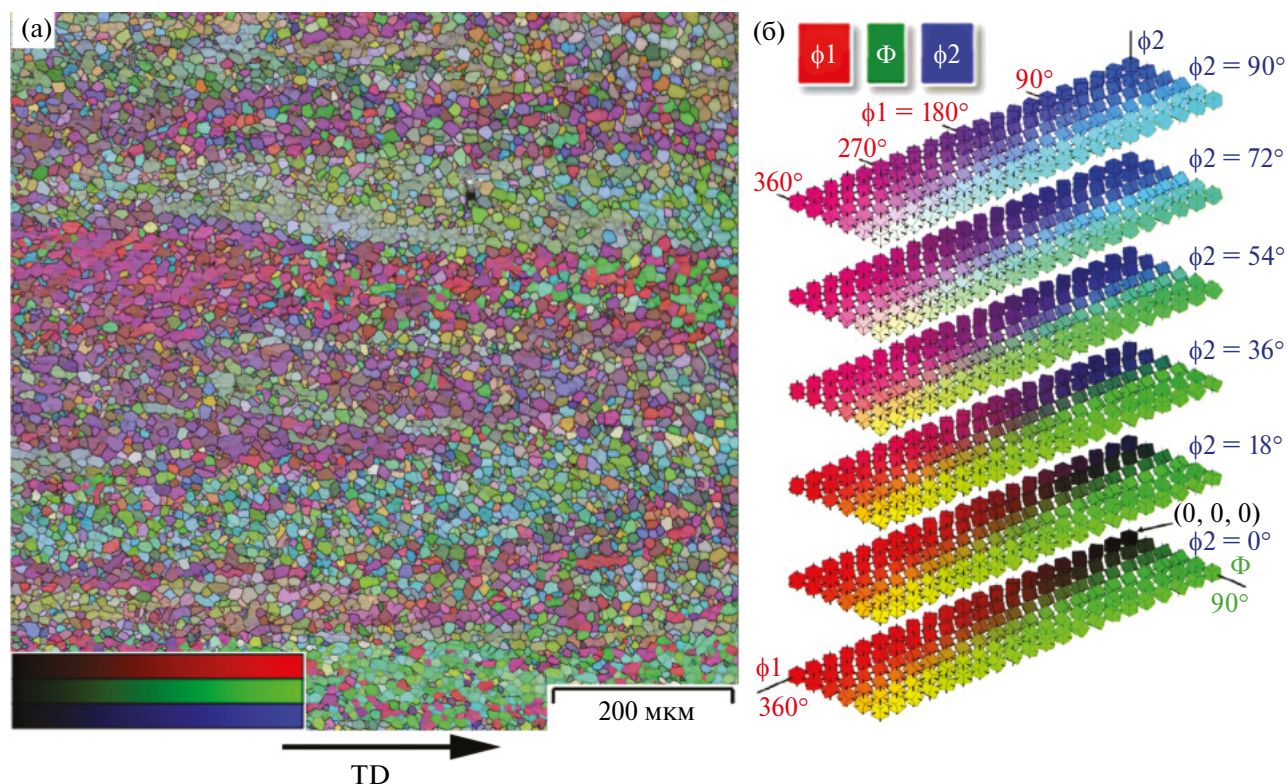


Рис. 4. ДОРЭ-карта в углах Эйлера (а), цветовая шкала углов Эйлера (на вставке к рисунку а) и цветовая диаграмма Родригеса—Франка разворотов α -кристаллитов в зависимости от углов Эйлера (б) в поперечном сечении (RD) плиты сплава Ti–6Al–4V.

близости α -зерен в плоскости прокатки (ND) и поперечном сечении (RD) их распределение по кристаллографическим ориентациям, определяющее текстуру, принципиально отличается [34].

Рис. 6 представляет другой вариант ДОРЭ-карт — распределение зерен по размерам и их границ по углам разориентации. Здесь изображаются распознаваемые программой как целое зерно большие области мелких равноосных α -зерен, которые выделены общим (зеленым или оранжевым) цветом в группе (или кластере) по наличию между ними границ малоугловой разориентации ($2\text{--}15^\circ$). Слева под рисунком отдельным цветом кодируются интервалы большеугловых разориентаций в диапазонах углов ($15^\circ\text{--}58^\circ$, $58^\circ\text{--}62^\circ$, больше 62°). Синим цветом выделен основной массив достаточно произвольно ориентированных α -зерен, не образующих кластеры, диапазон их разоориентации составляют $15^\circ\text{--}58^\circ$ согласно цвету их границ. Планарные направленные вдоль TD крупные кластеры α -зерен, как и в случае микроструктуры в плоскости прокатки [34], скорее попадают под определение зародышей (называемых в литературе прекурсорами, мотиваторами или инициаторами) МТО и еще не являются сплошным “связным” α -зерном. Все-таки внутри кри-

сталлиты индивидуально обособлены не только границами, но и “вставками” α -зерен других ориентаций. Количество таких зародышей МТО невелико (менее $10/\text{мм}^2$). Можно заключить, что сравнительно близко ориентированные α -зерна в пределах МТО для данного поперечного сечения (RD) характеризуются близким направлением оси $c\parallel\text{RD}$ и призматической плоскостью “легкого” скольжения вдоль RD, но, напротив, ориентировкой базисной плоскости (0001) в направлении TD (рис. 5, 6). В согласии с [12], такая ориентация базисной плоскости является “жесткой”.

На рис. 7 приведены интегральная ДОРЭ-карта (рис. 7а) и прямая полюсная фигура (ППФ) (рис. 7г), на рис. 7б выделены α -зерна только той ориентации, которая представлена полюсом, отвечающим нормали к базисным плоскостям α -фазы на соответствующей частичной ППФ (рис. 7д). Т. е. как и в предыдущем анализе ДОРЭ-карт установлено, что преобладают α -зерна, залегающие базисными плоскостями в поперечном сечении (RD), и, соответственно, им перпендикулярны оси c , параллельные RD. В свою очередь, рис. 7в, е демонстрируют наличие α -зерен с плоскостью, близкой призматической, в поперечном сечении (RD).

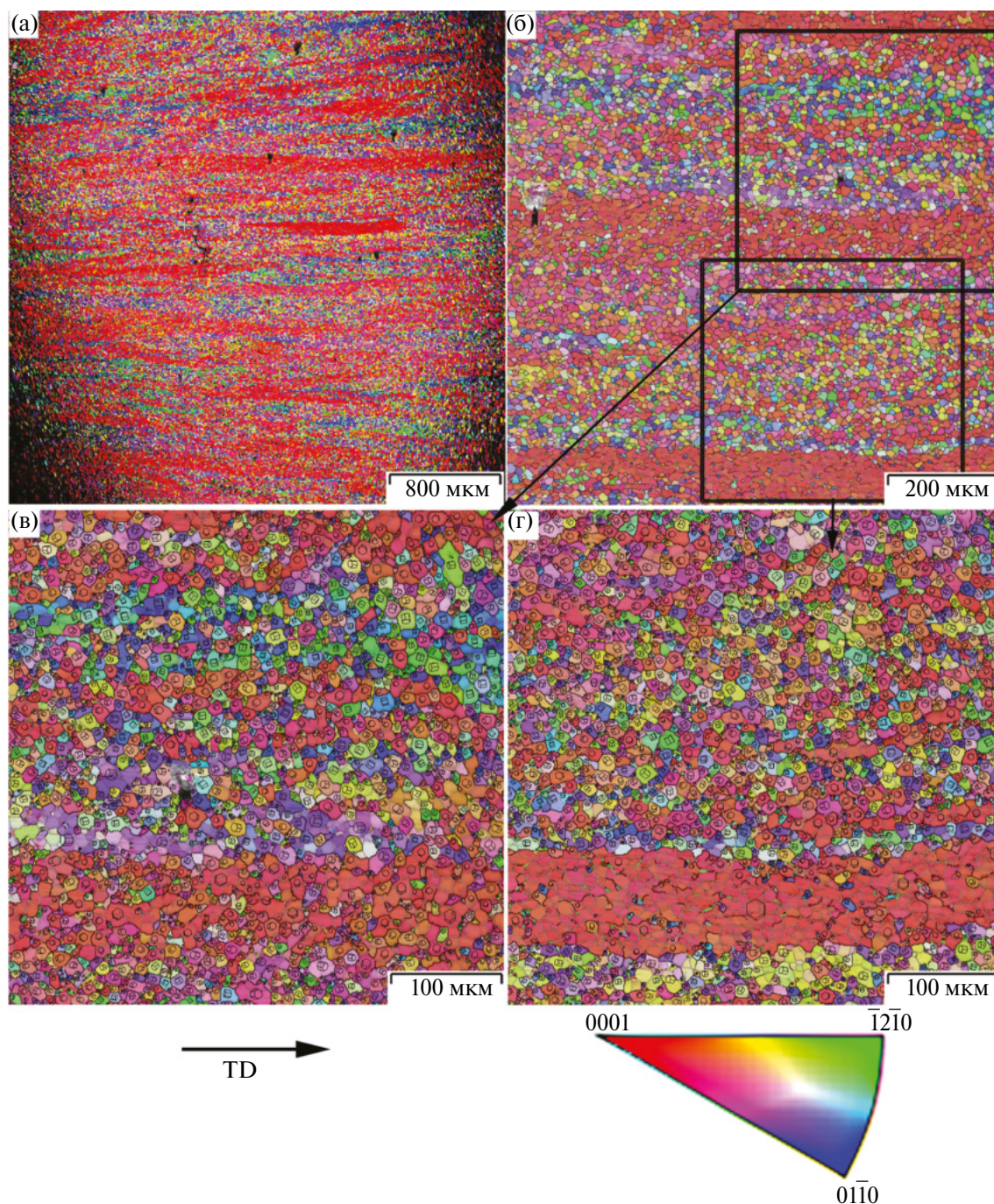


Рис. 5. ДОРЭ-карты в цветах ОПФ (а, б), увеличенные фрагменты с обозначением ориентации цветом и проекциями элементарной ячейки α -фазы (в, г), полученные с поперечного сечения (RD) плиты сплава Ti–6Al–4V, а также стандартный стереографический треугольник ОПФ ГПУ α -фазы.

На рис. 8 построены типичные стандартные треугольники обратных полюсных фигур в трех ортогональных проекциях (при $Z \parallel RD$). Они определяют кристаллографические ориентации α -зерен, залегающих в поперечном сечении (RD). Параллельно оси Z в α -зернах преимущественно ориентированы нормали к базисной плоскости (0001), т.е. $c \parallel Z$, а при условиях ана-

лиза вдоль двух других осей X и Y определяется повышенная полюсная плотность нормалей к указанным на ОПФ призматическим плоскостям (011̄0) или (1̄21̄0). На рис. 8 наряду с основными полюсами также присутствуют многочисленные “рассеянные” полюса, кодируемые желто-красным цветом, заполняющим поля всех треугольников ОПФ. Эти полюса получены

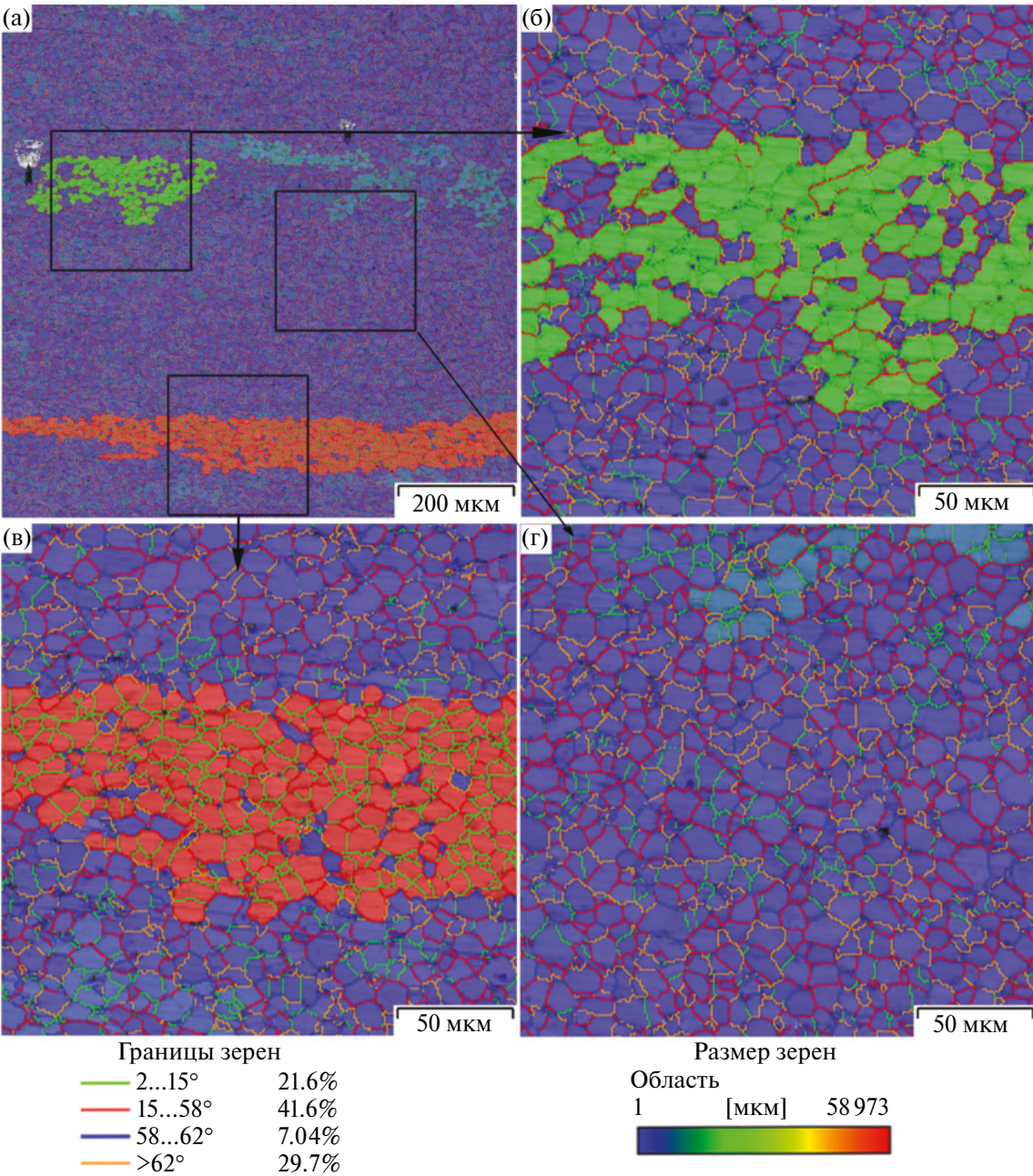


Рис. 6. ДОРЭ-карты распределения α -зерен по размерам (а) и ее увеличенные фрагменты зеренно-субзеренной структуры с обозначением угла разориентации на границах различных кристаллитов α -фазы в поперечном сечении (RD) плиты (б–г).

от статистически произвольно ориентированных α -зерен.

В заключение на рис. 9 показаны карты распределения химических элементов Al, Ti, V, полученные методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Как и в случае плоскости прокатки (ND) для поперечного сечения RD подтверждается локальное обогащение ванадием приграничных областей α -зерен шириной до 2 мкм (рис. 9г), в то время

как в теле зерен выше концентрация алюминия и титана (рис. 9б, в).

Наконец, светло- и темнопольное ПЭМ-изображения иллюстрируют пакетную морфологию расположенных параллельно тонких двойниковых по плоскости $\{10\bar{1}1\}$ α -пластин (рис. 10а, б), а также дислокационное скопление у границы α -зерен (рис. 10г). Отвечающая двойниковой структуре микроэлектроннограмма в плоскости обратной решетки (301) приведена на рис. 10в.

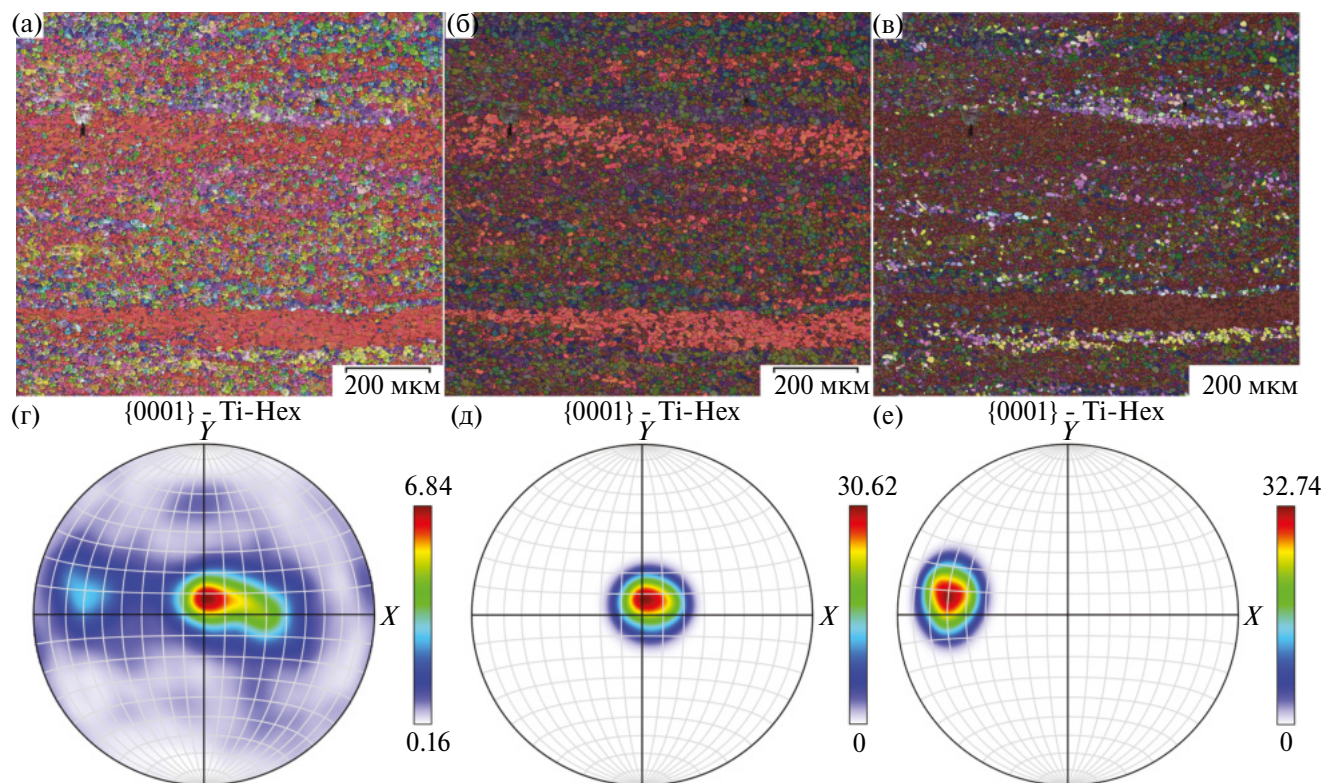


Рис. 7. ДОРЭ-карты (а, б, в), интегральная карта (а) и соответствующая ей ППФ (г), а также ППФ с одним выделенным полюсом (д, е), которым отвечают ДОРЭ-карты (б, в) в поперечном сечении плиты сплава.

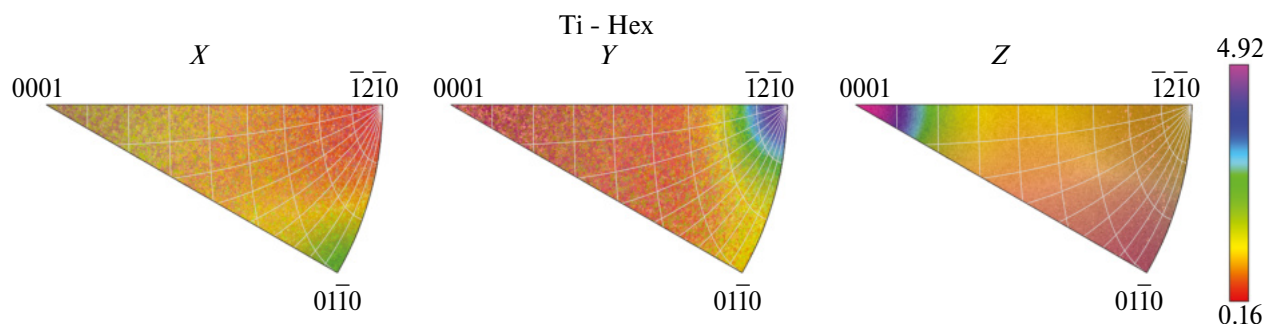


Рис. 8. Типичные треугольники ОПФ в трех проекциях для поперечного сечения ($Z \parallel RD$) плиты сплава.

В соответствии с ней на рисунке 10а даны результаты следового ориентационного анализа. Дополнительные рефлексы от двойников на микроэлектронограмме не обнаружены, но есть закономерно размытые вдоль одного направления рефлексы α -матрицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в работе на поперечном сечении образца, прокатанного сплава Ti–6Al–4V, экспериментальные результаты по изучению МТО в целом не противоречат данным, установленным ранее в плоскости прокатки [34], но выявляют

и ряд важных особенностей. Как и в плоскости прокатки обнаружено наличие о.с. Бюргерса и двойниковых ориентаций в α -зернах. Заметное рассеяние кристаллографических ориентировок α -зерен, очевидно, обусловлено механизмами гетерогенного ориентированного зарождения и последующего роста α -зерен в β -матрице, их конкурентной динамической глобуляризации в условиях развивающейся пластической деформации при горячей прокатке в процессе ТМО. Как следствие ТМО, осуществляется процесс необходимого формоизменения в плиту. При этом практически исчезает остаточная β -матрица (<5 мас.%), трансформируясь в МЗ равноос-

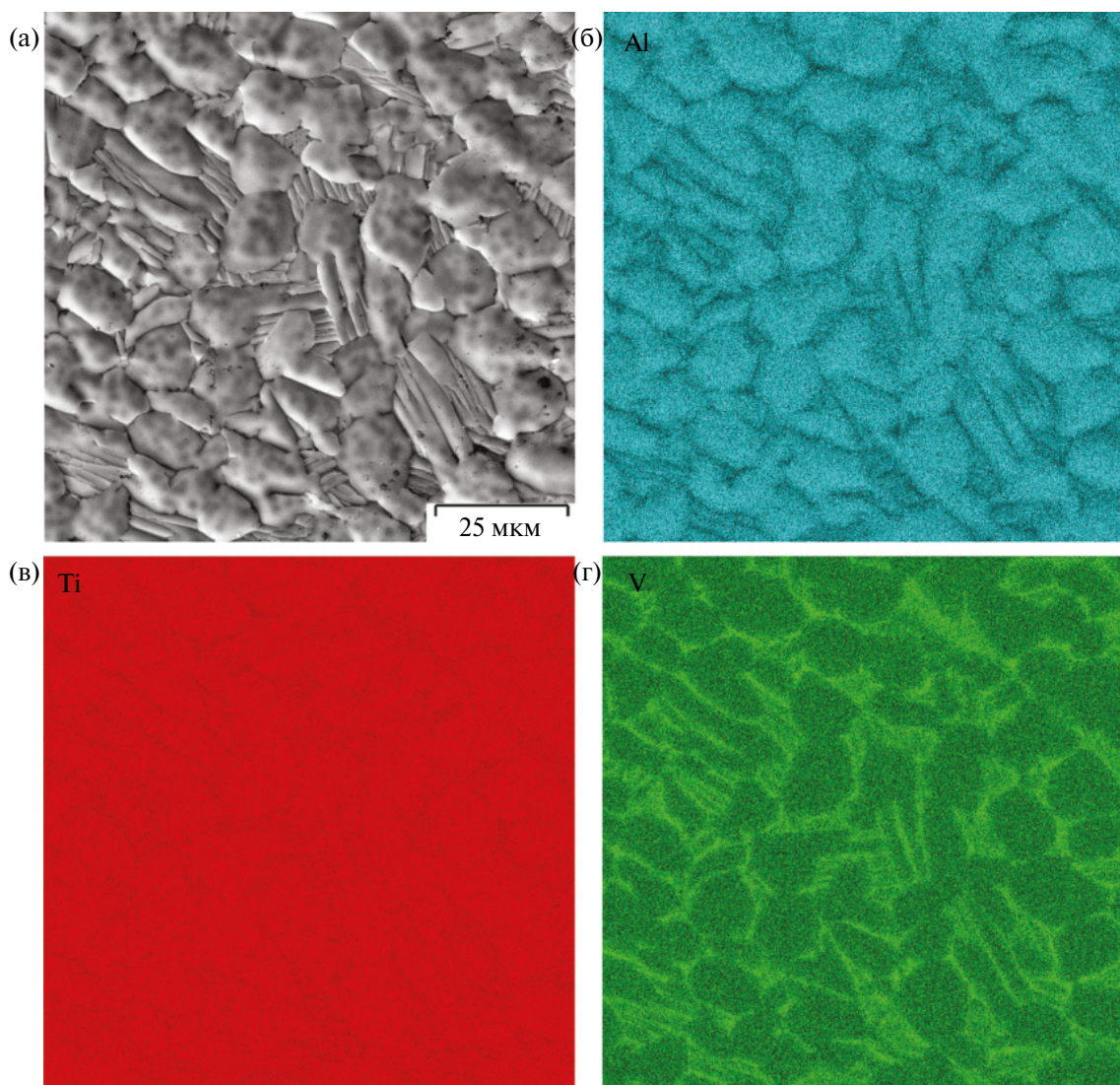


Рис. 9. РЭМ-изображение (SE) микроструктуры (а) и карты распределения химических элементов (б — Al, в — Ti, г — V) в поперечном сечении образца (RD). Карты получены методом ЭДС в характеристическом излучении K_{α} .

ную α -фазу. Можно предположить, что появление α -зерен с произвольными ориентациями, отличающимися от о.с. Бюргерса и двойниковых ориентаций, является следствием динамической рекристаллизации при ТМО.

Отметим, что по всей толщине плиты параллельно плоскости прокатки формируется слоистая микроструктура α -зерен, выделяющаяся специфической кристаллографической текстурой. Слоисто-глобулярная кристаллографическая текстура α -сплава после ТМО содержит также микроскопические текстурные кластеры α -зерен, являющиеся зародышами МТО, вытянутые в поперечном (RD) сечении по TD. Таким образом, особый слоистый характер кристаллографической текстуры α -зерен принципиально отличает структуру сплава в по-

перечном сечении плиты от микроструктуры и текстуры в плоскости прокатки (ND) [34].

ВЫВОДЫ

Анализ результатов, полученных на образцах в поперечном сечении (RD) по всей глубине плиты промышленного сплава Ti-6Al-4V, позволяет сделать следующие основные выводы:

1) ТМО, выполненная с использованием многопроходной горячей прокатки при температурах ниже $T_{\text{пп}}$, обеспечивает во всей плите почти полное $\beta \rightarrow \alpha$ ПП с образованием практически равноосных однородных по размерам зерен α -фазы.

2) Как и в случае исследований, в плоскости прокатки (ND) в поперечном сечении (RD) образца сплава после ТМО средний размер зе-

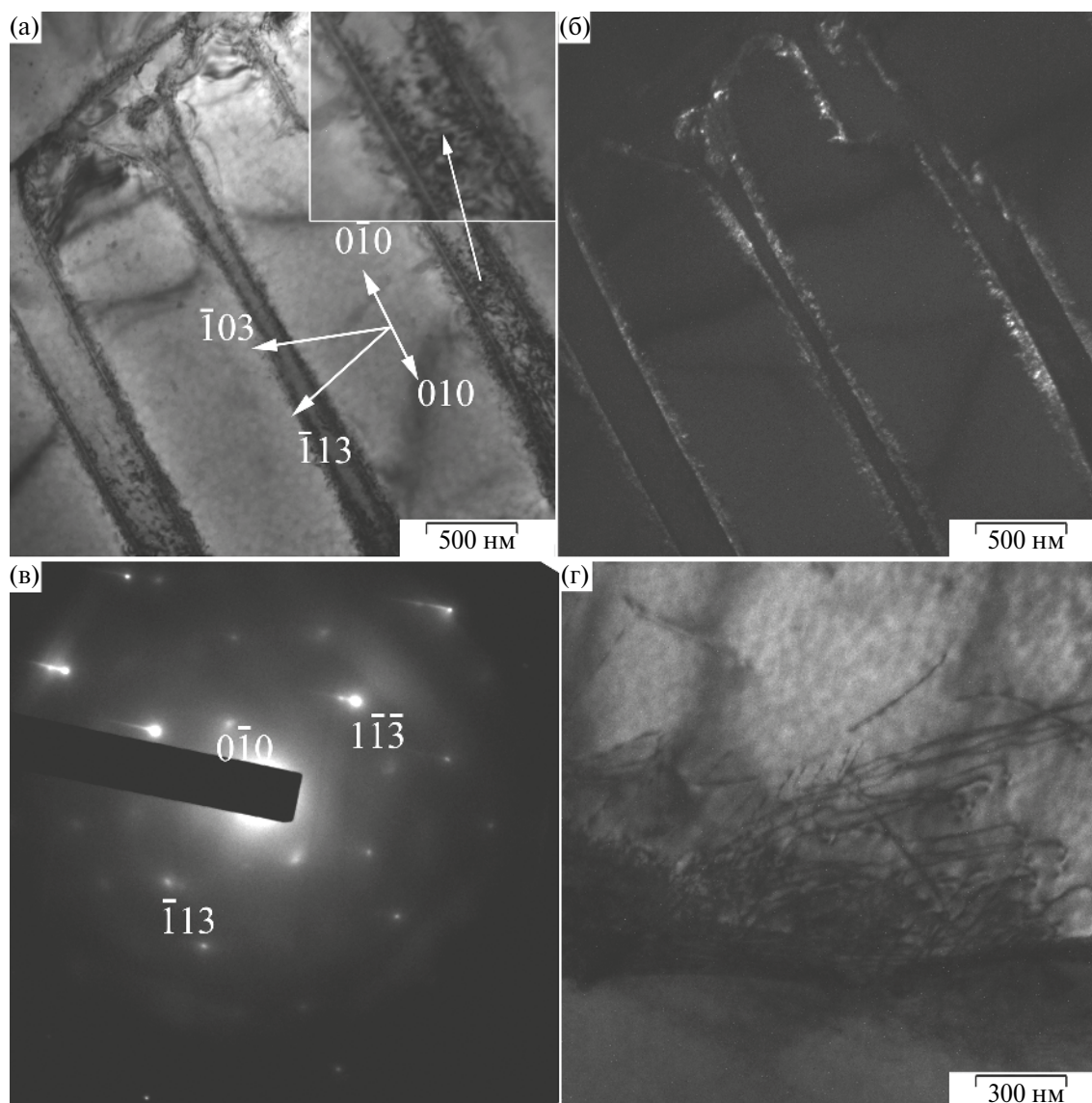


Рис. 10. Светло- (а, г) и темнопольное (б—в рефлексе $\bar{1}\bar{1}3$) ПЭМ-изображения двойников типа $K_1 \parallel (10\bar{1}1)$ в α -фазе, соответствующая микроэлектроннограмма в плоскости обратной решетки (301) (в) и изображение дислокационной субструктуры (г) в поперечном сечении плиты сплава. На вставке к рис. 10а приведен увеличенный фрагмент с изображением тонких двойников. K_1 — плоскость двойникового.

рен составляет 12 мкм, и реализуются взаимные кристаллографические ориентации глобулярных кристаллитов-зерен α -фазы в соответствии с о.с. Бюргерса: $\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$, $\langle 111 \rangle_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ и двойниковыми ориентациями.

3) Для поперечного сечения (RD) также типичным является значительное рассеяние (до 10° – 15°) кристаллографических ориентаций α -зерен, вызванное ТМО, в каждой группе выделенных кристаллографических ориентировок.

4) Микроструктура в поперечном сечении (RD) является слоистой по отношению к микроструктуре в плоскости прокатки (с толщиной слоя в десятки α -зерен). В пределах чередующихся слоев α -зерна ориентационно выделены

в локализованные области, которые в плоскости (RD) направлены вдоль ТД. При этом данной плоскости параллельны кристаллографические плоскости зерен α -фазы базисная $\{0001\}$, призматическая $\{10\bar{1}0\}$ или пирамидальная $\{10\bar{1}1\}$ (входящие в о.с. Бюргерса).

5) В слоистой микроструктуре из α -зерен присутствуют также специфические вытянутые поперек направления прокатки по ТД кластеры (или зародыши) МТО (не более $10/\text{мм}^2$), выделенные общими о.с. Бюргерса. Планарные МТО, как правило, не являются “связными” цельными протяженными α -зернами, а, напротив, кристаллиты в них индивидуально разделе-

ны малоугловыми границами и встречающимися зернами других ориентаций.

б) По глубине поперечного сечения (RD) сохраняется высокая локализация атомов ванадия в окрестностях границ α -зерен, сопровождаемая обеднением ванадием самих зерен и, соответственно, обогащением на несколько атомных процентов титаном и, особенно, алюминием.

Работа выполнена в рамках Госзадания (шифр “Структура”) Г.р. № 122021000033-2 ИФМ УрО РАН научными сотрудниками ИФМ УрО РАН с использованием научного оборудования отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН и при поддержке РНФ № 21-79-30041 “Закономерности критичности в материалах с дефектами, разработка подходов по мониторингу и прогнозированию ресурса при широкодиапазонном силовом и энергетическом воздействии (приложения в авиационном моторостроении)”. В рамках РНФ были поставлены и сформулированы цели и задачи исследования, изготовлен сплав в однофазном мелкозернистом состоянии α -фазы методом ТМО, проведено металлографическое изучение и комплексное обсуждение всех полученных в работе результатов.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Полькин И.С. Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 96 с.
3. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
4. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпеходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
5. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС, 2009. 520 с.
6. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives of titanium science and technology // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 844–879.
7. Mosheh A.O., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Kwame J.S., Aksenov S.A. Superplasticity of Ti-6Al-4V titanium alloy: macrostructure evolution and constitutive modelling // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1756.
8. Котов А.Д., Михайловская А.В., Мослех А.О., Пурсело Т.П., Просвириков А.С., Портной В.К. Сверхпластичность ультрамелкозернистого титанового сплава Ti-4% Al-1% V-3% Mo // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 1. С. 63–72.
9. Bohemen S.M.C., Kamp A., Petrov R.N., Kestens L.A.I., Sietsma J. Nucleation and variant selection of secondary α -plates in β Ti alloy // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5907–5914.
10. Glavicic M.G.G., Barta B.B.B., Jha S.K.K., Szczepanski C.Y.Y. The origin of microtexture in duplex Ti-alloys // *Mater. Sci. Eng.* 2009. V. A513–514. P. 325–328.
11. Warwick J.L.W., Jones N.G., Bantounas I., Preuss M., Dye D. In-situ observation of texture and microstructure evolution during rolling and globularisation on Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 603–1615.
12. Tympel P.O., Lindley T.C., Saunders E.A., Dixon M., Dye D. Influence of complex LCF and dwell load regimes on fatigue of Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 77–88.
13. Modina I.M., Dyakonov G.S., Stotskiy A.G., Yakovleva T.V., Semenova I.P. Effect of the texture of the ultrafine-grained Ti-6Al-4V titanium alloy on impact toughness // *Materials*. 2023. V. 16. P. 1318.
14. Bonisch M., Panigrahi A., Stoica M., Calin M., Ahrens E., Zehetbauer M., Skrotzki M., Eckert J. Giant thermal expansion and α -precipitation pathways in Ti-alloys // *Nature Comm.* 2017. V. 8. P. 1429.
15. Evans W.J., Gostelow C.R. The effect of hold time on the fatigue properties of a β -processed titanium alloy // *Metall. Trans. A*. 1979. V. 10. P. 1837–1846.
16. Evans W.J., Bache M.R. Dwell-sensitive fatigue under biaxial loads in the near-alpha titanium alloy IMI685 // *Int. J. Fatig.* 1994. V. 16. P. 443–452.
17. Bache M., Cope M., Davies H., Evans W., Harrison G. Dwell sensitive fatigue in a near alpha titanium alloy at ambient temperature // *Int. J. Fatigue*. 1997. V. 19(93). P. 83–88.
18. Bache M.R. A review of dwell sensitive fatigue in titanium alloys: the role of microstructure, texture and operating conditions // *Int. J. Fatig.* 2003. V. 25. P. 1079–1087.
19. Sinha V., Mills M.J., Williams J.C. Understanding the contributions of normal-fatigue and static loading to the dwell fatigue in a near-alpha titanium alloy // *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. V. 35. № 10. P. 3141–3148.
20. Toubal L., Bocher P., Moreau A. Dwell-fatigue life dispersion of a near alpha titanium alloy // *Int. J. Fatigue*. 2009. V. 31. P. 601–605.
21. Pilchack A.L. Fatigue crack growth rates in alpha titanium: Faceted vs. striation growth // *Scripta Mater.* 2013. V. 68. P. 277–280.
22. Pilchack A.L. A simple model to account for the role of microtexture on fatigue and dwell fatigue lifetimes of titanium alloys // *Scripta Mater.* 2014. V. 74. P. 68–71.
23. Cuddihy M.A., Stapleton A., Williams S., Dunne F.P.E. On cold dwell facet fatigue in titanium alloy aero-engine components // *Int. J. Fatig.* 2017. V. 97. P. 177–189.
24. Xu Y., Joseph S., Karamched P., Fox K., Rugg D., Dunne F.P.E., Dye D. Predicting dwell fatigue life in titanium alloys using modelling and experiment // *Nature Comm.* 2020. V. 11. P. 5868.

25. Hu Z., Zhou X., Liu H., Yi D. The formation of micro-textured region during thermo-mechanical processing in a near- β titanium alloy Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe // *J. All. and Comp.* 2021. V. 853. P. 156964.
26. Rezaei M., Zarei-Hanzaki A., Anousheh A.S., Abedi H.R., Pahlevani F., Hossain R., Sahajwalla V., Berto F. On the damage mechanisms during compressive dwell-fatigue of β -annealed Ti-6242S alloy // *Int. J. Fatig.* 2021. V. 146. P. 106158.
27. Britton T.B., Biroscas S., Preuss M., Wilkinson A.J. Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti-6Al-4V alloy // *Scr. Mater.* 2010. V. 62. № 9. P. 639–642.
28. Littlewood P.D., Wilkinson A.J. Local deformation patterns in Ti-6Al-4V under tensile, fatigue and dwell fatigue loading // *Int. J. Fatigue.* 2012. V. 43. P. 111–119.
29. Kulkarni G., Hiwarkar V., Singh R. Texture evolution of Ti6Al4V during cold deformation // *Int. J. Mater. Mechan. Manufacturing.* 2019. V. 7. № 6. P. 250–253.
30. Muth A., John R., Pilchak A., Kalidindi S.R., McDowell D.L. Analysis of Fatigue Indicator Parameters for Ti-6Al-4V microstructures using extreme value statistics in the transition fatigue regime // *Int. J. Fatigue.* 2021. V. 153. P. 106441.
31. Oborin V., Balakhnin A., Naimark O., Gornostyrev Y., Pushin V., Kuranova N., Rasposienko D., Svirid A., Uk-susnikov A., Inozemtsev A., Gabov I. Damage-failure transition in titanium alloy Ti-6Al-4V under dwell fatigue loads // *Fratturaed Integrità Strutturale.* 2024. V. 18. № 67. P. 217–230.
32. Naimark O., Bayandin Yu., Uvarov S., Bannikova I., Saveleva N. Critical Dynamics of Damage-Failure Transition in Wide Range of Load Intensity // *Acta Mechanica.* 2021. V. 232. P. 1943–1959.
33. Naimark O., Oborin V., Bannikov M., Ledon D. Critical Dynamics of Defects and Mechanisms of Damage-Failure Transitions in Fatigue // *Materials.* 2021. V. 14. № 10. P. 2554.
34. Пушин В.Г., Распоиенко Д.Ю., Горностырев Ю.Н., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Марченкова Е.Б., Свирид А.Э., Наймарк О.Б., Балахнин А.Н., Оборин В.А. Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti-6Al-4V с глобулярной морфологией зерен α -фазы. Плоскость прокатки // *ФММ.* 2024. Т. 125. № 6. С. 686–698.
35. Laine S. The role of twinning deformation of α -phase titanium. Cambridge: University of Cambridge, 2017. 224 p.

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS AND CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE IN INDUSTRIAL Ti–6Al–4V ALLOY WITH GLOBULAR MORPHOLOGY OF α -PHASE GRAINS: PLATE'S TRANSVERSE SECTION PERPENDICULAR TO ROLLING DIRECTION

V. G. Pushin^{1,2,*}, D. Yu. Rasposienko¹, Yu. N. Gornostyrev^{1,2}, N. N. Kuranova¹, V. V. Makarov¹,
A. E. Svirid¹, O. B. Naimark², A. N. Balakhnin², and V. A. Oborin²

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 614013 Russia

*e-mail: pushin@imp.uran.ru

The microtexture and microstructure of the industrial Ti–6Al–4V alloy almost in the single-phase α state, obtained using the thermomechanical treatment including the hot rolling, are studied by the X-ray diffraction analysis method and optical and transmission and scanning electron microscopy. It is established that the layered fine-grained microstructure in the cross section of the plate perpendicular to the rolling direction is characterized by selection of equiaxed globular α grains that obey Burgers orientation relationships and twinning orientations. The revealed distributions of α grains over dimensions and crystallographic orientations in the plate's cross section are related to the peculiarities of distributions established for the plane of plate rolling. The structural mechanisms of generating the microtexture regions in the alloy are discussed.

Keywords: titanium alloy, thermomechanical treatment, microstructure, phase composition, texture, microtexture regions

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Cu–Mn–Mg–Zn–Fe–Si, СОДЕРЖАЩИХ 2%Cu И 1.5%Mn

© 2024 г. К. А. Цыденов^{а,*}, Н. А. Белов^а

^аНИТУ “МИСИС”, кафедра обработки металлов давлением,
Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: kirilcydenov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Расчетными и экспериментальными методами изучено совместное и раздельное влияние добавок Zn, Mg, Fe и Si на фазовый состав и структуру алюминиевых сплавов, содержащих 2% Cu и 1.5% Mn, в литом и холоднокатаном состояниях. Установлено, что совместное добавление данных элементов в количестве более 3% в базовый сплав позволяет сохранить механические свойства холоднокатаных сплавов на уровне свойств деформированного базового сплава, несмотря на существенное усложнение фазового состава. В значительной мере это обусловлено полным связыванием железа в эвтектические включения фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. Из чего вытекает принципиальная возможность использования для приготовления данного сплава, не требующего гомогенизации и закалки, разнообразного вторичного сырья.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, система Al–Cu–Mn, фазовый состав, дисперсоиды $Al_{20}Cu_2Mn_3$, вторичное сырье

DOI: 10.31857/S0015323024070043, **EDN:** JRUFAG

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы широко используются в автомобилестроении, космической отрасли и авиационной промышленности благодаря их высокой удельной прочности и хорошей теплопроводности [1–4]. Вторичная переработка алюминиевых сплавов стала важным источником для удовлетворения растущих потребностей в алюминии [5–9]. Более того, при вторичной переработке алюминиевых сплавов в атмосферу выбрасывается приблизительно в 20 раз меньше CO_2 , чем при первичном производстве алюминия [10].

Одной из самых больших проблем при переработке алюминия является накопление примесных элементов, которые могут вызвать резкое ухудшение механических свойств (прочности, пластичности и усталостных свойств) [10–12]. Практически все марочные алюминиевые сплавы как литейные (ГОСТ 1583–93), так и деформируемые (ГОСТ 4784–2019), содержат в своем составе в качестве легирующих элементов медь, магний, кремний, цинк, марганец, реже железо. Последний элемент чаще выступает в качестве вредной примеси. При этом и другие вышеперечисленные элементы в том случае, если они не входят в со-

став сплава, также оказываются нежелательными и часто требуют строгого ограничения.

Примером являются деформируемые сплавы типа 1201 (AA2219), в которых легирующими компонентами служат только медь и марганец. Для таких сплавов содержание Fe, Si, Mg, Zn обычно ограничено 0.1 мас.% [13–15]. Из-за низких допустимых пределов содержания примесных элементов такие сплавы, как правило, готовятся из первичного сырья. Особо следует отметить роль железа, поскольку его растворимость в твердом растворе алюминия (далее (Al)) очень мала. Данный элемент входит в состав различных интерметаллидных фаз, таких как $Al_{15}(FeMn)_3SiCu_2$, $Al_6(FeMn)$, Al_3Fe , Al_7Cu_2Fe и других, в зависимости от состава сплава и скорости охлаждения [11, 12, 16–18]. Наиболее желательной из них является фаза $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, поскольку ее частицы обладают относительно благоприятной морфологией [10–12].

В работах [13, 19–21] было представлено обоснование возможности создания нового поколения высокотехнологичных деформируемых алюминиевых сплавов на основе системы Al–Cu–Mn (АЛТЭК), которые обладают повы-

шенной прочностью и термостойкостью. Эти свойства достигаются за счет присутствия дисперсоидов соединения $Al_{20}Cu_2Mn_3$ в структуре сплавов в количестве 7–8 об.%. В отличие от марочных сплавов 2xxx серии сплавы типа АЛТЭК не требуют высокотемпературной термообработки для образования дисперсоидов. Это становится возможным благодаря низкой диффузии Mn в (Al) при высоких температурах, из-за чего большая его часть (примерно 1.5 мас.% при скорости охлаждения 10–20 К/с) остается в твердом растворе при литье. Исходя из расчетных и экспериментальных данных, были установлены оптимальные концентрации меди (1.5–2 мас.%) и марганца (1.5–2 мас.%), которые обеспечивают лучшее сочетание технологичности и физико-механических характеристик.

Исходя из состава марочных сплавов, которые и формируют сырьевую базу, целесообразно изучить фазовый состав сплавов системы Al–Cu–Mn–Mg–Zn–Fe–Si при постоянных концентрациях меди и марганца, отвечающим сплавам типа АЛТЭК. Поэтому целью данной работы является изучение раздельного и совместного влияния добавок Mg, Zn, Fe и Si на фазовый состав базового сплава Al–2%Cu–1.5%Mn с использованием как расчетных, так и экспериментальных методов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были 4 сплава: базовый сплав состава Al–2%Cu–1.5%Mn (А-0) (здесь и далее мас.%), сплав с добавлением железа и кремния Al–2%Cu–1.5%Mn–0.5%Fe–0.4%Si (А-1), сплав с добавлением магния и цинка Al–2%Cu–1.5%Mn–1%Mg–1%Zn (А-2) и сплав с добавлением всех выше указанных элементов Al–2%Cu–1.5%Mn–1%Mg–1%Zn–0.5%Fe–0.4%Si (А-3). Все сплавы были приготовлены на основе первичного алюминия марки А85

(ГОСТ 11069–2001). Медь марки М1 (ГОСТ 859–2001), магний марки Мг90 (ГОСТ 804–93), цинк марки Ц0 (ГОСТ 3640–94) и кремний марки Кр0 (ГОСТ 2169–69) вводили в чистом виде, а марганец и железо в виде лигатур Al–20% Mn и Al–10% Fe соответственно (ГОСТ 53777–2010). Плавку проводили в электрической печи сопротивления GRAFICARBO в графитошамотном тигле. Плоские слитки экспериментальных сплавов с размерами 10×40×180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составляла около 20 К/с). Фактический химический состав экспериментальных сплавов определяли методом спектрального анализа на установке ARL 3460. Как видно из табл. 1 химические составы слитков экспериментальных сплавов с удовлетворительной точностью соответствуют предполагаемым составам, при этом номер в обозначении сплава примерно соответствует суммарному содержанию (Fe+Si+Mg+Zn).

Слитки экспериментальных сплавов были подвергнуты горячей прокатке при 400°C до толщины 2 мм (степень обжатия 80%). Перед прокаткой слитки нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 1 ч. Из горячекатаных листов, отоженных при 350°C, были получены холоднокатаные листы толщиной 0.5 мм (степень обжатия 75%). Последние подвергали 3-часовому отжигу в муфельной электропечи SNOL 8.2/1100 при 400°C с последующим охлаждением на воздухе.

Микроструктуру образцов, вырезанных из слитков и листов, изучали на световом (СМ) и электронном сканирующем (СЭМ) микроскопах: Axio Observer MAT и TESCAN VEGA 3 соответственно. Микроскоп TESCAN VEGA 3, укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором OXFORD (MP-CA) и программным обеспечением AzTec, также использовали для определения химического состава на микроучастках. Для приготовления

Таблица 1. Состав экспериментальных сплавов

Обозначение сплава	Концентрация в сплаве (в Al-твердом растворе), мас. %							Al
	Cu	Mn	Mg	Zn	Fe	Si	Fe+Si+Mg+Zn	
А-0	2.06 (0.88)	1.66 (1.29)	<0.01 (<0.01)	<0.01 (<0.01)	0.11 (<0.01)	0.08 (<0.01)	0.19	Основа
А-1	2.24 (0.68)	1.67 (1.16)	<0.01 (<0.01)	<0.01 (<0.01)	0.49 (<0.01)	0.43 (0.08)	0.92	
А-2	2.05 (0.54)	1.60 (1.22)	1.02 (0.44)	1.1 (0.71)	0.13 (<0.01)	0.08 (<0.01)	2.34	
А-3	2.25 (0.81)	1.47 (1.18)	1.22 (0.71)	1.06 (0.84)	0.52 (<0.01)	0.39 (0.06)	3.19	

шлифов использовали сначала механическую, а затем электролитическую полировку. Для идентификации фаз использовали карты распределения элементов и количественный анализ отдельных частиц и участков (Al) (не менее 20 частиц или участков (Al) на каждый сплав). Изучение тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2100. Объектами исследования были фольги, полученные способом ионной полировки на установке JEOL Ion Slicer IS 9100.

Твердость по Виккерсу измеряли на твердомере DUROLINE MH-6, согласно ГОСТ 2999–75, при нагрузке 10 Н (1 кгс) и времени выдержки 5 с. Предел прочности (σ_b), предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительное удлинение (δ) холоднокатаных листов определяли методом испытания на растяжение на универсальной машине Zwick/Z 250, согласно ГОСТ 10446–80, (при скорости растяжения 5 мм/мин). Расчетная длина образцов составляла 100 мм, а ширина 10 мм.

Для расчета политермических и изотермических сечений, неравновесной кристаллизации и количественного анализа фазового состава экспериментальных сплавов использовали программу Thermo-Calc (база данных TTAL5) [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе с использованием программы Thermo-Calc были рассчитаны политермические сечения системы Al–Cu–Mn–Fe–Si–Mg–Zn при постоянных концентрациях меди (2%) и марганца (1.5%) (рис. 1, 2). Они позволяют проанализировать раздельное влияние каждого из рассматриваемых элементов на фазовый состав базового сплава со средним содержанием остальных элементов. Из рис. 1а видно, что магний оказывает определенное влияние на фазовый состав базового сплава. Можно отметить подавление образования фазы Al_2Cu при концентрации магния выше 0.4% и образования фаз Mg_2Si и S (Al_2CuMg) при концентрациях магния от 0.4% и 1% соответственно. Кроме того, магний значительно снижает температуру равновесного солидуса (T_s). В отличие от магния цинк практически не влияет на фазовый состав и лишь незначительно снижает T_s при концентрациях до 2% (рис. 1б). Политермические сечения с переменной концентрацией железа и кремния (рис. 2) показывают существенное усложнение фазового состава при добавлении этих элементов в базовые сплавы. Железо незначительно влияет на солидус (рис. 2а), в то время как при повышении концентрации кремния выше 0.4% значение T_s резко снижается (рис. 2б), остава-

ясь тем не менее на достаточно высоком уровне (около 550°C при 1%Si).

Как известно, в условиях неравновесной кристаллизации полное затвердевание может завершаться при более низких температурах по сравнению с T_s , что можно оценить по модели Sheil-Gulliver [23, 24]. Расчетные зависимости массовой доли твердых фаз от температуры, полученные по данной модели для экспериментальных сплавов, приведены на рис. 3. Из рис. 3а следует, что в сплаве А-0 кристаллизация должна закончиться при 547°C с образованием фазы Al_2Cu . В сплаве А-1 неравновесный солидус (T_{NS}) намного ниже, что обусловлено присутствием в его составе кремния, приводящего к образованию эвтектики (Al)+ Al_2Cu +Si [25, 26]. Наличие магния в сплаве А-2 также сильно снижает T_{NS} , что обусловлено образованием фазы S (рис. 3б) в составе эвтектики (Al)+ Al_2Cu +S [25, 26]. В сплаве А-3, содержащем оба элемента (Mg и Si), вместо S-фазы образуется фаза Mg_2Si , а последней фазы Al_2Cu (рис. 3г), вероятно, в составе многофазной эвтектики [25, 26]. Также следует отметить, что в Fe-содержащих сплавах А-1 и А-3 фаза $Al_6(Fe, Mn)$ кристаллизуется первично, а далее происходит образование фазы $Al_{15}(Mn, Fe)_3Si_2$ в результате эвтектической реакции.

Анализ микроструктур слитков, приведенных на рис. 4, показывает, что фазовый состав всех экспериментальных сплавов достаточно хорошо коррелирует с расчетными зависимостями T – Q (рис. 3). Единственное несоответствие заключается в том, что в сплавах А-1 и А-3 происходит подавление образования фазы $Al_6(Fe, Mn)$. Как известно из ранних исследований [10–12], это является следствием повышенной скорости охлаждения слитков при кристаллизации и низкой диффузии марганца при высоких температурах, из-за чего этот элемент в сплавах А-0 и А-2 (рис. 4а, в) практически полностью остается в твердом растворе алюминия, а в сплавах с железом и кремнием А-1, А-3 (рис. 4б, г) частично расходуется на образование фазы $Al_{15}(Mn, Fe)_3Si_2$. В качестве примера на рис. 5 приведены карты распределения элементов в микроструктуре слитка сплава А-3, подтверждающие идентификацию фаз $Al_{15}(Mn, Fe)_3Si_2$, Al_2Cu , и Mg_2Si .

Горячая прокатка приводит к уменьшению количества эвтектических частиц Cu-содержащих фаз из-за их частичного растворения в (Al) в процессе нагрева при 400°C (перед прокаткой и в процессе ее проведения). В сплавах А-1 и А-3 морфология частиц $Al_{15}(Mn, Fe)_3Si_2$ существенно улучшается вследствие их фрагментации. Кроме того, происходит формирование строчек, состоящих из фрагментированных частиц фаз кри-

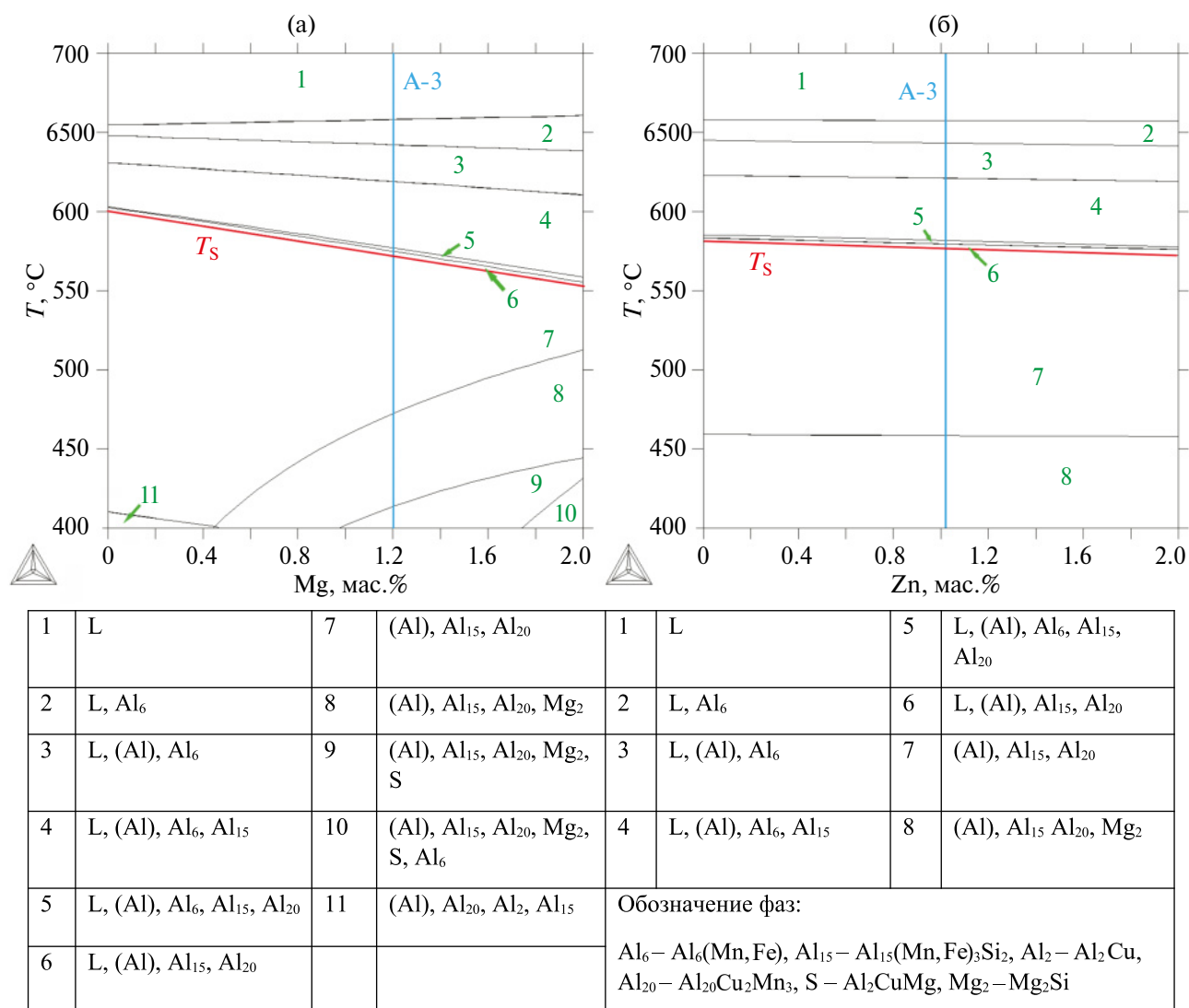


Рис. 1. Политермические сечения системы Al–Cu–Mn–Fe–Si–Mg–Zn при 2%Cu, 1.5%Mn, 0.4%Fe и 0.4%Si: (а) при 1%Zn; (б) при 1%Mg.

сталлизионного происхождения, по границам дендритных ячеек (Al), вытянутых в направлении прокатки. Во всех сплавах начинается формирование дисперсоидов Al₂₀Cu₂Mn₃ из-за частичного распада (Al). Холодная прокатка не оказывает влияния на фазовый состав, отмечается лишь дальнейшее дробление частиц Fe-содержащих фаз и повышение равномерности их распределения.

Предполагая, что после отжига холоднокатаных листов при 400°C возможно формирование фазового состава, близкого к равновесному, был проведен расчет изотермических разрезов рассматриваемой системы для данной температуры (рис. 6). Из рис. 6а следует, что добавление магния и цинка (по 1%) в базовый сплав

не меняет его фазовый состав, в котором кроме (Al) должна присутствовать единственная избыточная фаза Al₂₀Cu₂Mn₃. Из этого следует, что в сплаве А-2 данные элементы должны быть полностью растворены в (Al). Из рис. 6а также вытекает, что при повышении концентрации магния в сплаве А-2 более 1.2% следует ожидать появления S-фазы. Фазовый состав сплава А-1 сложнее, поскольку расчет показывает наличие фазы Al₁₅(Mn, Fe)₃Si₂, содержащей Fe, Mn и Si, а также фазы Al₂Cu (рис. 6б). Фазовый состав наиболее легированного сплава А-3 вытекает из изотермических разрезов, приведенных на рис. 6в, г, согласно которым в нем должны присутствовать фазы Al₂₀Cu₂Mn₃, Mg₂Si, S и Al₁₅(Mn, Fe)₃Si₂. Также следует отметить, что в сплаве А-3 одно-

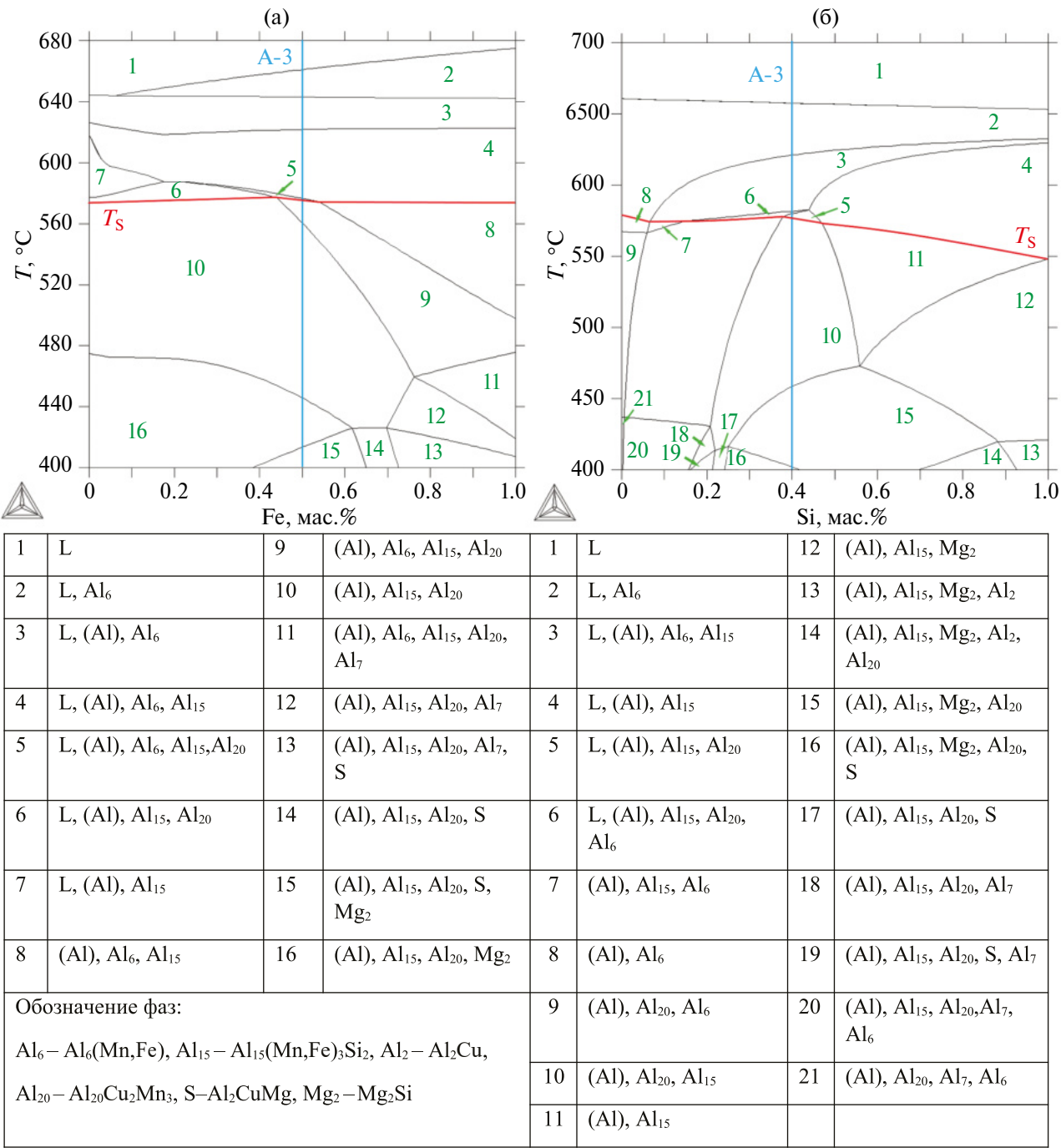


Рис. 2. Политермические сечения системы Al–Cu–Mn–Fe–Si–Mg–Zn при 2%Cu, 1.5%Mn, 1%Mg и 1%Zn: (а) при 0.4%Si, (б) при 0.4%Fe.

временное снижение концентрации железа и кремния вплоть до 0.1% не повлечет за собой изменение фазового состава так же, как и изменение концентрации магния до 0.5%.

Микроструктура холоднокатаных листов экспериментальных сплавов после отжига при температуре 400°C в течение 3 ч показывает наличие раздробленных избыточных фаз (рис. 7),

которые не растворились при отжиге. Поскольку нельзя точно идентифицировать фазы методом МРСА из-за их малого размера, были проведены расчеты долей фаз в экспериментальных сплавах при 400°C. Из табл. 2 вытекает, что в сплавах А-1 и А-3 доля фазы Al₁₅(Mn,Fe)₃Si₂ в 4-5 раз больше по сравнению со сплавами А-0 и А-2. Однако следует отметить, что расчет равно-

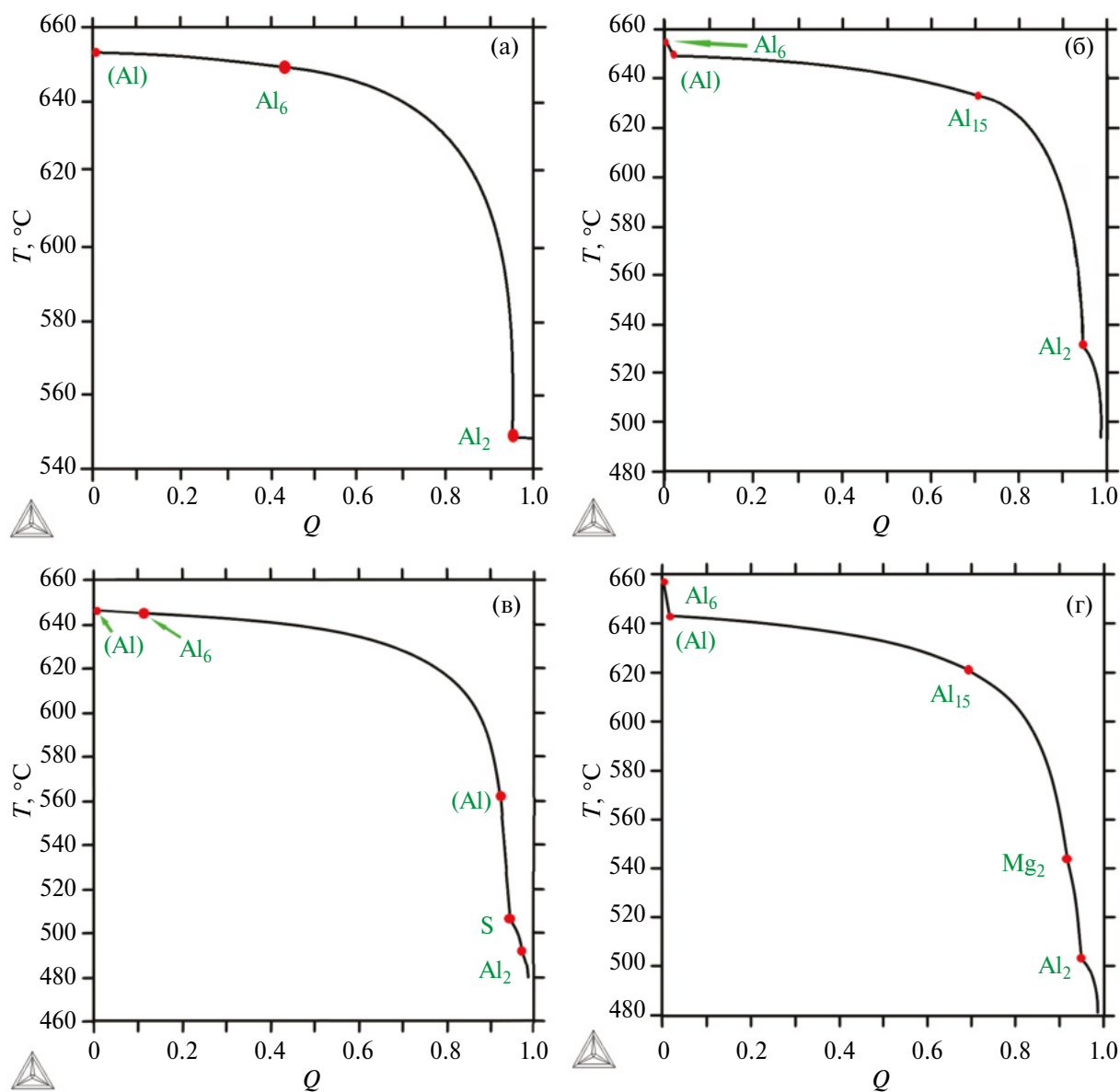


Рис. 3. Расчетные зависимости массовой доли твердых фаз (Q) от температуры при неравновесной кристаллизации для экспериментальных сплавов (см. табл. 1): (а) А-0; (б) А-1; (в) А-2; (г) А-3. Обозначение фаз см. на рис. 1, 2.

Таблица 2. Расчетные параметры фазового состава экспериментальных сплавов при 400°C

Сплав ¹	Доля фаз ² , мас.%						Концентрация в (Al), мас.%						T_s^3 , °C
	(Al)	Al ₂	S	Al ₂₀	Al ₁₅	Mg ₂ Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Fe	Si	
А-0	91.8	-	-	7.23	0.96	-	1.04	-	-	0.06	<0.01	<0.01	610
А-1	91	0.72	-	3.06	5.18	-	1.47	-	-	0.05	<0.01	<0.01	600
А-2	92	-	-	6.9	1.05	-	1.06	1.1	1.2	0.05	<0.01	<0.01	580
А-3	90.8	-	1.38	3.36	4.3	0.19	1.22	0.95	1.17	0.05	<0.01	0.01	565

¹Состав см. в табл.1, ²обозначение фаз см. на рис. 1, 2, 6, ³равновесный солидус.

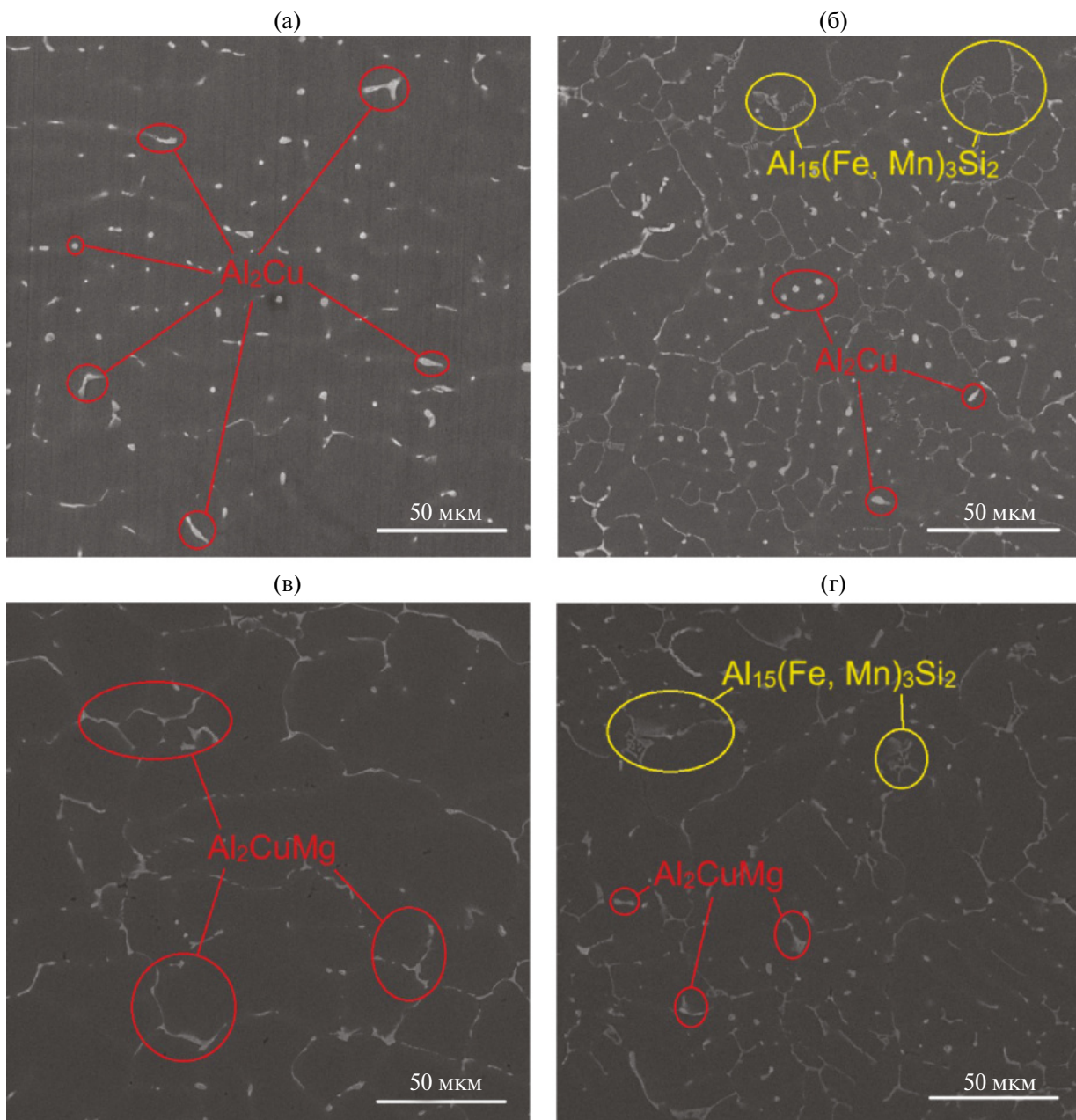


Рис. 4. Микроструктура слитков экспериментальных сплавов, СЭМ: (а) А-0; (б) А-1; (в) А-2; (г) А-3.

весного фазового состава не позволяет оценить распределение марганца между частицами кристаллизационного происхождения и дисперсоидами. Сопоставляя микроструктуры сплавов, становится понятно, что большая часть частиц представляет фазу $\text{Al}_{15}(\text{Mn, Fe})_3\text{Si}_2$, которая образовалась при литье по эвтектической реакции (см. рис. 3). Следует отметить существенное улучшение морфологии частиц этой фазы после деформации и отжига по сравнению с литым состоянием, что обусловлено их фрагментацией в процессе деформации. Именно компактная

морфология частиц, вероятно, и обусловила получение бездефектных холоднокатаных листов, даже при наличии большого количества железа и кремния.

Расчет состава (Al) показывает полное растворение в нем Mg и Zn (в сплавах А-2 и А-3), в то время как концентрации Mn, Fe и Si пренебрежимо малы. Концентрация меди в (Al) несколько меньше, чем ее концентрация в сплаве, поскольку этот элемент также связан в фазу $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, которая формируется при отжиге в виде дисперсоидов, выявляемых методом ПЭМ

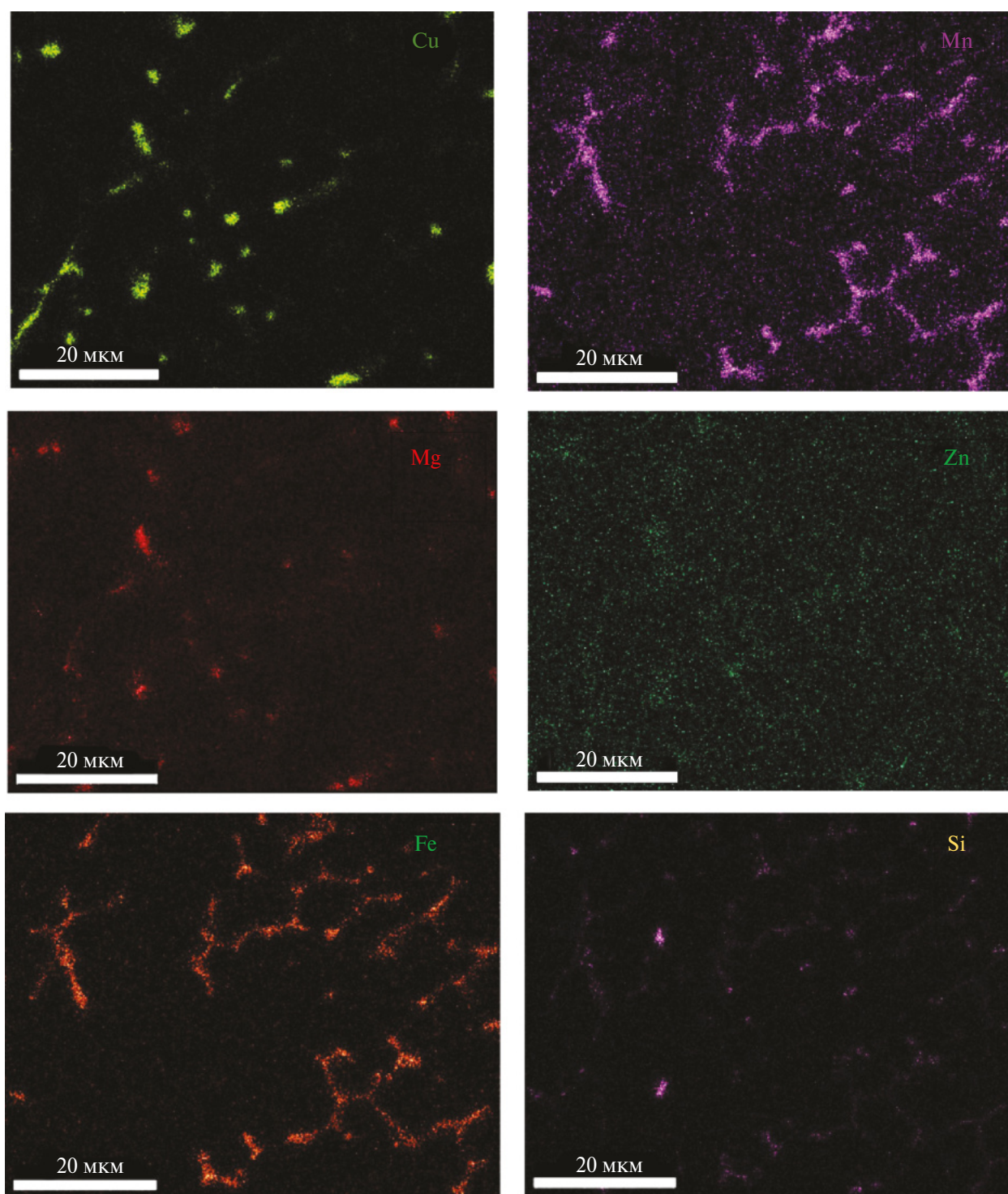
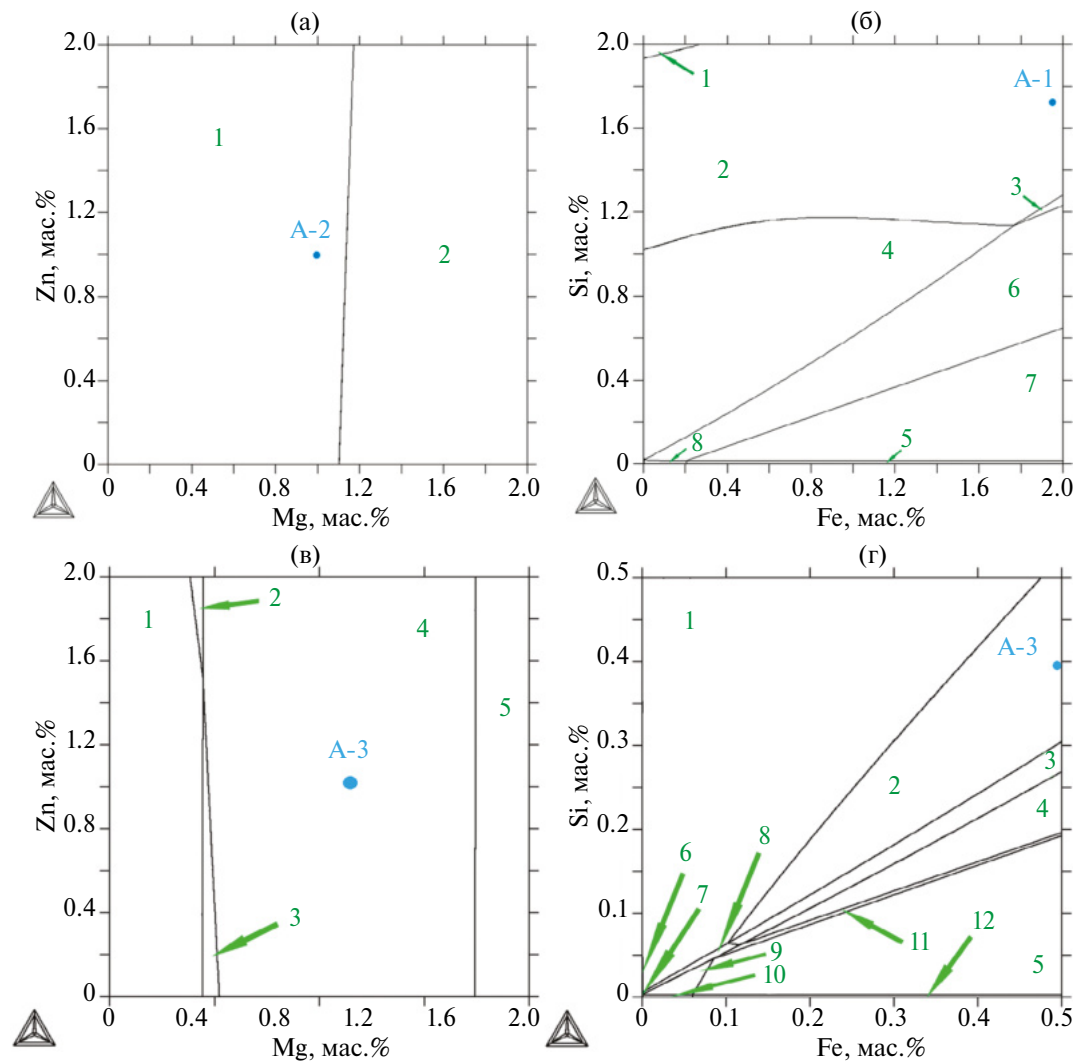


Рис. 5. Карты распределения элементов в микроструктуре слитка сплава А-3, МРСА.

(рис. 8). Отжиг при 400°C сохраняет полностью нерекристаллизованную структуру во всех сплавах. Размер субзерен составляет менее 1 мкм, а плотность дислокаций в ряде мест еще достаточно высока (рис. 8а). Размер большин-

ства дисперсоидов не превышает 100 нм, лишь некоторые из них укрупняются до 150–200 нм. Их распределение достаточно равномерное, как видно из рис. 8б. Очевидно, что именно Mn-содержащие дисперсоиды препятствуют рекри-



Номер	а	б	в	г
1	(Al), Al ₂₀	(Al), Al ₂ , Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Al ₂ , Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Mg ₂ , Al ₁₅
2	(Al), Al ₂₀ , S	(Al), Al ₂ , Al ₂₀ , Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Mg ₂ , S, Al ₁₅
3		(Al), Al ₂ , Al ₂₀ , Al ₁₅ , Al ₇	(Al), Al ₂₀ , Mg ₂ , Al ₂ , Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , S, Al ₁₅
4		(Al), Al ₂₀ , Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Mg ₂ , S, Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Al ₇ , S, Al ₁₅
5		(Al), Al ₂₀ , Al ₆ , Al ₇	(Al), Al ₂₀ , Mg ₂ , Al ₆ , S, Al ₁₅	(Al), Al ₂₀ , Al ₆ , Al ₇ , Al ₁₅
6		(Al), Al ₂₀ , Al ₁₅ , Al ₇		(Al), Al ₂₀ , Mg ₂
7		(Al), Al ₂₀ , Al ₁₅ , Al ₆ , Al ₇		(Al), Al ₂₀
8		(Al), Al ₂₀ , Al ₇		(Al), Al ₂₀ , Al ₁₅
9	Обозначение фаз: 10 Al ₆ – Al ₆ (Mn,Fe), Al ₁₅ – Al ₁₅ (Mn,Fe) ₃ Si ₂ , Al ₂ – Al ₂ Cu, 11 Al ₂₀ – Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃ , S – Al ₂ CuMg, Mg ₂ – Mg ₂ Si, Al ₇ – Al ₇ Cu ₂ Fe			(Al), Al ₂₀ , Al ₆ , Al ₁₅
10				(Al), Al ₂₀ , Al ₆
11				(Al), Al ₂₀ , Al ₇ , Al ₁₅
12				(Al), Al ₂₀ , Al ₆ , Al ₇

Рис. 6. Изотермические сечения систем Al–Cu–Mn–Mg–Zn (а), Al–Cu–Mn–Fe–Si (б) и Al–Cu–Mn–Fe–Si–Mg–Zn (в, г) при 2%Cu, 1.5%Mn и 400°С: в) при 0.5%Fe и 0.4%Si; г) при 1%Mg и 1%Zn.

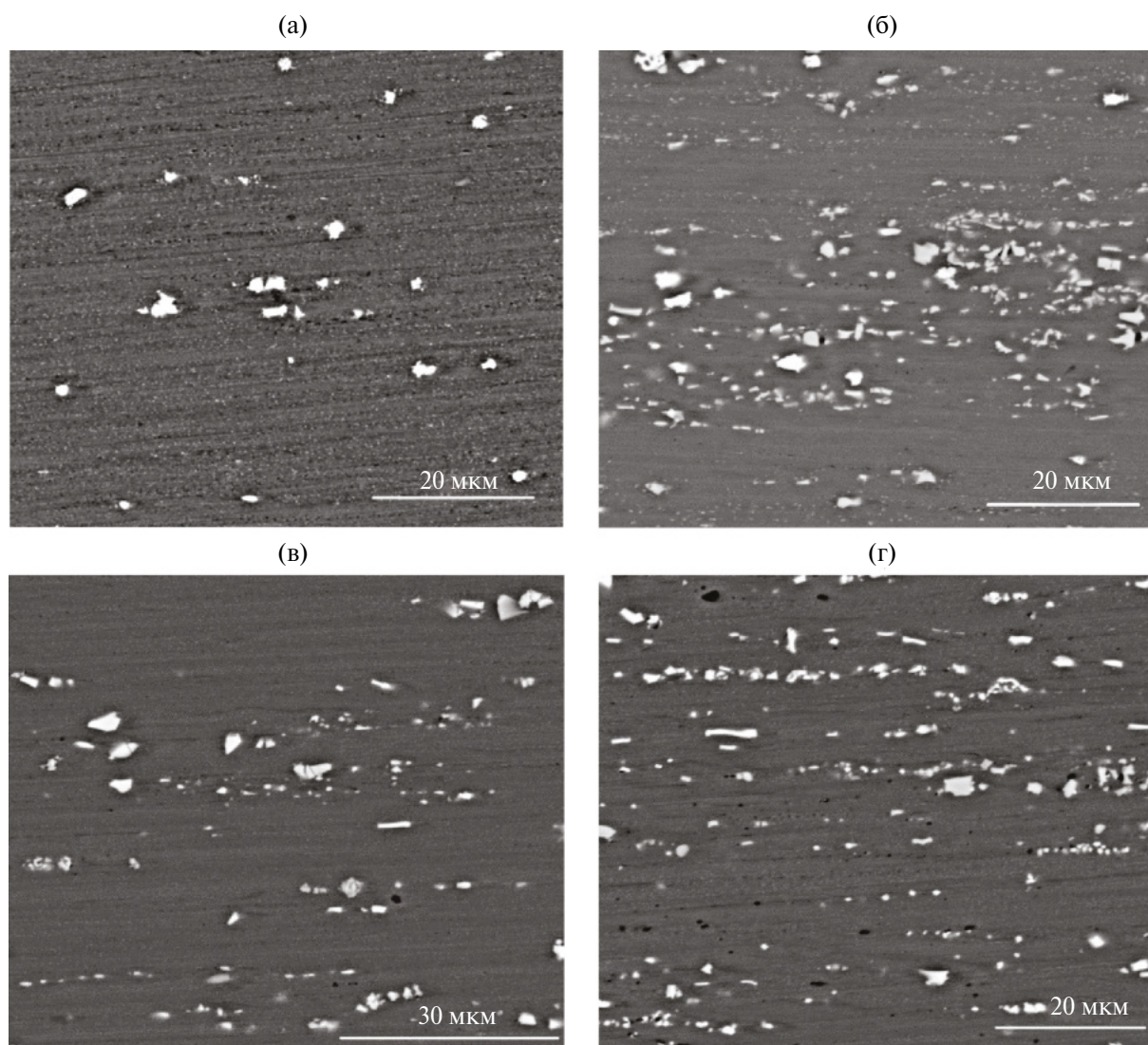


Рис. 7. Микроструктура холоднокатаных листов экспериментальных сплавов после отжига при 400°C, СЭМ: (а) А-0; (б) А-1; (в) А-2; (г) А-3.

сталлизации и росту субзерен, как это следует из рис. 8в.

Сравнение механических свойств 4-х сплавов показывает, что различия между ними согласуются с различием в фазовом составе. Как видно из табл. 3, сплав А-1 менее прочен, чем сплав А-0, что можно объяснить частичным связыванием Mn в эвтектические включения фазы $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$ и, как следствие, меньшим количеством дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. С другой стороны, большая прочность сплава А-2 обусловлена более легированным (Al), в котором полностью растворены Mg и Zn. В сплаве А-3 прочностные свойства имеют промежуточные значения из-за противоположного влияния этих двух факторов. Следует отметить, что

пластичность всех сплавов находится примерно на одном уровне, что можно связать с компактной морфологией включений фазы $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$. В отличие от иглообразных частиц, характерных для большинства других Fe-содержащих фаз, такая морфология не приводит к охрупчиванию [16–18, 25].

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что совместное добавление Fe, Si, Mg и Zn в количестве более 3% (сплав А-3) в базовый сплав Al–2%Cu–1.5%Mn позволяет сохранить механические свойства на исходном уровне. Из этого вытекает принципиальная возможность использования разнообразного вторичного сырья для изготовления сплавов типа АЛТЭК, состав которых разработан для

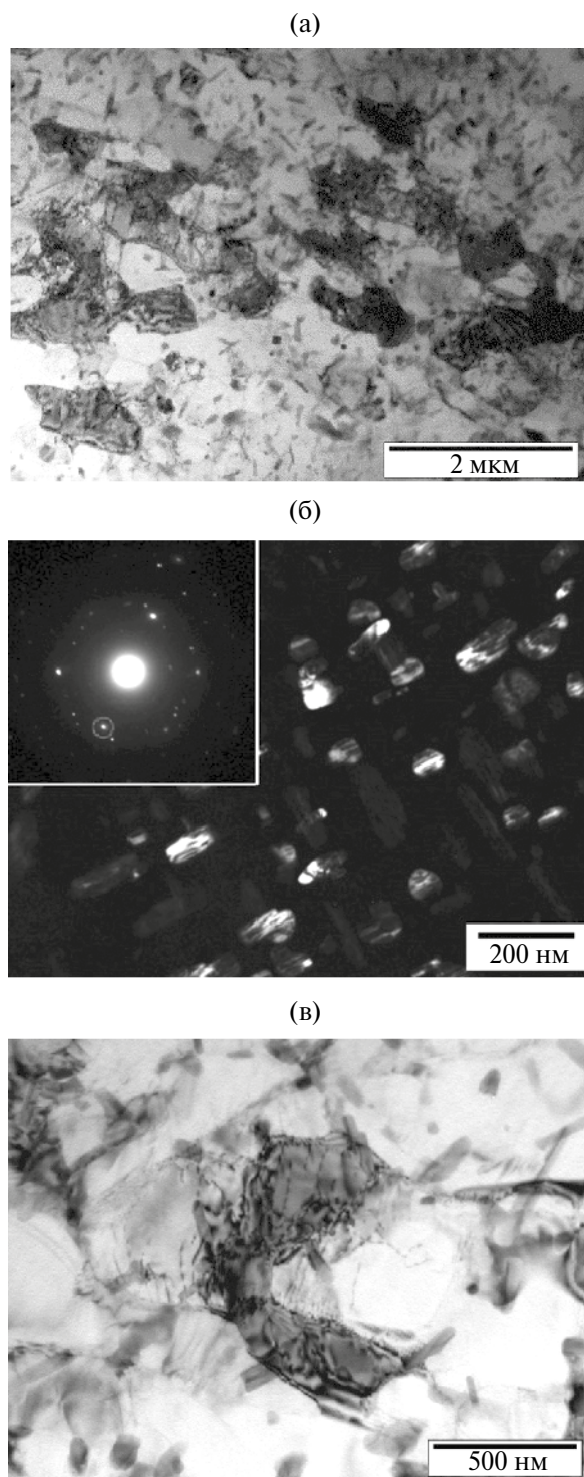


Рис. 8. Дисперсоиды $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ в структуре отожженного холоднокатаного листа сплава А-2, ПЭМ: (а), (в) светлопольные изображения; (б) темнопольное изображение в рефлексе $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$.

получения в структуре максимального количества наноразмерных дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ без использования операций гомогенизации и закалки.

Таблица 3. Механические свойства холоднокатаных листов экспериментальных сплавов после 3-часового отжига при 400°C

Сплав ¹	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	Твердость, HV
А-0	304	226	7.1	84
А-1	276	189	5.8	82
А-2	358	280	6.0	100
А-3	322	202	7.3	88

¹См. в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием расчетных и экспериментальных методов изучено влияние магния, цинка, железа и кремния на фазовый состав слитков и холоднокатаных листов базового сплава $\text{Al}-2\%\text{Cu}-1.5\%\text{Mn}$.

Расчет политермических и изотермических разрезов системы $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{Mg}-\text{Zn}$ при 2%Cu и 1.5%Mn показывает существенное усложнение фазового состава при добавлении рассматриваемых элементов в базовый сплав. Помимо фаз Al_2Cu и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ возможно образование новых фаз: $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$, $\text{Al}_{15}(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{Si}_2$, $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$ и Mg_2Si .

Показано, что компактная морфология эвтектических включений фазы $\text{Al}_{15}(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{Si}_2$, способствует высокой деформационной пластичности, позволяя получать бездефектные холоднокатаные листы даже при суммарном содержании Fe и Si около 1%.

Показано, что добавление только Fe и Si снижает прочностные свойства сплава, что обусловлено частичным связыванием марганца в фазу $\text{Al}_{15}(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{Si}_2$, а добавление только Mg и Zn увеличивает прочность из-за их растворения в (Al). Таким образом совместное добавление всех 4-х элементов в базовый сплав взаимно уравнивает влияние этих факторов.

Установлено, что совместное добавление Fe, Si, Mg и Zn в количестве более 3% (сплав А-3) в базовый сплав (сплав А-0) позволяет сохранить механические свойства на исходном уровне ($\sigma_B = 300-320$ МПа, $\sigma_{0.2} = 200-220$ МПа, $\delta \sim 7\%$). Из этого вытекает принципиальная возможность использования для изготовления данного сплава, не требующего гомогенизации и закалки, разнообразного вторичного сырья, содержащего данные элементы.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-19-00249-П (<https://rscf.ru/project/20-19-00249/>).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaunky V.C.* Are Shocks To Aluminium Consumption Transitory Or Permanent? // *Rev. Appl. Economics*. 2013. V. 9. P. 21–37.
2. *Babcsán N.* Aluminium infinite green circular economy—theoretical carbon free infinite loop, combination of material and energy cycles // *Solutions for Sustainable Development*. CRC Press. 2019. P. 205–210.
3. *Brough D., Jouhara H.* The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery // *Intern. J. Thermofluids*. 2020. V. 1. P. 100007.
4. *Ashkenazi D.* How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives // *Techn. Forec. Soc. Change*. 2019. V. 143. P. 101–113.
5. *Pedneault J., Majeau-Bettez G., Pauliuk S., Margni M.* Sector-specific scenarios for future stocks and flows of aluminum: An analysis based on shared socioeconomic pathways // *J. Industrial Ecology*. 2022. V. 26. № 5 P. 1728–1746.
6. *Sivanur K., Umananda K.V., Pai D.* Advanced materials used in automotive industry—a review // *AIP Conference Proceedings*. 2021. V. 2317. № 1. P. 020032.
7. *Zheng K., Politis D.J., Wang L., Lin J.A.* Review on forming techniques for manufacturing lightweight complex-shaped aluminium panel components // *Intern. J. Lightweight Mater. Manufacture*. 2018. V. 1. № 2. P. 55–80.
8. *Kermanidis A.T.* Aircraft aluminum alloys: Applications and Future Trends // *Revolutionizing Aircraft Mater. Processes*. 2020. P. 21–55.
9. *Yang C., Zhang L., Chen Z., Gao Y., Xu Z.* Dynamic material flow analysis of aluminum from automobiles in China during 2000–2050 for standardized recycling management // *J. Cleaner Production*. 2022. V. 337. P. 130544.
10. *Zhao Y., Zhang W., Yang C., Zhang D., Wang Z.* Effect of Si on Fe-rich intermetallic formation and mechanical properties of heat-treated Al–Cu–Mn–Fe alloys // *J. Mater. Research*. 2018. V. 33. № 8. P. 898–911.
11. *Belov N.A., Cherkasov S.O., Korotkova N.O., Yakovleva A.O., Tsydenov K.A.* Effect of Iron and Silicon on the Phase Composition and Microstructure of the Al-2% Cu-2% Mn (wt%) Cold Rolled Alloy // *Phys. Met. Metallogr.* 2021. V. 122. P. 1095–1102.
12. *Belov N.A., Akopyan T.K., Korotkova N.O., Cherkasov S.O., Yakovleva A.O.* Effect of Fe and Si on the phase composition and microstructure evolution in alloy Al-2wt.%Cu-2wt.%Mn during solidification, cold rolling and annealing // *JOM*. 2021. V. 16. № 1. P. 3827–3837.
13. *Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O.* Comparative analysis of structure evolution and thermal stability of experimental AA2219 and model Al-2wt.%Mn-2wt.%Cu cold rolled alloys // *J. Alloys Compounds*. 2021. V. 864. P. 158823.
14. *Mondol S., Alam T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K.* Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 687. P. 221–231.
15. *He H., Yi Y., Huang S., Zhang Y.* Effects of cold pre-deformation on dissolution of second-phase Al₂Cu particles during solution treatment of 2219 Al–Cu alloy forgings // *Mater. Charact.* 2018. V. 135. P. 18–24.
16. *Shakiba M., Parson N., Chen X.-G.* Hot deformation behavior and rate-controlling mechanism in dilute Al–Fe–Si alloys with minor additions of Mn and Cu // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V. 636. P. 572–581.
17. *Sakow S., Tokunaga T., Ohno M., Matsuura K.* Microstructure refinement and mechanical properties improvement of Al–Si–Fe alloys by hot extrusion using a specially designed high-strain die // *J. Mater. Process. Technol.* 2020. V. 277. P. 1116447.
18. *Shakiba M., Parson N., Chen X.-G.* Effect of homogenization treatment and silicon content on the microstructure and hot work ability of dilute Al–Fe–Si alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 619. P. 180–189.
19. *Belov N.A., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Cherkasov S.O.* The effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of cold-rolled sheets made of Al–Cu–Mn alloys with varying copper to manganese ratios // *Tsetnye Met.* 2021. V. 9. P. 80–86.
20. *Korotkova N.O., Shurkin P.K., Cherkasov S.O., Aksenov A.A.* Effect of Copper Concentration and Annealing Temperature on the Structure and Mechanical Properties of Ingots and Cold-Rolled Sheets of Al-2% Mn Alloy // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. V. 63. № 2. P. 190–200.
21. *Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Tsydenov K.A.* Simultaneous Increase of Electrical Conductivity and Hardness of Al-1.5 wt.% Mn Alloy by Addition of 1.5 wt.% Cu and 0.5 wt.% Zr // *Metals*. 2019. V. 9. № 12. P. 1246.
22. Information on <http://www.thermocalc.com>. Accessed 9 January 2024.
23. *Scheil E.* Bemerkungen zur schichtkristallbildung // *Intern. J. Mater. Research*. 1942. V. 34. № 3. P. 70–72.
24. *Pelton A.D., Eriksson G., Bale C.W.* Scheil–Gulliver constituent diagrams // *Metal. Mater. Trans. A*. 2017. V. 48. P. 3113–3129.
25. *Золоторевский В.С., Белов Н.А.* Металловедение литейных алюминиевых сплавов. МИСиС, 2005. 376 с.
26. *Bäckerud L., Chai G., Tamminen J.* Solidification characteristics of aluminum alloys, Volume 1: Foundry Alloys, first ed. Oslo: Skanuminium, 1986. 159 p.

**PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE
OF Al–Cu–Mn–Mg–Zn–Fe–Si ALLOYS CONTAINING
2% Cu AND 1.5% Mn**

K. A. Tsydenov^{1, *} and N. A. Belov¹

¹National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia

**e-mail: kirilcydenov@yandex.ru*

Calculations and experimental methods are used to study the collective and individual effect of Zn, Mg, Fe, and Si additions on the phase composition and structure of cast and cold-rolled aluminum alloys containing 2% Cu and 1.5% Mn. The combined additions of these elements of more than 3% to the base alloy were found to allow the mechanical properties of cold-rolled alloys to be kept at a level of properties of deformed base alloy despite the substantial complication of the phase composition. This largely is due to the completely fixing iron into the eutectic inclusions of the $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ phase. From this, it follows the fundamental possibility of using a variety of secondary raw materials for the preparation of this alloy, which does not require homogenizing and quenching.

Keywords: aluminum alloys, Al–Cu–Mn system, phase composition, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ dispersoids, secondary raw materials

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'71'24:539.89

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cu–Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2024 г. А. Э. Свирид^а*, Н. Н. Куранова^а, В. Г. Пушин^а, С. В. Афанасьев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: svirid@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии изучены предмартенситные состояния и их связь с мартенситными превращениями в сплавах с эффектом памяти формы Cu–38 мас.%Zn и Cu–39.5 мас.%Zn. Выполнен анализ наблюдаемого диффузного рассеяния электронов, в том числе в экспериментах *in situ* при нагреве и охлаждении, и дефектности внутренней субструктуры аустенита и мартенсита. Основываясь на кристаллоструктурных данных, полученных в предмартенситном состоянии, предложены кристаллографические модели мартенситной перестройки $\beta_2 \rightarrow \beta_2'$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2''$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$.

Ключевые слова: медные сплавы, закалка, термоупругое мартенситное превращение, микроструктура, эффекты диффузного рассеяния и твдировый контраст, модель предмартенситного состояния

DOI: 10.31857/S0015323024070055, EDN: JRMZZY

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних нескольких десятков лет большое внимание уделялось изучению предмартенситных явлений и мартенситных превращений как в сталях, так и в сплавах на основе цветных металлов. Цветные сплавы, испытывающие термоупругие мартенситные превращения (ТМП), привлекают обусловленными этими превращениями эффектами памяти формы (ЭПФ), эластичностью, демпфированием и составляют особую важную группу интеллектуальных и конструкционных материалов [1–7].

Анализ влияния химического состава, внешних температурных и силовых воздействий на ТМП позволил установить температурную зависимость ТМП, морфологию и типы мартенситных фаз, свойства и ряд новых физических эффектов в сплавах с ТМП [8–11]. Кроме того, в настоящее время к традиционным экспериментальным подходам по изучению фазовых термоупругих мартенситных переходов добавились теоретические представления, основанные на построении моделей, описывающих структурно-фазовые превращения и формирование мартенситных кристаллов [12, 13].

Крайне важными остаются исследования и предпереходных предмартенситных состояний, оказывающих ключевое влияние как на особен-

ности зарождения и последующий рост мартенситных кристаллов при ТМП, так и на физико-механические свойства [2, 5, 6].

Легированные β -сплавы, атомноупорядоченные на основе сверхструктур $B2$ и $D0_3$, с ТМП и ЭПФ систем Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Al–Zn, Cu–Zn–Sn и других на их основе отличают лучшие по сравнению с $B2$ -сплавами никелида титана тепло- и электропроводность, технологическая обрабатываемость и гораздо меньшая стоимость производства [1–4]. Монокристаллы медных сплавов обладают превосходными характеристиками ЭПФ, но в поликристаллическом состоянии они имеют неудовлетворительные пластичность, прочность, трещиностойкость и усталостную долговечность [2, 3, 14]. В частности, это обусловлено тем, что релаксация полей упругих напряжений, возникающих при эстафетной передаче деформации скольжением, двойникованием или ТМП через границы зерен, затруднена в сплавах, упорядоченных по типу $B2$ или $D0_3$, что провоцирует образование трещин на границах крупных зерен и непосредственно приводит к хрупкому интеркристаллитному разрушению.

В настоящее время пластичные сплавы Cu–Zn являются более предпочтительными для практического применения [2, 3, 14]. При кон-

центрации Zn в пределах 38–42% в них отсутствует эвтектидный распад и, как следствие, не наблюдается интеркристаллитное разрушение, позволяя использовать их в качестве интеллектуальных сплавов с ЭПФ [2, 3].

В β -сплавах Cu–Zn, как и в β -сплавах Cu–Al–Ni [15–22], кинетикой распада высокотемпературной β -фазы и температурами ТМП можно управлять посредством легирования и/или скоростью охлаждения при закалке из высокотемпературной β - или $(\alpha+\beta)$ -области [2, 3, 23, 24]. Даже при быстром охлаждении неупорядоченные α - и β -фазы испытывают некоторое расслоение (с возможным обогащением β и, соответственно, обеднением α -фазы) и фазовый переход “беспорядок–порядок” с образованием новой β_2 -фазы, характеризующейся упорядоченной структурой типа *B2*. И, кроме того, начиная от температуры несколько выше комнатной (КТ), при охлаждении реализуется ТМП из ОЦК в тетрагональную *3R*, моноклинную (близкую к орторомбической) *9R* и гексагональную *2H* структуру с последовательностью “укладок” плоскостей *ABC*, *ABCB*, *CACAB* и *AB* соответственно. [2–4]. Зависимости критических температур начала прямого (M_s) и конца обратного (A_f) ТМП, а также температура T_0 , отвечающая равной концентрации α - и β -фаз в двухфазной области $(\alpha+\beta)$, приведены в работах [2, 3, 24].

Ранее было также установлено, что медные β -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости C' по системе сдвига $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ и, соответственно, рост упругой анизотропии $A=C_{44}/C'$ [2, 3, 6, 22]. Однако структурные особенности метастабильного состояния этих сплавов высокоразрешающими методами электронной микроскопии и микродифракции электронов не исследованы в полной мере [2, 3, 6, 23–24]. Поэтому целью настоящей работы является исследование особенностей микроструктуры в предмартенситном состоянии и его связи с ТМП в сплавах Cu–Zn.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы Cu–38Zn и Cu–39.5Zn (здесь и далее в мас.%) были получены из компонентов Cu и Zn чистой 99.99%. Химический состав слитков установлен методом спектрального анализа. Слитки подвергали горячей ковке в прутки сечением 10х10 мм при 700–800°C и после дополнительного отжига в печи при температуре 800°C (30 минут) закачивали в воде. Использовали оптический (ОМ) микроскоп Альтами 2С, растровый (РЭМ) и просвечивающий (ПЭМ) электронные микроскопы: Tescan Mira, Tescan G² 30

и JEM 200 CX. Анализ микроструктур и картин дифракции при низких температурах проводили в специальном держателе в ПЭМ с возможностью охлаждения образца жидким азотом.

Для количественных измерений интенсивности диффузного рассеяния электронов использовали программное обеспечение Digital Micrograph при обработке электронограмм с применением функции нормального распределения Гаусса для построения профилей интенсивности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1а, б представлены типичные ОМ- и РЭМ-картины зеренной микроструктуры закаленных послековки сплавов Cu–38Zn и Cu–39.5Zn с размерами зерен менее 50 мкм. β -аустенит данных сплавов испытал фазовый переход “беспорядок–порядок” $\beta \rightarrow \beta_2(B2)$ ниже температур 450–470°C и выше температуры M_s [2, 3]. Многозародышевый механизм перехода образует особую субструктуру так называемых антифазных доменов (АФД) [25]. Они визуализируются появлением их границ (АФГ) на светло- и темнопольном (например, в сверхструктурном отражении 001) ПЭМ-изображениях (рис. 1в, г). Ранее нами было установлено [20], что в сплавах системы Cu–Al–Ni аустенит имеет упорядоченную по типу *D0₃*-структуру, и при ТМП дальний атомный порядок наследуется структурой мартенсита. Это определяет их ориентационную кристаллоструктурную обратимость и фазовую термоупругость. В исследуемых сплавах Cu–Zn β_2 -аустенит является упорядоченным по типу *B2*. На рисунке 1в, г наблюдаются АФГ лабиринтной морфологии, ориентированные преимущественно по кристаллографическим плоскостям типа $\{100\}$ и $\{110\}$.

При ПЭМ-исследованиях на светло- и темнопольных изображениях *B2*-аустенита также виден полосчатый твидовый дифракционный контраст (рис. 2–4). При изменении угла наклона образца в гониометре происходит закономерное изменение дифракционных условий. Погасание твидового контраста отвечает условию $(\mathbf{g} \times \mathbf{R}) = 0$ (где $\mathbf{g}$ — вектор действующего отражения в обратной решетке (ОР), $\mathbf{R}$ — вектор смещений в атомно-кристаллической решетке) [6]. Следовой кристаллографический анализ показал, что “твид” на ПЭМ-изображениях ориентирован вдоль различных направлений, являющихся пересечениями плоскостей $\{110\}$ с плоскостью фольги. При этом твидовый контраст может быть образован пересекающимися полосами (например, на рис. 2а, б, 3б вследствие отражения с $\mathbf{g}$, равным 020 или 002 *B2*) или одинаково

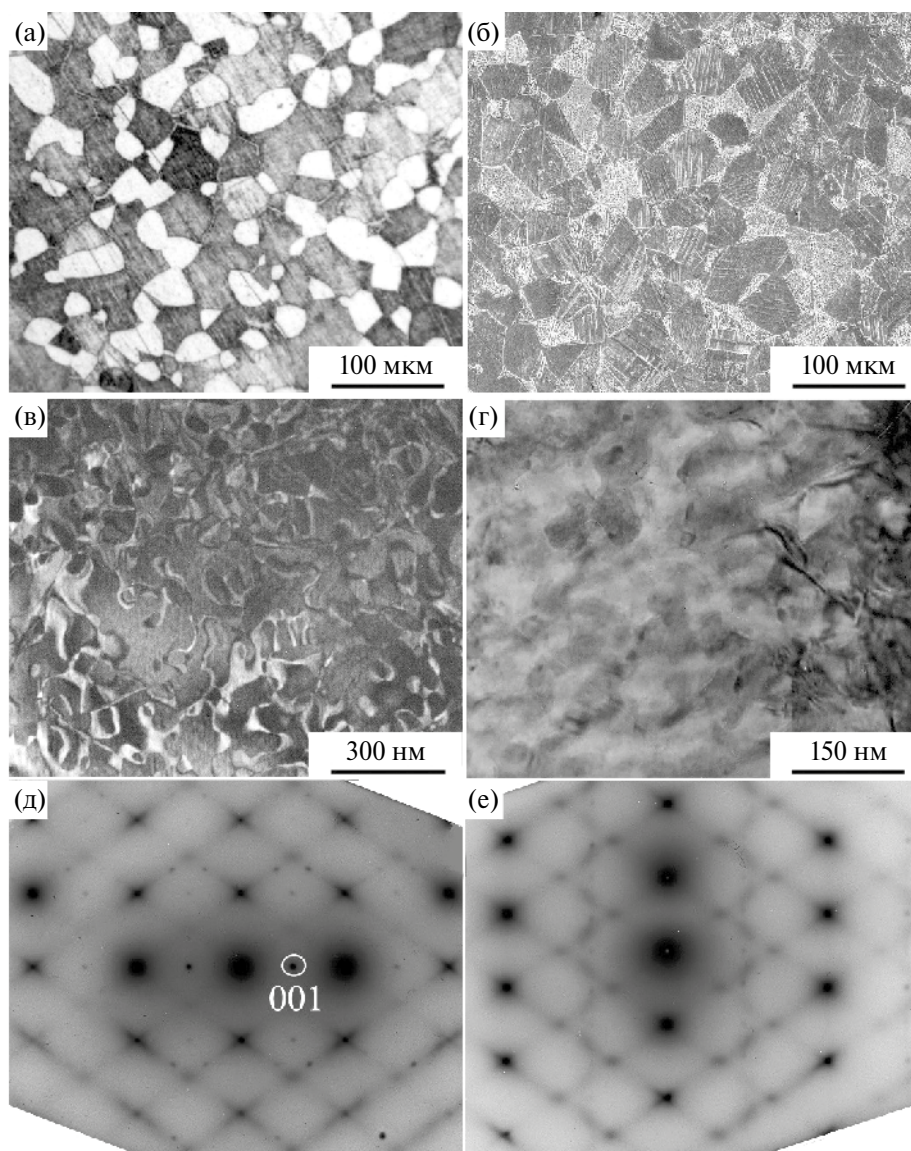


Рис. 1. ОМ (а), РЭМ (б), ПЭМ-изображения (светло- (г) и темнопольное в сверхструктурном рефлексе 001_{B2} (в)) микроструктуры и микроэлектроннограммы (с осью зоны (о.з.) $[110]_{B2}$ (д) и $[331]_{B2}$ (е)) сплавов Cu–39.5Zn (а, в, д) и Cu–38Zn (б, г, е) после закалки от 800°C , 30 мин. Исследование структуры проведено при КТ.

направленными полосами (см. рис. 3а, 4а, б для отражений с $\mathbf{g}$, равным 011_{B2}). Размеры образованных равноосных или пластинчатых элементов тонкой структуры не превышают 10 нм в зависимости от условий дифракции (рис. 2–4). На изображениях дислокаций, особенно наклонно залегающих, отмечается усиление твидового “бусчатого” контраста (рис. 3а). Дислокационная структура выявляет предпочтительные области для зарождения мартенситных кристаллов при ТМП [5, 6].

Периодические решеточные смещения атомов приводят к образованию спутников на диффузных тяжах, описываемых волновыми век-

торами $\pm\mathbf{k}$ и соответствующими им векторами поляризации $\mathbf{e}_k$ [6]. Для ОЦК-решеток показано, что моды смещений атомов описываются следующим образом:

- поперечная волна с $\mathbf{k} = 1/2\langle 110 \rangle^*$, $\mathbf{e}_k \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$;
- поперечная волна с $\mathbf{k}_1 = 1/6\langle 110 \rangle^*$, $\mathbf{e}_k \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$;
- поперечная волна с $\mathbf{k}_2 = 1/3\langle 110 \rangle^*$, $\mathbf{e}_k \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ [6].

На рис. 5 построены полные спектры волн атомных смещений в $\mathbf{k}$ -пространстве ОР изученных сплавов [6]. Периодичность диффузного рассеяния электронов и закономерные погасания и усиления твидового контраста позволяют установить их соответствие с локализованными поперечными и продольными коротко- и длинно-

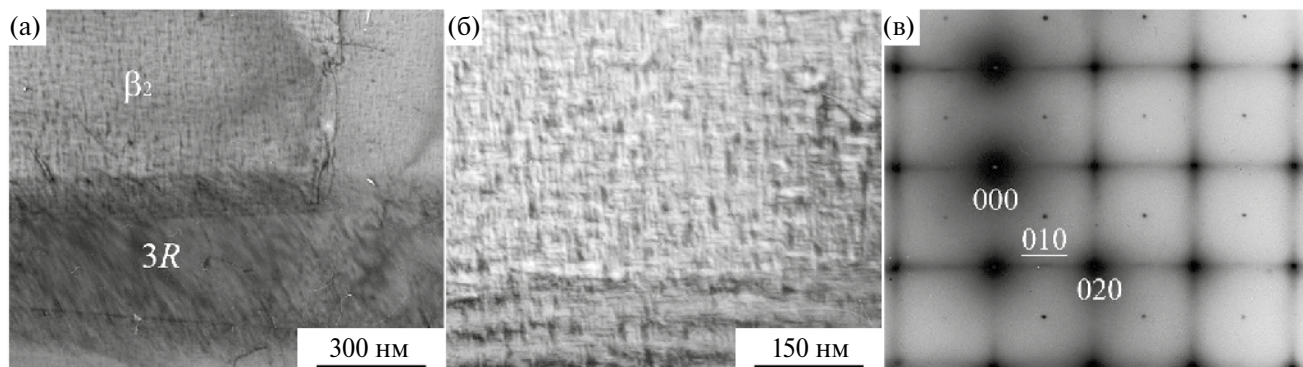


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения твидового контраста (а, б) и соответствующая микроэлектронограмма ((в) — о.з. $[100]_{\beta_2}$) двухфазного (β_2+3R)-сплава Cu–38Zn при КТ.

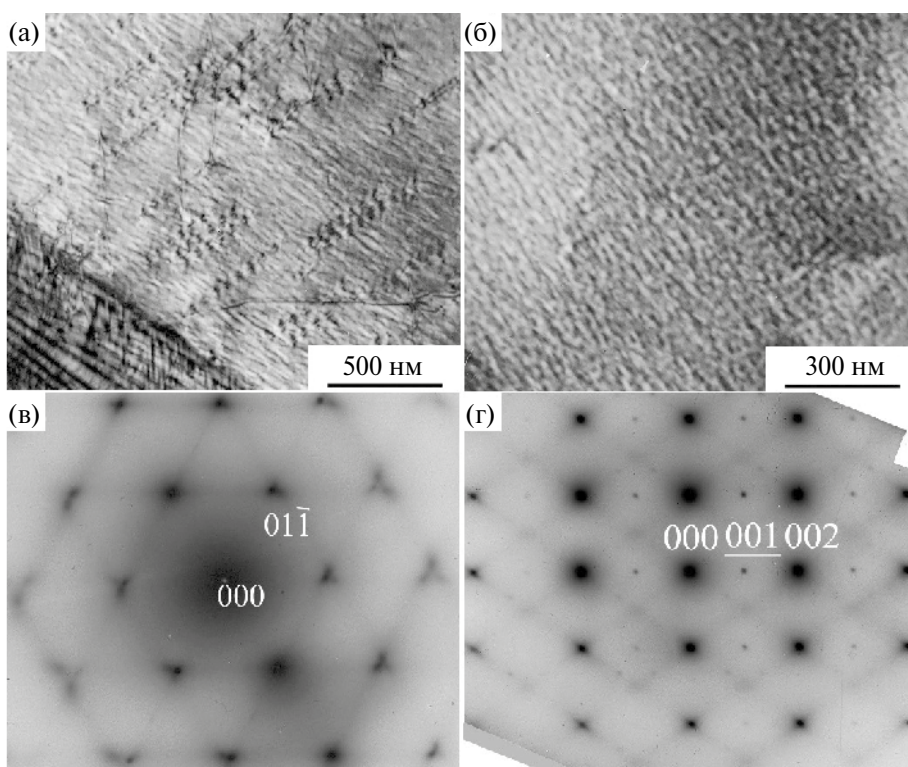


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения твидового контраста (а, б) и соответствующие микроэлектронограммы ((в) — о.з. $[111]_{\beta_2}$ и (г) — о.з. $[110]_{\beta_2}$) однофазного β_2 -сплава Cu–39.5Zn при КТ.

волновыми смещениями атомов, искажающими исходную аустенитную кристаллическую решетку [6]. Качественно они согласуются с аналогичными спектрами для $D0_3$ сплавов Cu–Al–Ni. Анализ этих данных важен для выявления структурного механизма зарождения ТМП в сплавах Cu–Zn, а также их реальной микроструктуры. Коротковолновые акустические смещения плотноупакованных по $\langle 111 \rangle$ цепочек атомов друг относительно друга в спектре тепловых колебаний (рис. 5а) в ОЦК-сплавах обуславливают рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев

$\{111\}^*$ [6]. В согласии с [5] по мере размягчения модулей упругости, особенно C' [6, 22], амплитуды и корреляции таких своеобразных линейных дефектов типа смещений атомов нарастают прежде всего для плотноупакованных плоскостей $\{110\}$. Диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ тогда, когда амплитуда и корреляции смещений цепочек атомов в плотноупакованных плоскостях $\{110\}$ выше, чем смещений плоскостей друг относительно друга [6].

Характер твидового контраста может быть описан ближним порядком смещений атомов

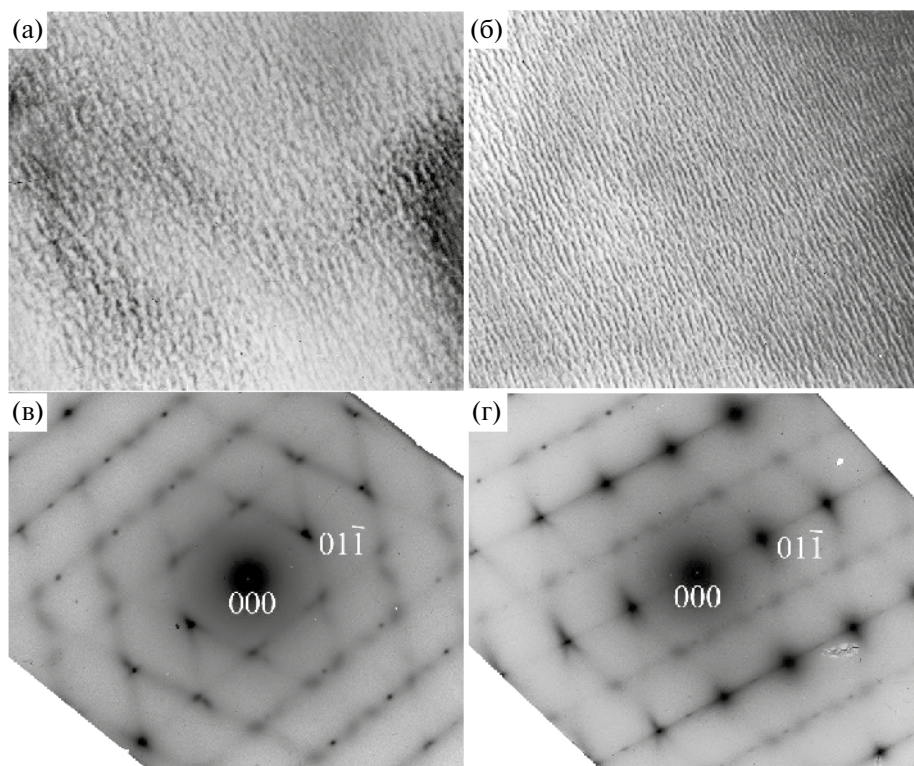


Рис. 4. Светлопольные ПЭМ-изображения твидового контраста (а, б) и соответствующие микроэлектроннограммы ((в) — о.з. $[711]_{B2}$ и (г) — о.з. $[311]_{B2}$) однофазного β_2 -сплава Cu–39.5Zn при -100°C .

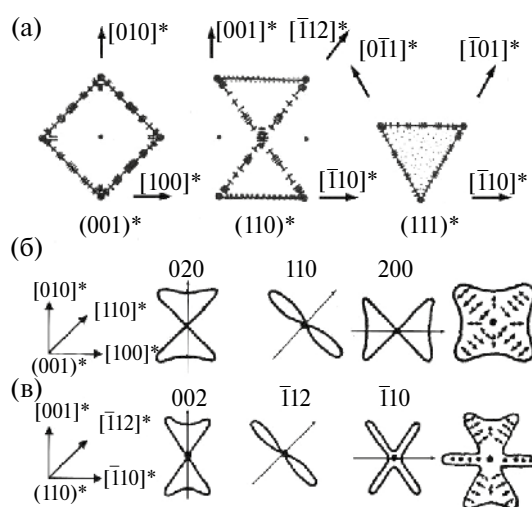


Рис. 5. Спектры волн атомных смещений в виде плоских поперечных сечений $(001)^*$, $(110)^*$, и $(111)^*$ обратного k -пространства (а) и в окрестности узлов обратной решетки в плоскостях $(001)^*$ и $(110)^*$ (б, в). Проекция e_k для k волн повышенной амплитуды и, следовательно, более интенсивного диффузного рассеяния показаны точками, стрелками или штрихами.

(БПС). С БПС [6] связывают атомные смещения, локализованные в нанобластях, структура и симметрия которых не совпадает со структурой

исходной матрицы, судя по эффектам диффузного рассеяния [5–7]. Пространственное расположение и периодический характер сопряжения этих нанобластей с матрицей определяет длинноволновую модуляцию смещений и, соответственно, вид диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений (см. рис. 5б, в). Спектр волн с векторами k и e_k в окрестности узлов обратной решетки описывает как длинноволновые, так и коротковолновые смещения (см. рис. 5б, в). Наличие продольных волн смещений типа $\langle 100 \rangle_k^*$, $\langle 100 \rangle_e^*$ ответственно за продольную бейновскую дисторсию [6].

Следующей при внутрифазовой трансформации структуры аустенита является стадия появления длиннопериодных наномодулированных промежуточных структур сдвига (ППС), развивающаяся при охлаждении сплавов ниже некоторой температуры $T_{нс}$. На дифракционной картине эта стадия фиксируется по появлению спутников типа “1/6”, “1/3” и “1/2” и названа стадией слабо несоизмерных спутников (нс) [6]. Выделяют ПСС-I для спутников типа “1/6” и “1/3” и ПСС-II для спутников типа “1/2” (рис. 1–6) [20]. Схематическое изображение спутнитной стадии, характеризуемой упорядоченными ПСС-I и ПСС-II, которая следует за БПС,

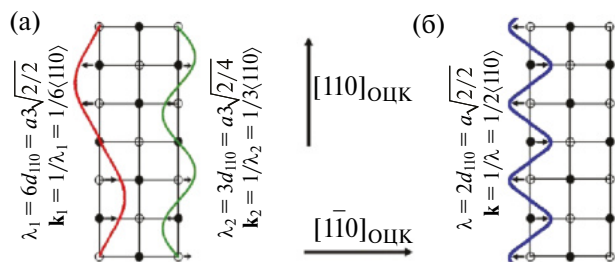


Рис. 6. Схемы перетасовочных смещений, обеспечивающих преобразование кубической решетки $B2$ по типу ПСС-I (а) и ПСС-II (б) в сплавах Cu–Zn.

представлено на рис. 6. Вместе с тем структура таких метастабильных сплавов в среднем должна сохранять исходную кубическую симметрию.

Количественный цифровой анализ интенсивности диффузного рассеяния для микроэлектроннограмм в двух сечениях $(100)^*$ и $(111)^*$, фрагменты которых представлены на рис. 7а, б, описывает сателлиты типа “1/6”, “1/3” и “1/2”, ответственные

за появление ПСС-I и ПСС-II. Отметим, что сплошные жирные линии на рис. 7в, г представляют собой профили интенсивности диффузного рассеяния электронов, рассчитанные с использованием функции Гаусса.

Таким образом, электронно-микроскопические данные и кристаллографические варианты перестройки структур показывают, что возрастает локальная неустойчивость решетки аустенита. Появляющиеся локальные нанодомены смещенных атомов отличаются от исходной структуры при сохранении с ней когерентной связи и приближаются к структуре мартенситных фаз [6, 15]. Важно, что экспериментально по микроэлектроннограммам было установлено появление рефлексов типа $001 \beta_2''(9R)$ и $001 \gamma_2'(2H)$ образующихся мартенситных кристаллов фаз β_2'' и γ_2' на месте сателлитов типа “1/3” и “1/2” (см. рис. 8, 9). Это подтверждает предлагаемый структурный механизм ТМП (рис. 10). Кроме того, видно, что при зарождении и росте

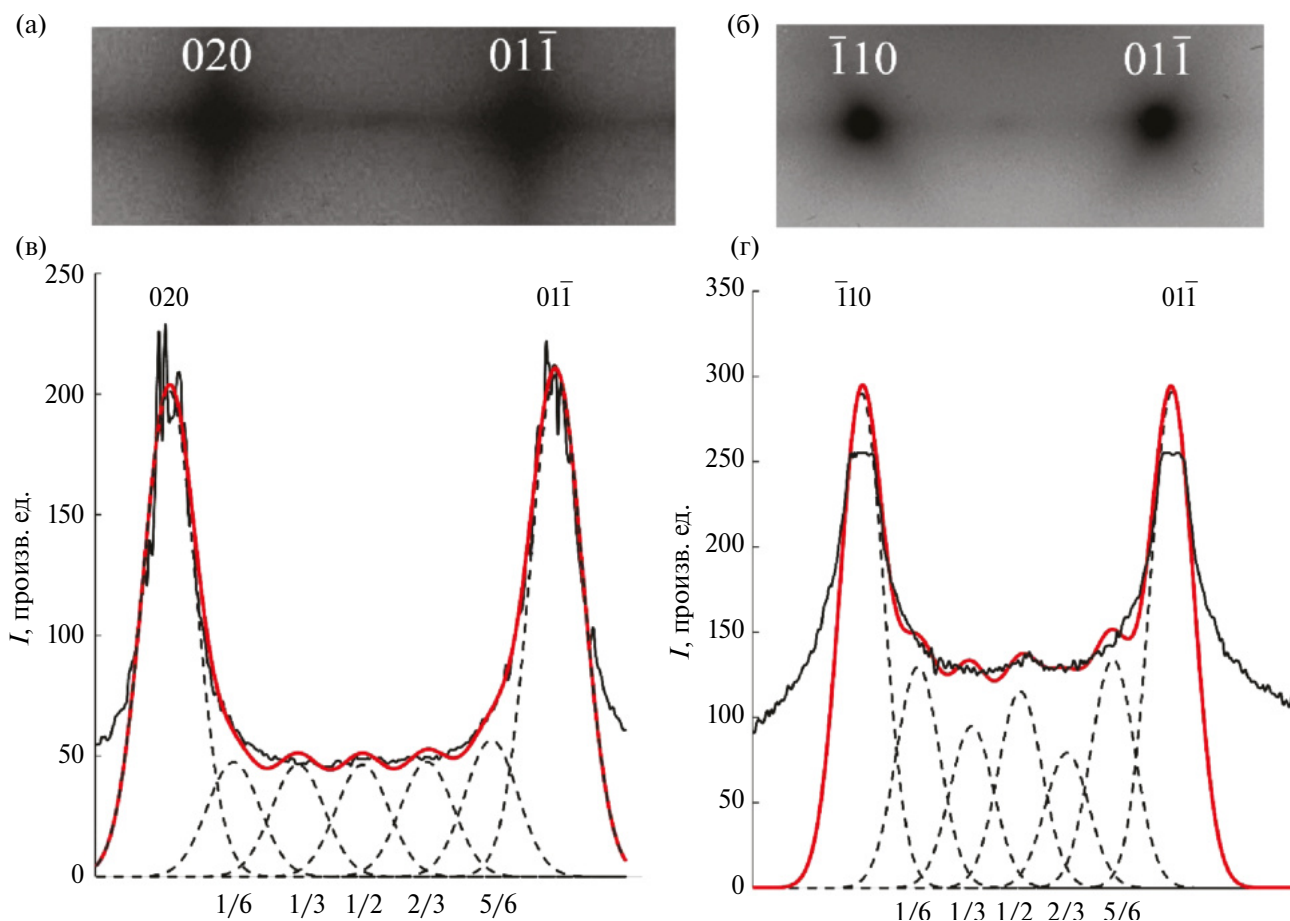


Рис. 7. Профили интенсивности при сканировании диффузного рассеяния вдоль нерадиальных тяжей с сателлитами типа $1/6 \langle 110 \rangle^*$, $1/3 \langle 110 \rangle^*$, $1/2 \langle 110 \rangle^*$ на микроэлектроннограммах с о.з. $[100]_{B2}$ Cu–38Zn (а) и о.з. $[111]_{B2}$ сплава Cu–39.5Zn (б). Сплошные тонкие черные линии представляют профили интенсивности, сплошные жирные линии — профили, рассчитанные с использованием функции Гаусса, штриховые линии представляют собой рассчитанные профили для сателлитов типа $1/6 \langle 110 \rangle^*$, $1/3 \langle 110 \rangle^*$, $1/2 \langle 110 \rangle^*$.

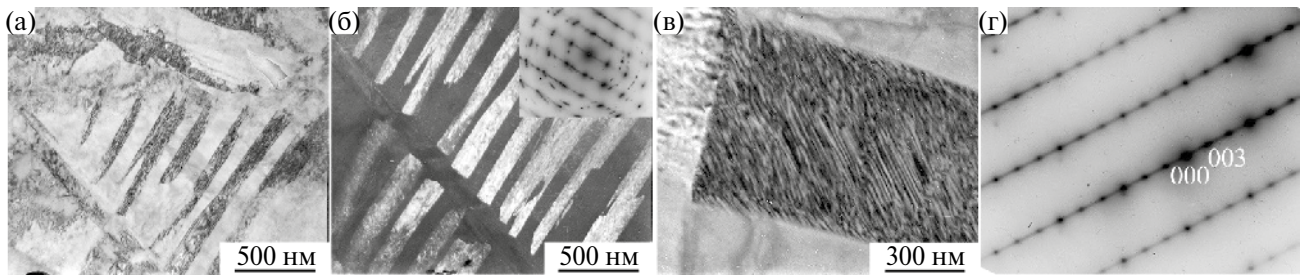


Рис. 8. Светло- (а, в) и темнопольное (б) в рефлексе $3R$ двойника (с о.з. $[010]_{3R}$, близкой $[\bar{1}11]_{B2}$) изображения микро-структуры двойникового β_2' ($3R$) (а, б) и длиннопериодного β_2'' ($9R$) (в, г) мартенсита и соответствующие микроэлектронogramмы ((б) — на вставке, (г) — о.з. $[010]_{2H}$, близкой $[\bar{1}11]_{B2}$) сплава Cu–38Zn.

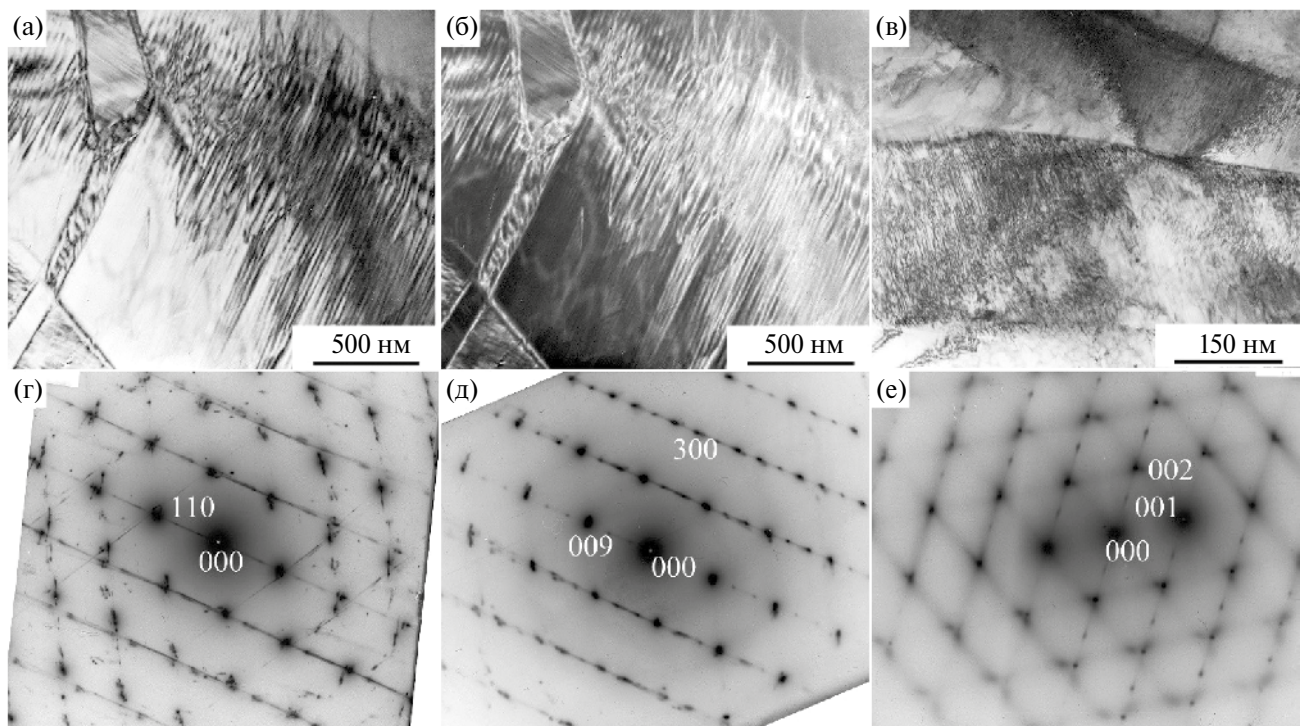


Рис. 9. Светло- (а, в) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения микроструктуры орторомбического β_2'' ($9R$) (а, б, г, д) и гексагонального γ_2' ($2H$) мартенсита (в, е) и соответствующие микроэлектронogramмы (с о.з. $[010]_{9R}$ (г, д), близкой $[\bar{1}11]_{B2}$, и о.з. $[010]_{2H}$ (е)) сплава Cu–39.5Zn. Наблюдения при температуре -150°C .

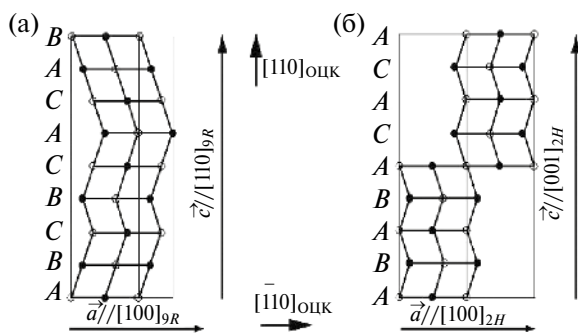


Рис. 10. Схемы перестройки кристаллической решетки типа $B2 \rightarrow 3R$ (ABC), $B2 \rightarrow 9R$ (а) и $B2 \rightarrow 2H$ (AB) мартенсита (б) в сплавах Cu–Zn.

мартенситных кристаллов возникает большое количество β_2' ($3R$) двойников в сплаве Cu38Zn или планарных хаотических дефектов упаковки, параллельных базисной плоскости типа $\{001\}$, в сплаве Cu39.5Zn для всех β_2' -, β_2'' - и γ_2' -мартенситных фаз. На рис. 9 характерные особенности диффузного рассеяния от дефектов упаковки видны в виде четких сплошных штрихов через мартенситные брэгговские рефлексы.

Следовой кристаллоструктурный анализ позволил определить ориентационные соотношения обнаруживаемых аустенитной и мартенситных фаз: $(110)B2 \parallel (001)3R \parallel (001)9R \parallel (001)2H$; $[\bar{1}12]B2 \parallel [100]3R \parallel [100]9R \parallel [100]2H$.

Очевидно, что появление дефектов упаковки обусловлено многозародышевым механизмом образования кристаллов из нанодоменов ПСС-I и ПСС-II (см. схемы на рис. 6, 10).

Важно что, ПСС-домены являются особыми “неклассическими” нанодоменами (со структурой, неидентичной структуре как аустенитной, так и будущих мартенситных фаз), становясь центрами зародышеобразования кристаллов мартенсита. В изучаемых сплавах может быть реализована перестройка в реальную структуру мартенсита по трем различным каналам: $\beta_2 \rightarrow \beta_2'(3R)$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2''(9R)$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'(2H)$ (см. рис. 8, 9). При синхронизации однородной дисторсии типа Бейна и поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру в нанодоменах ПСС-I волнами типа $1/6$ и $1/3 \langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$ (включая их возможную суперпозицию), задается перестройка $\beta_2 \rightarrow \beta_2'(3R)$ и $\beta_2 \rightarrow \beta_2''(9R)$ (рис. 6а). А при сочетании соответствующей однородной дисторсии Бейна с модой периодических перетасовочных смещений типа $1/2 \langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$, формирующих структуру нанодоменов ПСС-II (рис. 6б), кристаллографически задается перестройка $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'(2H)$ (рис. 9в, е).

При этом, очевидно, имеют место локальные нарушения идеальной укладки по базисной плоскости, что вызывает различные “сбои” в чередовании слоев в виде дефектов упаковки, кристаллографически интерпретируемые как нано/субмикропрослойки типа $(3R/9R)$ или $(9R/2H)$ [2, 7].

Известно, что сплавы Cu–Zn, метастабильные по отношению к ТМП, имеют низкие значения модуля сдвига C' по сравнению с C_{44} и, соответственно, высокие значения анизотропии упругих модулей $A=C_{44}/C'$ (~9 единиц) [2, 3, 6]. Поэтому доминируют локализованные нанодомены БПС и ПСС по типу $\langle 110 \rangle_k$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle_e$ и, соответственно, специфическая морфология нанодоменов, определяя кристаллографию сдвиговой трансформации при ТМП по единственному каналу атомных смещений двойнивающего (для $\beta_2'(3R)$) или перетасовочного (для $\gamma_2'(2H)$) типа $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Варианты длиннопериодической сдвиговой модуляции возможны по типу “ушестирения”, “утроения” и “удвоения”, что отвечает в сплаве Cu–38Zn мартенситной фазе $\beta_2''(9R)$, а в сплаве Cu–39.5Zn — $\beta_2''(9R)$ и $\gamma_2'(2H)$ (рис. 10).

ВЫВОДЫ

В работе впервые подробно исследованы твидовый контраст и диффузное рассеяние электронов в сплавах Cu–Zn с кристаллической решеткой типа $B2$ методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии с использова-

нием температурных приставок для нагрева или охлаждения в колонне микроскопа.

1. Установлено, что в исследованных сплавах кристаллоструктурными предвестниками мартенситных фаз $3R$, $9R$ и $2H$ в предмартенситном $B2$ -состоянии являются длиннопериодные промежуточные наноструктуры сдвига двух типов ПСС-I и ПСС-II. Это следует из появления диффузных экстрарефлексов (сателлитов) типа $1/2$, $1/3$, $1/6 \langle 110 \rangle^*$ на картинах микроэлектроннограмм.

2. Обнаружено, что в менее легированном сплаве Cu–38Zn при ТМП образуются $\beta_2'(3R)$ и $\gamma_2'(2H)$ мартенситные фазы, тогда как в сплаве Cu–39.5Zn дополнительно выявляется длиннопериодный мартенсит $\beta_2''(9R)$.

3. Определены ориентационные соотношения аустенитной и мартенситных фаз в сплавах, наследуемые от их предпереходного состояния: $(110)B2 \parallel (001)3R \parallel (001)9R \parallel (001)2H$; $[\bar{1}12]B2 \parallel [100]3R \parallel [100]9R \parallel [100]2H$.

4. На основе анализа эффектов диффузного рассеяния и твидового контраста в предмартенситном состоянии, а также внутренних дефектов мартенситных структур предложены кристаллографические механизмы зарождения и роста мартенсита $\beta_2 \rightarrow \beta_2'$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ в сплаве Cu–38Zn и $\beta_2 \rightarrow \beta_2''$ и $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ в сплаве Cu–39.5Zn. Наноструктурное состояние в преддверии ТМП наследуется указанными мартенситными фазами.

Результаты исследований, посвященные изучению фазовых превращений, аустенитных и мартенситных структур сплавов Cu–38Zn и Cu–39.5Zn методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, получены А.Э. Свиридом за счет средств Российского научного фонда (проект РНФ № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН).

Результаты ПЭМ-исследований, посвященные изучению, анализу и цифровому моделированию диффузного рассеяния в предпереходном аустенитном состоянии сплавов, получены Н.Н. Курановой, В.Г. Пушиным и С.В. Афанасьевым в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России “Структура”, №Г.р. № 122021000033-2).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perkins J. Ed. Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London: UK, 1975. 583 p.

2. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигута Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
4. Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990. 512 p.
5. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. Москва: Наука, 1992. 160 с.
6. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
7. Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.
8. Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
9. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shapememory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 233201.
10. Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δT using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.
11. Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.
12. Волков А.Е., Иночкина И.В. Модель обратимой памяти формы мартенситного типа в материалах с термоупругим превращением // Вестник ТГУ. 1998. Т. 3. С. 231–233.
13. Razumov I., Gornostyrev Yu. Role of magnetism in lattice instability and martensitic transformation of Heusler alloys // Metals. 2023. V. 13. P. 843.
14. Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
15. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. V. 12. P. 2616–2640.
16. Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
17. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас.% Al–4 мас.% Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
18. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В. Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
19. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu–Al–Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
20. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Свирид А.Э., Уксусников А.Н. Электронно-микроскопическое исследование метастабильных сплавов на основе Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1196–1204.
21. Pushin V.G., Kuranova N.N., Svirid A.E., Uksusnikov A.N., Ustyugov Y.M. Design and Development of High-Strength and Ductile Ternary and Multicomponent Eutectoid Cu-Based Shape Memory Alloys: Problems and Perspectives // Metals. 2022. V. 12. P. 1289 (32 pages).
22. Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
23. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures // Acta Met. 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.
24. Otsuka K., Wayman C.M., Kubo H. Diffuse Electron Scattering in β -phase alloys // Met. Trans. A. 1978. V. 9A. P. 1075–1085.
25. Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 168 с.

A STUDY OF STRUCTURE OF METASTABLE Cu–Zn ALLOYS WITH SHAPE MEMORY EFFECT

A. E. Svirid^{1,*}, N. N. Kuranova¹, V. G. Pushin¹, and S. V. Afanas'ev¹

¹*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: svirid@imp.uran.ru*

Methods of transmission and scanning electron microscopy are used to study premartensitic states and their relation to martensitic transformations in the alloys Cu–38 wt% Zn and Cu–39.5 wt% Zn with shape memory effect. Analysis of the observed diffusion scattering of electrons is carried out, including in situ experiments at heating and cooling and the defect condition of the internal substructure of austenite and martensite. The crystallographic models of martensitic transitions $\beta_2 \rightarrow \beta_2'$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2''$, and $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$ are proposed based on the crystallographic data obtained in the premartensitic state.

Keywords: copper alloys, quenching, thermoelastic martensitic transformation, microstructure, effects of diffusion scattering and tweed contrast, model of premartensitic state

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 620.186.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

© 2024 г. А. С. Ролдугина^{а,*}, М. В. Рязанов^а, В. И. Парахин^б

^аПАО НЛМК, пл. Металлургов, 2, Липецк, 398005 Россия

^бГНЦ ФГУП “ЦНИИчермет им. И.П. Бардина”, ул. Радио, 23/9, Москва, 105005 Россия

*e-mail: rolduginaas@gmail.com

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 14.03.2024 г.

Принята к публикации 17.03.2024 г.

Данное исследование посвящено вопросу влияния легирования высокопроницаемой электро-технической анизотропной стали оловом и хромом на кинетику процесса первичной рекристаллизации. Было проведено физическое моделирование на сильнодеформированных образцах сплавов различного химического состава. Полученные уравнения кинетики рекристаллизации для сплавов с различным содержанием олова и хрома показывают, что в стали с повышенным содержанием олова и пониженным содержанием хрома наблюдается замедление процесса рекристаллизации. Анализ текстуры на различных этапах рекристаллизации позволяет сделать вывод, что формирование текстуры идет преимущественно по пути ориентированного роста.

Ключевые слова: высокопроницаемая анизотропная сталь, первичная рекристаллизация, легирование оловом

DOI: 10.31857/S0015323024070061, EDN: JRJDXZ

ВВЕДЕНИЕ

Высокопроницаемая электротехническая анизотропная сталь (ЭАС) является современным и перспективным материалом для использования в сердечниках трансформаторов. Она превосходит по свойствам ЭАС, произведенные по классической технологии, но является более сложным с точки зрения технологии материалом. Основными отличиями от классической технологии являются низкотемпературный нагрев слэбов перед горячей прокаткой и проведение химико-термической обработки (ХТО) после однократной холодной прокатки с целью получения “приобретенного ингибитора” [1]. ХТО включает в себя обезуглероживание и последующее азотирование.

Известно, что высокие магнитные свойства ЭАС обеспечиваются в первую очередь совершенством кристаллографической текстуры (текстура Госсса), полученной в результате аномального роста зерен при вторичной рекристаллизации (ВР) в процессе окончательного высокотемпературного отжига (ВТО). Микро-

структура и текстура первичной рекристаллизации (ПР), которая формируется на этапе обезуглероживания и азотирования холоднокатаного проката, оказывают значительное влияние на процесс вторичной рекристаллизации и магнитные свойства ЭАС.

Известны определенные закономерности [2], позволяющие делать выводы о том, какие характеристики структуры после первичной рекристаллизации являются благоприятными для успешного протекания процесса ВР и формирования совершенной кристаллографической текстуры. Одним из способов контролировать протекание процесса ПР является легирование стали элементами, склонными к сегрегации на границах зерен (олово, сурьма), и элементами, образующими ингибиторную фазу (в частности, алюминий).

В работе [3] сделаны следующие наблюдения о роли олова в формировании структуры ЭАС: добавление олова приводит к снижению размера зерна после завершения первичной рекристаллизации и к повышению интенсивности текстурной компоненты {110}. Также олово повышает

температуру начала первичной рекристаллизации. Подобный эффект можно объяснить тем, что сегрегация олова на границах зерен “тормозит” процесс рекристаллизации. В работе [4] показано влияние добавления олова на текстуру изотропной электротехнической стали: в сплаве с оловом основной текстурной компонентой по мере роста зерен становится компонента $\{411\}<148>$, в то время как в стали без олова главной компонентой является $\{111\}<112>$, которая изначально доминирует в обоих сплавах на ранних этапах первичной рекристаллизации. Авторами предлагается следующее объяснение: границы зерен с ориентировкой $\{111\}<112>$ менее мобильны, чем границы зерен с ориентировкой $\{411\}<148>$. Сегрегация олова на границах зерен приводит к торможению движения границ, причем эффект торможения проявляется интенсивнее для границ с меньшей мобильностью.

В работе [5] было исследовано влияние добавления хрома в высокопроницаемую ЭАС на процесс первичной рекристаллизации: на формирование микроструктуры и эволюцию текстурных компонент. Авторы сопоставили характеристики процесса первичной рекристаллизации для стали без хрома и стали с 0.13 мас. % хрома (содержание остальных легирующих элементов одинаково). В состоянии после обезуглероживания и азотирования в образце холоднокатаной стали с хромом размер зерен и разница в размере зерен между поверхностью и центром меньше, чем в образце стали без хрома. В образце прокатанной стали без хрома наблюдается значительный рост зерен в центральной части, что оказывает неблагоприятный эффект на протекание ВР: наличие крупных зерен в структуре после первичной рекристаллизации препятствует аномальному росту зерен Госсса при ВТО и ухудшает итоговую текстуру. Анализ кристаллографической текстуры образцов после обезуглероживания и азотирования показал, что в образцах стали с хромом значительно интенсивнее компонента $\{111\}<112>$, благоприятная для роста зерен Госсса. Авторы объясняют это тем, что образование дополнительных хромосодержащих ингибиторов тормозит движение границ зерен, и границы с повышенной мобильностью (например, границы зерен $\{111\}<112>$) получают относительное преимущество. Также в образце стали с хромом меньше интенсивность текстурных компонент $\{001\}<110>$ и $\{112\}<110>$, которые не способствуют росту зерен Госсса.

Таким образом, из приведенных литературных данных видно, что добавление олова и хрома оказывает сходный эффект на протекание процесса первичной рекристаллизации: торможение процесса рекристаллизации, уменьшение

размера зерен по завершению первичной рекристаллизации.

Большинство исследований, затрагивающих моделирование процесса ПР в ЭАС, посвящены эволюции текстурных компонент и механизмам формирования текстуры Госсса (оценка теорий специальных границ, высокоэнергетических границ). Так, в работах [6, 7] моделирование процесса первичной рекристаллизации показало, что по количеству специальных границ зерна Госсса не имеют значительного преимущества перед зернами других ориентировок, но они превосходят другие зерна по количеству границ с разориентировкой 20° – 45° . Помимо исследования непосредственно зерен Госсса, при изучении процесса ПР может быть проведено исследование развития текстурных компонент, которые считаются благоприятными для формирования текстуры Госсса в процессе вторичной рекристаллизации [8, 9]. В работе [10] поясняется, что к таким ориентировкам относятся $\{111\}<112>$ и $\{411\}<148>$. Причиной положительного эффекта этих ориентировок считается их отношение к зернам Госсса, когда аномально растущие зерна в последнюю очередь поглощают кристаллиты, имеющие с ними специальные границы [11].

Известно исследование [7], авторы которого изучали процесс рекристаллизации в ЭАС. Как показано в работе, основными областями зарождения рекристаллизованных зерен являются либо полосы сдвига, либо границы деформированных зерен. По мнению авторов, в случае ЭАС росту зародышей, сформировавшихся на границах зерен, препятствует наличие ингибиторов, поэтому в рекристаллизованные зерна развиваются зародыши, образовавшиеся на полосах сдвига. По результатам исследования главными этапами развития рекристаллизации были образование и рост зародышей на полосах сдвига в зернах с ориентировкой $\{111\}<110>$ и $\{111\}<112>$, поскольку эти зерна обладают повышенной энергией деформации в сравнении с зернами других ориентировок. Именно эти текстурные компоненты преобладают в текстуре рекристаллизованного материала на всех этапах процесса.

Перечисленные исследования направлены прежде всего на анализ формирования текстуры. Что касается, именно кинетики рекристаллизации, то она реже становится объектом исследований. Для ЭАС известно исследование [12], авторы которого оценивали кинетику первичной рекристаллизации материала с повышенным содержанием меди. При этом, основной целью работы было получение информации о вторичной рекристаллизации, поэтому нагрев для эксперимента проводился со скоростью, сопоставимой со скоростью нагрева в процессе ВТО: $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ или $100^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Настоящая работа посвящена вопросу о влиянии легирования оловом и хромом на процесс первичной рекристаллизации в электротехнической анизотропной стали. Настоящее исследование интересно не только анализом влияния олова и хрома на процесс ПР, но и подробным изучением кинетики ПР и процесса формирования текстуры.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исходным материалом для моделирования процесса первичной рекристаллизации послужили образцы холоднокатаной электротехнической анизотропной стали с содержанием кремния 3.1–3.2 мас.%, углерода — 0.04–0.06 мас.%. При холодной прокатке степень деформации составила ~90%. Рассмотрены два химических состава: сталь А с высоким содержанием олова (0.08–0.10% мас.) и низким содержанием хрома (<0.05% мас.) и сталь В с низким содержанием олова (0.03–0.05% мас.) и высоким содержанием хрома (0.10–0.15% мас.). С помощью деформационно-закалочного дилатометра TA Instruments DIL 805A/D образцы были нагреты со скоростью 30°C/с до температур 650, 660, 670, 680, 690, 700, 720, 740°C и охлаждены с максимальной скоростью потоком гелия до температуры 20°C. Подобный режим имитирует режим нагрева холоднокатаных-образцов ЭАС перед обезуглероживанием в процессе ХТО.

Затем образцы были отшлифованы и отполированы в поперечной плоскости в долевом относительно прокатки направлении. Исследование методом дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) проводили после термического воздействия. EBSD-анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе ThermoScientific Scios2 с помощью приставки для дифракции обратноотраженных электронов Bruker XFlash. Карты EBSD снимали с 1/10, 1/4 и 1/2 глубины поперечного сечения образцов с шагом сканирования 0.075 мкм. Для оценки доли рекристаллизованной структуры данные трех карт, снятых на каждой глубине, усредняли. Оценку доли рекристаллизованных зерен проводили по критерию разброса разориентировки внутри зерна (который не превышает 2° для рекристаллизованных зерен).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Экспериментальные результаты

Из визуального анализа ориентационных EBSD-карт в цветах обратной полюсной фигуры (рис. 1) можно сделать следующие наблюдения о протекании процесса рекристаллизации для стали состава А и В:

1) При температурах, с которых начинался анализ (650, 660°C), видно, что процесс рекристаллизации протекает неомогенно по объему материала: между областями, состоящими из крупных деформированных зерен с предположительно более низкой энергией деформации, располагаются области, представляющие собой зерна с более высокой энергией деформации, где в результате процесса полигонизации образовались субзерна, часть которых впоследствии становится зародышами рекристаллизации. Данное наблюдение совпадает с результатами, полученными в работе [13]: рекристаллизация начинается в областях с высокой энергией деформации, а области с более низкой энергией деформации либо поглощаются рекристаллизованными зернами из соседних областей, либо образуют самостоятельные центры рекристаллизации, но гораздо позже.

2) При повышении температуры до 670°C параллельно с образованием новых зародышей происходит рост образовавшихся ранее рекристаллизованных зерен, которые достигают максимального размера ~ 5 мкм, причем этот рост происходит не только как преимущественный рост отдельных зерен, но и как конкурентный рост зерен, образовавшихся в пределах деформированных зерен с высокой энергией.

3) При достижении температуры 680–690°C возрастает средний размер рекристаллизованных зерен и уменьшается доля деформированных зерен. В микроструктуре все еще наблюдаются зародыши рекристаллизации, но их доля меньше, чем доля выросших рекристаллизованных зерен. Наблюдается значительная разноразмерность рекристаллизованных зерен.

4) При температурах 720 и 740°C уже почти не наблюдается зародышей рекристаллизации, остаются более крупные зерна, и происходит преимущественный рост одних зерен и поглощение других. Деформированные вытянутые зерна исчезают.

Процесс рекристаллизации протекает с разной скоростью на разных глубинах поперечного сечения проката: доля рекристаллизованного материала на середине сечения меньше доли рекристаллизованного материала в приповерхностной области (рис. 2). Можно предположить, что это связано с обезуглероживанием поверхностных слоев материала при предшествующей термообработке или с эффектом изменения энергии процессов вблизи поверхности.

3.2. Уравнение кинетики первичной рекристаллизации для сплавов различных составов

Проведение эксперимента в неизотермических условиях объясняется тем, что такой режим

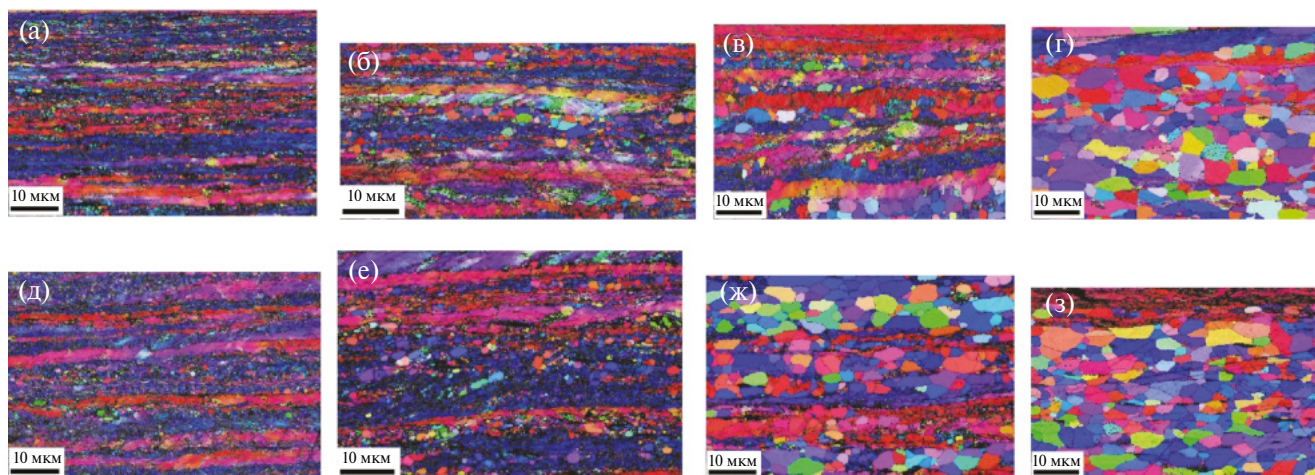


Рис. 1. EBSD-карты в цветах обратной полюсной фигуры (ОПФ), показывающие структуру после нагрева до различных температур для стали А (а–г) и стали В (д–з).

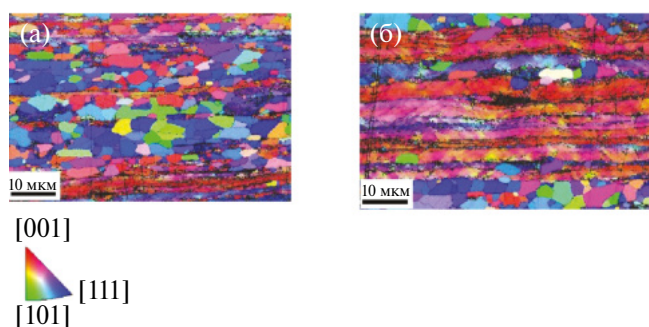


Рис. 2. EBSD-карты в цветах обратной полюсной фигуры, снятые на 1/10 (а) и 1/2 (б) толщины образца.

позволяет воспроизвести изменения, происходящие в металле при обработке на технологическом агрегате. Однако для описания процесса ПР необходимо привести полученные данные к изотермическим эквивалентам.

Кинетика первичной рекристаллизации описывается с помощью уравнения Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами [14, 15], которое описывает зависимость доли рекристаллизованного материала от времени выдержки при некоторой температуре изотермического процесса:

$$X_{rex} = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где X_{rex} — доля рекристаллизованного материала, t — время, k и n — параметры уравнения Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами для данной температуры, различающиеся для каждого сплава.

Поскольку кинетика рекристаллизации описывается в рамках изотермического процесса, в данном исследовании использовался метод Уиттакера [16] для расчета эквивалентного времени для каждой из температур, до которой проводился нагрев:

$$t_{eq} = \frac{W_i}{W_{ISO}} = \frac{\sum \exp(-Q / RT_i) \delta t_i}{\exp(-Q / RT)}, \quad (2)$$

где T_i — температура в промежуток времени δt_i , T — температура, которая принята за температуру эквивалентного изотермического процесса, R — универсальная газовая постоянная, Q — энергия активации процесса статической рекристаллизации, равная 230 кДж/моль.

Для стали А параметры k и n равны (0.47 ± 0.02) и (1.39 ± 0.35) (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2_{A}=0.936$) соответственно; уравнение кинетики рекристаллизации выглядит следующим образом:

$$X_{rex} = 1 - \exp\left(- (0.47 \pm 0.02) * t^{(1.39 \pm 0.35)}\right). \quad (3)$$

Для стали В параметры k и n равны (0.54 ± 0.02) и (1.54 ± 0.37) (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2_{B}=0.941$), и уравнение кинетики рекристаллизации принимает вид:

$$X_{rex} = 1 - \exp\left(- (0.54 \pm 0.02) * t^{(1.54 \pm 0.37)}\right). \quad (4)$$

Графики доли рекристаллизованного материала в зависимости от времени отжига при температуре 700°C, полученные по результатам представленных выше вычислений, а также экспериментальные данные, приведены на рис. 3.

Отклонение экспериментальных значений от расчетных при достижении степеней рекристаллизации $>70\%$ может объясняться тем, что при данных значениях доли рекристаллизованного материала уравнение Колмогорова–Аврами–Мела–Джонсона хуже описывает кинетику процесса, чем при более низких степенях рекристаллизации [17]. Фактически, основываясь в первую очередь на экспериментальных значениях

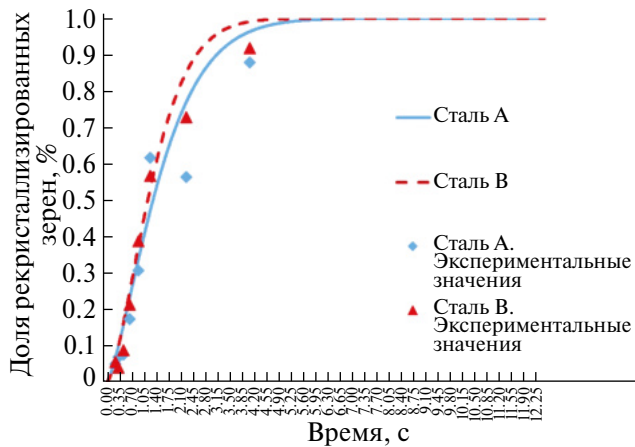


Рис. 3. Зависимость доли рекристаллизованных зерен от продолжительности отжига для сталей А и В по расчетным (линии) и экспериментальным (символы) значениям.

ях, можно заключить, что при степенях рекристаллизации более 70% в стали А наблюдается более сильное торможение процесса рекристаллизации, чем в стали В.

Как видно из представленных графиков, на начальных этапах процесса рекристаллизации (до ~40% рекристаллизованных зерен в структуре) обе стали демонстрируют идентичную зависимость доли рекристаллизованных зерен от продолжительности отжига. Однако при увеличении доли рекристаллизованных зерен более ~40% в стали А с повышенным содержанием олова и пониженным содержанием хрома наблюдается торможение процесса рекристаллизации и снижение параметров k и n по сравнению со сталью В. Предположительный механизм этого эффекта таков: за счет сегрегации на границах олово тормозит рост зерен, а сегрегация олова на дислокациях в субзернах тормозит образование зародышей рекристаллизации.

Интерпретация полученных значений параметров k и n позволяет получить информацию о механизмах ПР, поскольку численное значение параметра n отражает характерные для данного материала особенности процесса рекристаллизации, а параметр k зависит от скорости роста рекристаллизованных зерен.

Экспоненциальный параметр Аврами n может описываться следующим выражением [18]:

$$n = n_l + d \times n_g, \quad (5)$$

где n_l — параметр, показывающий скорость образования новых зародышей как функцию от времени. Этот параметр может варьироваться от 0 (в случае существующих ранее в металле зародышей) до 1 (в случае постоянной скорости зарождения). n_g — параметр роста; равен 1 для

роста на поверхности раздела и равен 0.5 для роста по диффузионному механизму; d — параметр, зависящий от размерности пространства роста: может быть равен 3, 2 или 1 в зависимости от того, в скольких измерениях растет зародыш. Необходимо учитывать, что механизмы зарождения и роста не остаются неизменными на протяжении всего процесса, поэтому параметр n может принимать не только дискретные целые значения.

Например, в работе [13] значение коэффициента $n=0.7$, полученное для сплава Fe–3Si–0.1Sn после холодной прокатки, авторы объясняют накопленной ранее энергией деформации, более высокой для тройного сплава, чем для бинарного. В работе [12] значение n , равное 2.7 и полученное для ЭАС, авторы определяют как соответствующее зарождению зерен по всему объему и их росту в двух измерениях.

Как показано на приведенных выше примерах, для сплавов близких составов (электротехнические анизотропные и изотропные стали) после холодной прокатки значения коэффициента n сильно различаются в разных работах. Это может объясняться различной обработкой материала до холодной прокатки, различной степенью деформации холодной прокатки, а также различными условиями проведения эксперимента по рекристаллизации.

В данной работе значение параметра $n \approx 1.4–1.5$ можно интерпретировать как соответствующее росту зерна по диффузионному механизму в двух измерениях с условием непостоянной скорости образования зародышей рекристаллизации.

3.3. Текстура

Для анализа роста зародышей рекристаллизации и преимущественного роста зерен процесс рекристаллизации был условно разделен на два этапа. Первый этап, от 650°C до 690°C, характеризуется тем, что в материале одновременно присутствуют деформированные зерна, зародыши рекристаллизации и укрупненные рекристаллизованные зерна.

Для анализа данного этапа все рекристаллизованные зерна были условно разделены по размерному признаку на зародыши и укрупненные зерна. Для получения более полной картины изменения текстуры данные по рекристаллизованным зернам со всех глубин образцов при всех температурах были разделены на данные, полученные с зародышей рекристаллизации, и данные с более крупных зерен; затем полученные наборы данных были суммированы и по результату были построены усредненные функции распределения ориентировок (ФРО).

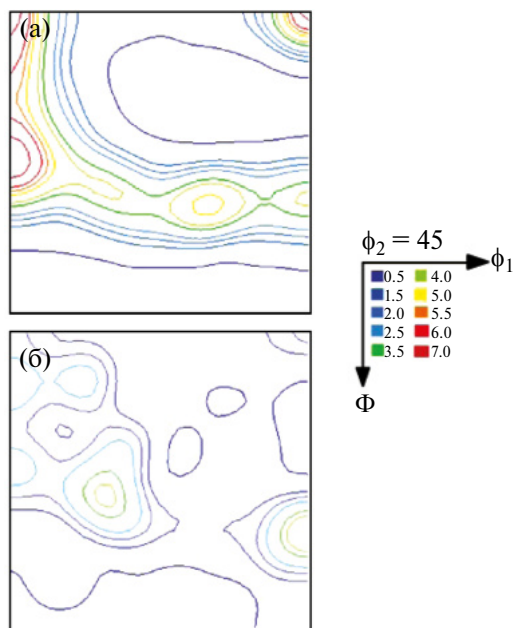


Рис. 4. Сечения ФРО для зародышей рекристаллизации (а) и для укрупненных рекристаллизованных зерен (б) при температурах 650–690°C.

На рис. 4 показаны сечения ФРО с зародышей и ФРО с укрупненных зерен при температурах 650–690°C. Как видно из рис. 4, зародыши рекристаллизации в основном имеют текстуру α -волокна с наиболее интенсивной компонентой $\{223\}\langle 110\rangle$, а также γ -волокна с наиболее интенсивной текстурной компонентой $\{111\}\langle 110\rangle$. Также в текстуре зародышей присутствует интенсивная компонента $\{001\}\langle 110\rangle$, относящаяся к повернутому кубу.

Для выросших зерен (рис. 4б) текстура имеет другой вид. В текстуре остается α -волокно, но оно начинает отклоняться в сторону α^* -волокна, и более сильными становятся компоненты, отклоненные от γ -волокна (от компоненты $\{111\}\langle 112\rangle$ в сторону компоненты $\{112\}\langle 131\rangle$). Также появляется интенсивная компонента $\{554\}\langle 225\rangle$.

Второй этап рекристаллизации при температурах от 700 до 740°C характеризуется тем, что в структуре осталось мало деформированных зерен, и рекристаллизованные зерна начинают расти за счет друг друга (собирательная рекристаллизация) (рис. 5). На рис. 5а показана исходная ориентационная карта, из которой были удалены деформированные зерна (черный цвет на рис. 5а соответствует удаленным деформированным областям). Рис. 5б, 5в и 5г показывают, как из исходной карты на рис. 5а были выделены только мелкие (до 3 мкм), средние (~ от 3 до 7 мкм) и крупные (~ от 7 мкм) зерна соответственно.

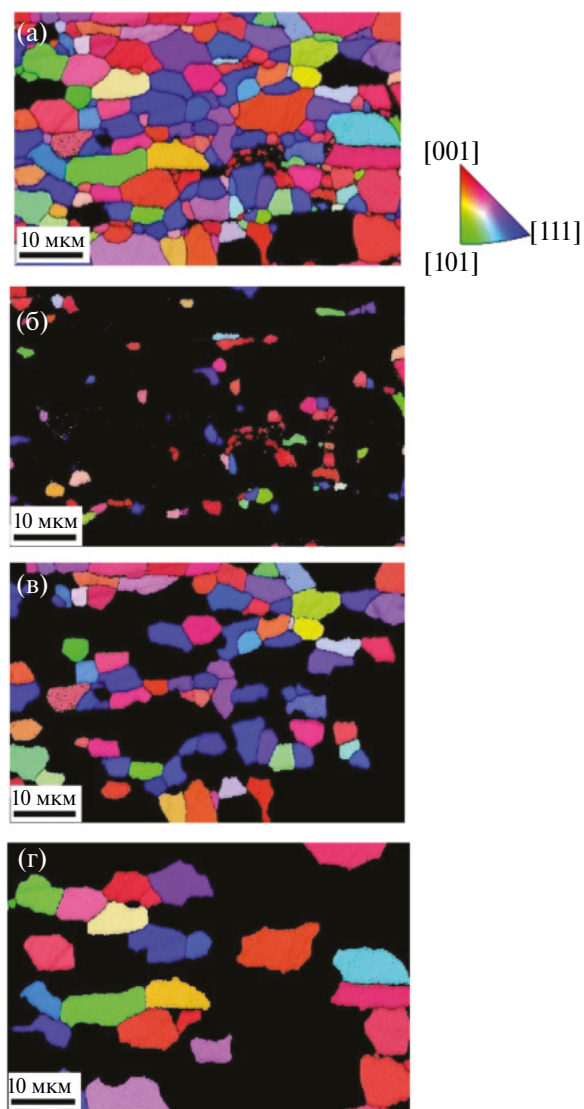


Рис. 5. EBSD-карта в цветах ОПФ с образца, нагретого до температуры 740°C (а), и примеры выделения мелких (б), средних (в) и крупных (г) зерен из первоначальной карты (а).

Для второго этапа данные анализировали следующим образом: для всех EBSD-карт на всех глубинах при температурах 700–740°C карта разделялась на крупные зерна, имеющие размерное преимущество в процессе роста, зерна среднего размера, которых большинство, и мелкие зерна, которые будут поглощены соседними зернами (рис. 5).

Затем все данные с крупных, средних и мелких зерен были просуммированы, и по результатам были построены усредненные ФРО. Результаты показаны на рис. 6.

Как видно из рис. 6, текстура мелких зерен схожа с текстурой зародышей рекристаллизации на первом этапе: в ней преобладают компоненты

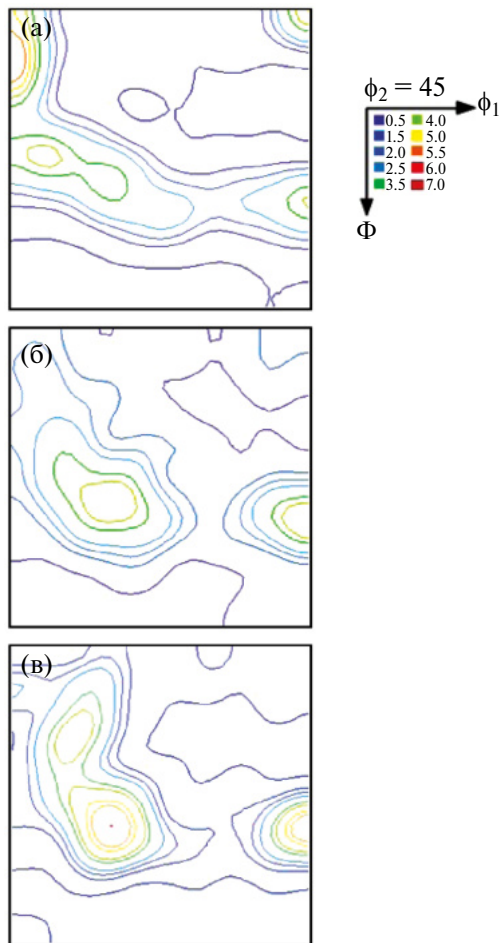


Рис. 6. Сечения ФРО с мелких (а), средних (б) и крупных (в) зерен в процессе рекристаллизации при температуре 700–740°C.

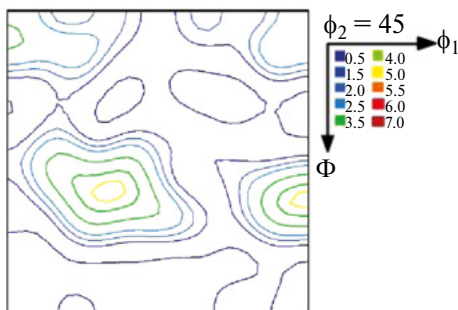


Рис. 7. Сечение ФРО, полученной на последнем этапе рекристаллизации при 740°C.

$\{223\}\langle 110\rangle$ и $\{114\}\langle 110\rangle$ α -волокна и γ -волокно с сильными компонентами $\{111\}\langle 112\rangle$. Присутствуют компоненты повернутого куба $\{001\}\langle 110\rangle$.

Зерна среднего размера имеют в текстуре интенсивную компоненту $\{111\}\langle 112\rangle$. α -волокно отклоняется от своего положения в сторону α^* -волокна ($\{h11\}\langle 1/h\ 12\rangle$), а также компонент

$\{411\}\langle 148\rangle$ и $\{112\}\langle 131\rangle$. Компонента $\{554\}\langle 225\rangle$ имеет большую интенсивность. В текстуре содержится компонента повернутого куба $\{001\}\langle 110\rangle$.

Зерна крупного размера отличаются от зерен среднего размера тем, что у них α -волокно еще сильнее отклонилось от своего положения, и компонента $\{411\}\langle 148\rangle$ имеет большую интенсивность. Наибольшую интенсивность имеет компонента $\{111\}\langle 112\rangle$. Компонента повернутого куба $\{001\}\langle 110\rangle$ гораздо слабее, чем у средних зерен.

Проведенный выше анализ с применением разбиения на размерные диапазоны имел целью получить представление о механизме формирования текстуры, путем ориентированного роста или ориентированного зародышеобразования.

На рис. 7 приведено сечение усредненной ФРО для карт EBSD, снятых на последнем этапе рекристаллизации и отражающих конечную текстуру первичной рекристаллизации. Как видно из данной ФРО, в текстуре преобладают такие компоненты, как $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{554\}\langle 225\rangle$. Именно эти компоненты являются основными для рассмотренных выше диапазонов средних и крупных зерен. Таким образом, показано, как путем преимущественного роста зерен с данными ориентировками формируется итоговая текстура первичной рекристаллизации, в то время как исходно преобладающие на этапе начала первичной рекристаллизации зерна с ориентировками α - и γ -волокна поглощаются (мелкие зерна) и не вносят свой вклад в итоговую текстуру первичной рекристаллизации.

Текстура первичной рекристаллизации, состоящая в основном из компонент $\{111\}\langle 112\rangle$ $\{411\}\langle 148\rangle$, является классической для электротехнической анизотропной стали, подвергнутой большой деформации методом холодной прокатки [5]. Известно, что при холодной деформации электротехнической стали способность зерен различных ориентировок накапливать энергию деформации убывает в ряду $(110)\rangle(111)\rangle(112)\rangle(001)$. Однако, поскольку зерна с ориентировкой (110) редко встречаются в текстуре АЭС после холодной прокатки, то наибольшее количество зерен с высокой энергией деформации приходится на ориентировку $\{111\}$. Вследствие большой накопленной энергии, полосы сдвига в зернах с ориентировкой $\{111\}$ с наибольшей вероятностью становятся местами зарождения центров рекристаллизации. Преимущество в росте получают зерна, ориентировка которых соответствует компоненте текстуры $\{111\}\langle 112\rangle$, поскольку именно они имеют высокоугловые границы с зернами, принадлежащими компонентам $\{001\}\langle 110\rangle$ и $\{112\}\langle 110\rangle$ α -волокна [5].

Компонента текстуры $\{411\}<148>$ в процессе рекристаллизации зарождается на границах деформированных зерен, имеющих ориентировки α -волокна [19]. Ее дальнейший рост может объясняться наличием высокоугловой границы между зародышами рекристаллизации и такими зернами, что приводит к ускоренному росту зерен с ориентировкой $\{411\}<148>$ [20].

Изучение текстуры на разных этапах рекристаллизации позволяет определить, по какому механизму формировалась текстура: ориентированного зародышеобразования или ориентированного роста [21]. Из анализа ФРО зерен в различных размерных диапазонах на разных этапах рекристаллизации видно, что зерна, имеющие преимущество в росте, характеризуются текстурой, отличной от преобладающей текстуры зародышей рекристаллизации. Это означает, что преимущественно растут зерна с ориентировками, которые при образовании зародышей присутствуют в меньшем количестве. Исходя из этих наблюдений можно сделать вывод, что текстурообразование осуществляется в основном за счет ориентированного роста, а не ориентированного зарождения.

ВЫВОДЫ

1. В результате эксперимента по отжигу холоднокатаной ЭАС с прерыванием были определены уравнения кинетики первичной рекристаллизации для сталей двух составов с разным содержанием олова и хрома. Сталь с повышенным содержанием олова и пониженным содержанием хрома демонстрирует более медленное протекание первичной рекристаллизации, чем сталь, в которой низкое содержание олова и высокое содержание хрома. Это явление может объясняться зернограницной сегрегацией олова, которая тормозит процессы зародышеобразования и рост зерен.

2. Выявлены следующие закономерности процесса рекристаллизации в ЭАС: рекристаллизация быстрее протекает в приповерхностной области, чем в середине образца. Кроме того, зародыши рекристаллизации образуются в первую очередь в сильнодеформированных областях. Ускоренному росту зерен у поверхности может способствовать обезуглероживание этой зоны при предшествующей термообработке; так же за счет энергии свободной поверхности рекристаллизация может ускоренно протекать на небольшой глубине от поверхности.

3. Текстура зародышей рекристаллизации близка к текстуре деформированных зерен, где зародыши образуются: основными компонентами текстуры являются α - и γ -волокно, повер-

нутый куб. По мере роста зерен основной компонентой становится компонента $\{111\}<112>$ γ -волокна; α -волокно ослабевает или поворачивается в сторону компоненты $\{411\}<148>$. При собирательной рекристаллизации зерна с текстурой α -волокна поглощаются зернами с текстурой $\{111\}<112>$ и $\{554\}<225>$. Преимущественный рост осуществляют зерна с текстурой $\{111\}<112>$, $\{411\}<148>$ и $\{554\}<225>$. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в текстурообразовании при рекристаллизации данного класса материалов определяющую роль играет ориентированный рост зерен.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takahashi N., Harase J.* Recent development of technology of grain oriented silicon steel // *Mater. Sci. Forum.* 1996. V. 204–206. № 1. P. 143–154.
2. *Kumano T., Haratani T., Ushigami Y.* Influence of Primary Recrystallization Texture through Thickness to Secondary Texture on Grain Oriented Silicon Steel // *ISIJ International.* 2003. V. 43. № 3. P. 400–409.
3. *Nakashima S., Takashima K., Harase J., Takemasa A., Takimoto K.* Effect of Sn Addition on Microstructure and Texture of Primarily Recrystallized 3 mass%-Si Steel // *J. Japan Institute Met. Mater.* 1991. V. 55. № 12. P. 1400–1409.
4. *Suehiro R., Hayakawa Y., Takamiya T.* Effect of Sn Addition on Evolution of Primary Recrystallization Texture in 3% Si Steel // *ISIJ International.* 2019. V. 59. № 2. P. 351–358.
5. *Gao Y., Xu G., Guo X., Li G., Wang Y.* Primary recrystallization characteristics and magnetic properties improvement of high permeability grain-oriented silicon steel by trace Cr addition // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 507. P. 166849.
6. *Han K.-S., Park J.-T., Kim J.-K., Szpunar J.A.* Evolution of the texture on primary recrystallization and grain growth in Fe-3%Si steels // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 1. P. 747–750.
7. *Xu L., Liu Q., Song Y., Feng T., Li Z.* Formation of the primary recrystallization texture in the oriented electrical steel with 3% Si // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 382. № 2.
8. *Fortunati S.* On the metallurgical control of texture sharpness and related magnetic properties in grain-oriented silicon-iron // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. V. 133. № 1–3. P. 216–219.
9. *Harase J., Shimizu R., Kim J.-K., Woo J.* The role of high energy boundaries and coincidence boundaries in the secondary recrystallization of grain-oriented silicon steel // *Met. Mater. Intern.* 1999. V. 5. № 5. P. 429–435.
10. *Liu G.-T., Liu Z.-Q., Yang P., Mao W.-M.* Correlation between Primary and Secondary Recrystallization

- Texture Components in Low-temperature Reheated Grain-oriented Silicon Steel // *J. Iron Steel Research*. 2016. V. 23. № 11. P. 1234–1242.
11. Лобанов М.Л., Редикульцев А.А., Русаков Г.М., Данилов С.В. Взаимосвязь ориентировок деформации и рекристаллизации при горячей прокатке электротехнической анизотропной стали // *Металловедение и термич. обработка металлов*. 2015. № 8. С. 44–49.
 12. Rodriguez-Calvillo P., Leunis E., Van De Putte T., Jacobs S., Zacek O., Saikaly W. Influence of initial heating during final high temperature annealing on the offset of primary and secondary recrystallization in Cu-bearing grain oriented electrical steels // *AIP Advances*. 2018. V. 8. № 4. P. 047605.
 13. Mavrikakis N., Saikaly W., Calvillo P., Campos A., Jacomet S., Bozzolo N., Mangelinck D., Dumont M. How Sn addition influences texture development in single-phase Fe alloys: Correlation between local chemical information, microstructure and recrystallization // *Mater. Characterization*. 2022. V. 190. P. 112072.
 14. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН. СССР. Сер. математическая*. 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
 15. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // *J. Chem. Phys.* 1939. V. 7. P. 1103–1112.
 16. Akta S., Richardson G.J., Sellars C.M. Hot Deformation and Recrystallization of 3% Silicon Steel Part 1: Microstructure, Flow stress and Recrystallization Characteristics // *ISIJ International*. 2005. V. 45. № 11. P. 1666–1675.
 17. Zhang X. Precipitate evolution in grain oriented electrical steel and high strength low alloy steel [PhD Thesis]. University of Groningen, 2020.
 18. Torrens-Serra J., Venkataraman S., Stoica M., Kuehn U., Roth S., Eckert J. Non-Isothermal Kinetic Analysis of the Crystallization of Metallic Glasses Using the Master Curve Method // *Materials*. 2011. V. 4. № 12. P. 2231–2243.
 19. He C.-X., Ma G., Meng L., Yang F.-Y., Chen X. {411}<148> Texture in Thin-Gauge Grain-Oriented Silicon Steel // *Acta Metal. Sinica (English Letters)*. 2016. V. 29. № 6. P. 554–560.
 20. Tian X., Kuang S., Li J., Liu S., Feng Y. Effect of Holding Time of Decarbonization Annealing on Recrystallization in Fe-3.2%Si-0.047Nb% Low-Temperature Oriented Silicon Steel // *Crystals*. 2021. V. 11. № 10. P. 1209.
 21. Humphreys F., Hatherly M. Chapter 12 — Recrystallization Textures / *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*. 2004. P. 379–413.

A Study of Primary Recrystallization of Highly Permeable Electrical Anisotropic Steel with Additional Alloying Elements

A. S. Roldugina^{1, *}, M. V. Ryazanov¹, and V. I. Parakhin²

¹Novolipetsk Steel Company, Lipetsk, 398005 Russia

²Bardin Central Research Institute of Ferrous Metals, Moscow, 105005 Russia

*e-mail: rolduginaas@gmail.com

This study is devoted to the effect of alloying high-permeable electrical anisotropic steel with tin and chromium highly permeable electrical anisotropic steel with tin and chromium on the kinetics of primary recrystallization. The physical modeling of strongly deformed alloy specimens of different chemical composition is performed. The obtained recrystallization kinetics equations for alloys of different tin and chromium content show a deceleration of recrystallization process in a steel with an increased tin content and a decreased chromium content. Analysis of the texture at different stages of recrystallization allows making conclusion that the texture is formed predominately by oriented growth.

Keywords: highly permeable anisotropic steel, primary recrystallization, tin alloying

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 537.622.4, 548.735:543.429.3

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ГАЛЛИЯ В α -ЖЕЛЕЗЕ

© 2024 г. Н. В. Ершов^{a,*}, Н. М. Клейнерман^a, Ю. Н. Горностырев^a, В. А. Лукшина^a,
Д. А. Шишкин^{a,b}, А. В. Тимофеева^a, С. П. Наумов^a, А. Э. Свирид^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: nershov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Ближний порядок в магнитомягких сплавах FeGa, содержащих от 3 до 25 ат.% Ga, исследован методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Анализ мёссбауэровских спектров проведен с помощью разложения на подспектры, соответствующие различным конфигурациям окружения атома Fe атомами Ga в первой и второй координационных сферах. Показано, что в образцах сплавов, содержащих от 3 до 17 ат.% галлия, ближний порядок практически не зависит от условий термической обработки (закалка из парамагнитного состояния или выдержка в ферромагнитном состоянии) и характеризуется наличием пар атомов Ga в положении вторых соседей (кластеры B2-типа). При содержании Ga от 17 до 21 ат.% доля кластеров B2-типа оказывается существенно выше после закалки, чем после отжига, что коррелирует с наблюдаемым влиянием термообработки на величину магнитострикции. При дальнейшем увеличении концентрации Ga (21–25 ат.%) наблюдаемые особенности в распределении атомов Ga свидетельствуют о появлении и росте областей $D0_3$ -фазы.

Ключевые слова: магнитомягкие сплавы Fe–Ga, эффект Мёссбауэра, химический ближний порядок, упорядочение, распределения атомов по координационным сферам

DOI: 10.31857/S0015323024070077, **EDN:** JRIVZW

ВВЕДЕНИЕ

Прецизионные магнитомягкие сплавы Fe–X, где X = Si, Al, Ga и Ge, характеризующиеся высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, привлекают значительный интерес в связи с их широким использованием в радиоэлектронной промышленности. Сплавы Fe–Si и Fe–Al используются в качестве материалов магнитопроводов в сердечниках трансформаторов, электромагнитов, роторов и статоров электрических машин [1–3]. Сплавы Fe–Ga и Fe–Ge являются перспективными магнитострикционными материалами, применяемыми в качестве преобразователей электромагнитной энергии в механическую [4, 5].

Особый интерес к сплавам системы Fe–Ga связан с необычно высоким значением тетрагональной магнитострикции $3/2 \cdot \lambda_{100} = 400 \times 10^{-6}$, полученном в сплаве, содержавшем около 17 ат.% Ga [6]. Величина магнитострикции зависит от термической предыстории образца [5]. Сплавы,

подвергнутые закалке, имеют магнитострикцию на 20–25% выше, чем образцы, медленно охлажденные после отжига, что указывает на роль микроструктуры в формировании магнитных свойств Fe–Ga-сплавов. Согласно фазовой диаграмме [7, 8], при малых концентрациях галлия (до 15 ат.%) образуются неупорядоченные твердые растворы замещения с ОЦК-кристаллической решеткой или α -фаза (структура A2). По мере увеличения концентрации Ga в сплаве при 15–22 ат.%, в двухфазной области реализуются фазы $\alpha + \alpha_1$ (структура $D0_3$) соответственно. Затем — упорядоченная фаза α_1 стехиометрического состава Fe_3Ga [9, 10]. В области температур 700°C и выше при концентрации более 23 ат.% Ga имеет место область фазы α_2 (структура B2-типа CsCl) [9].

В работе [11] с помощью первопринципных расчетов коэффициентов магнитострикции показано, что образование в сплаве Fe–Ga структуры B2-типа обеспечивает (в отличие от

$D0_3$ -структуры) наблюдаемое возрастание коэффициента магнитострикции при увеличении содержания Ga. Согласно представлениям, сформулированным в работе [12], наличие пар атомов галлия, являющихся вторыми соседями и представляющими собой элемент ближнего $B2$ -порядка, является причиной увеличения магнитострикции. При этом величина магнитострикции растет пропорционально квадрату концентрации галлия при увеличении его содержания до 17 ат.%. В настоящее время такая точка зрения остается дискуссионной [13, 14, 15]. Результаты исследований структуры и свойств сплавов Fe–Ga показывают [7, 10, 17–26], что практически важные магнитные свойства сплавов Fe–Ga, проявляющиеся в области неупорядоченного твердого раствора, обусловлены особенностями ближнего порядка (БП) в расположении атомов Ga. В то же время причины формирования того или иного БП и его влияния на магнитоупругие свойства сплавов Fe–Ga продолжают быть предметом обсуждений.

Одним из косвенных признаков влияния локального упорядочения на величину магнитострикции является ее различие в закаленных и отожженных образцах сплава при содержании галлия в интервале 17–20 ат.% [23]. В работах [27, 28] обращается внимание на то, что значительное увеличение магнитострикции в закаленных сплавах Fe–Ga обусловлено локальным упорядочением атомов Ga вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, сопровождающимся тетрагональным искажением матрицы. В результате формируется модифицированная $D0_3$ -структура, в которой соседние пары атомов галлия, расположенные вдоль оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, являются вторыми соседями. В отличие от закаленных образцов, при медленном охлаждении формируются выделения с обычной (кубической) $D0_3$ -структурой.

Первопринципные исследования химического упорядочения в Fe–Ga-сплавах показали [29], что при переходе сплава из парамагнитного в ферромагнитное состояние эффективная энергия взаимодействия Ga–Ga на расстоянии первых и третьих соседей уменьшается, а на расстоянии вторых – увеличивается. Этот результат предсказывает предпочтительное образование структуры типа $B2$ в парамагнитном состоянии. Моделирование структуры сплава при 18 ат.% Ga методом Монте-Карло с использованием рассчитанных межатомных взаимодействий показало, что в ферромагнитном состоянии должен формироваться ближний порядок $D0_3$, где атомы галлия являются третьими соседями.

В работах [30–32] атомная структура монокристаллических образцов сплавов Fe–Ga,

содержащих 4, 9 и 18 ат.% галлия, исследована методом рентгеновской дифракции. Анализ дифрактограмм позволил заключить, что ближний порядок типа $D0_3$ формируется в сплаве с 18 ат.% галлия, при этом объем областей $D0_3$ -фазы значительно увеличивается при отжиге. В сплавах с 4 и 9 ат.% галлия ближний порядок $D0_3$ отсутствует. Для всех составов вблизи узлов (001), (003) и (111) наблюдаются диффузные пики, интенсивность которых не зависит от режима термообработки (закалка или медленное охлаждение). Показано, что их появление связано с наличием и устойчивостью малых кластеров $B2$ типа. Подобное изменение БП ($B2 \rightarrow D0_3$) с ростом концентрации легирующего элемента ранее наблюдали также в сплавах Fe–Si [33–38] и Fe–Al [39].

Кластеры $B2$ -фазы существуют в Fe–Ga-сплавах при небольших концентрациях галлия (4 и 9 ат.%) и не зависят от условий термообработки (закалка или отжиг). Поскольку вероятность образовать пару Ga–Ga пропорциональна квадрату концентрации атомов галлия, C_{Ga} , по-видимому, присутствие $B2$ -кластеров и их положительное влияние на увеличение магнитострикции, определяют квадратичный рост коэффициента λ_{100} с ростом C_{Ga} до 18 ат.%.

Численное моделирование диффузного рассеяния с помощью программного пакета DISCUS [40, 41] позволило определить количественные соотношения в атомной структуре ближнего порядка, а именно – количество и тип атомов, их смещения из узлов идеальной решетки, которые находятся в согласии с экспериментом. Моделирование показало, что $B2$ -кластеры представляют собой “ядро”, состоящее из двух $B2$ -ячеек, имеющих общую грань, окруженное растянутыми ячейками α -железа. $B2$ -кластеры имеют анизотропную форму – они более протяженные вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$.

В работе [39] атомная структура магнитомягких сплавов Fe–Al исследована методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии. Аппроксимация γ -резонансных спектров несколькими секстетами дала возможность определить такие параметры БП, как относительные доли вкладов от конфигураций без атомов Al и с одним, двумя и тремя атомами Al в первой и во второй координационных сферах. Отклонение значений этих долей от среднестатистических вероятностей указывает на присутствие химического порядка в расположении атомов. Наибольшие отклонения наблюдаются при 12 и 15 ат.% Al. Условия предварительной термической обработки, такие как закалка из парамагнитного состояния и выдержка в ферро-

магнитном состоянии, дают близкие значения параметров БП.

Исследование тонкой структуры мёссбауэровских спектров сплавов α -FeGa имеет довольно продолжительную историю. Так, в работе 1964 г. [42] изучено влияние небольших количеств растворенных примесей замещения, в том числе и Ga, в α -железе на структуру магнитного расщепления мёссбауэровских спектров. Впервые было показано, что сверхтонкое поле уменьшается на величину, пропорциональную количеству атомов примеси первых и вторых ближайших соседей. Позднее было установлено [43], что в мёссбауэровских спектрах связь между сверхтонким полем, изомерным сдвигом и количеством атомов растворенного вещества в конкретной координационной сфере (КС) является линейной, влияние различных КС аддитивно и отсутствует квадрупольное расщепление. Сверхтонкое поле и изомерный сдвиг полностью определяются конфигурацией атомов Ga в первой и второй КС.

Структура образцов быстрозакаленных Fe–Ga сплавов, содержащих от 8.3 до 23.3 ат.% галлия, исследована в работе [44]. Методом рентгеновской дифракции при всех концентрациях было установлено неупорядоченное состояние — фаза A2. Мёссбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, имеют магнитное расщепление. Распределения вероятности по сверхтонкому полю $P(H)$ показали: случайное распределение атомов Ga в локальном окружении атомов Fe при 8.3 ат.% Ga, два локально упорядоченных окружения железа галлием при 17.9 и 20.5 ат.% Ga и три — при 23.3 ат.% Ga.

Закономерности формирования мёссбауэровских спектров неупорядоченных растворов Ga в ОЦК-железе были изучены в работе [45]. Вклады в сверхтонкое поле железа и изомерный сдвиг, обусловленные индивидуальной примесью Ga в двух или трех ближайших КС, были определены в зависимости от концентрации в пределах до 37 ат.% Ga. Авторы [45] показали, что учет только двух КС недостаточен для качественного описания спектров, в то время как модель с тремя КС вполне достаточна при концентрации Ga до 21 ат.%.

Ранее выполненные исследования показали [35, 36, 39, 42–45], что метод мёссбауэровской спектроскопии характеризуется довольно высокой точностью определения относительных площадей подспектров, соответствующих вероятностям отдельных конфигураций в ближайшем окружении атома ^{57}Fe , и является весьма информативным при исследовании БП в сплавах железа.

Цель настоящей работы — изучение концентрационной зависимости ближнего порядка в

магнитомягких сплавах Fe–Ga и влияния на него термических обработок, таких как закалка после выдержки в парамагнитном состоянии или продолжительный отжиг в ферромагнитном состоянии. Необходимо выяснить принципиальную возможность определения параметров ближнего порядка в сплавах Fe–Ga за счет дискретной аппроксимации мёссбауэровских спектров и их зависимости от концентрации Ga. Анализ полученных результатов позволит интерпретировать тонкие особенности атомной структуры исследуемых сплавов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы железо–галлий с содержанием 3, 6, 9, 12, 15, 17, 21 и 25 ат.% Ga были получены методом индукционной плавки Fe (99.95%) и Ga (99.7%) в атмосфере аргона и были отлиты в виде поликристаллических стержней диаметром около 10 мм. Из стержней на электроискровом станке вырезаны диски диаметром 9–10 мм и толщиной 0.24–0.64 мм. Для рафинирования и снятия внутренних механических напряжений все образцы проходили отжиг в вакууме 10^{-5} мм Hg при температуре 1050°C в течение 4 часов с последующим медленным охлаждением с печью. После этого один образец каждого состава был отожжен в течение одного часа при температуре $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$, которая не превосходит температуру Кюри сплава (T_{C} уменьшается от 770 до 735°C по мере увеличения C_{Ga}), и медленно охлажден с печью. Второй образец после десятиминутного отжига $T_{\text{ан}} = 850^\circ\text{C}$ в парамагнитном состоянии был подвергнут закалке в воду комнатной температуры (скорость закалки ~ 400 град./сек). Предполагается, что высокотемпературная выдержка должна приводить к разупорядочению атомов галлия в ОЦК-решетке железа (или к их упорядочению, соответствующему парамагнитному состоянию), а закалка фиксировать это состояние. Температура отжига 450°C существенно ниже точки Кюри сплава, но достаточна для активации диффузии галлия в железе и достижения равновесного состояния при ферромагнитном упорядочении. Для последующих мёссбауэровских исследований образцы механической и электрохимической шлифовкой утоняли до 20 мкм.

Химический состав сплавов проверяли методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira LMS (TESCAN, Чехия) с ускоряющим напряжением до 30 кВ, оснащенного кремниевым дрейфовым детектором Ultim Max 100 (Oxford Instruments, Великобритания). Для обработки EDS спектров использовали про-

граммное обеспечение AZtecCrystal. Элементный микроанализ, выполненный в отделе электронной микроскопии Центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН (ЦКП ИФМ УрО РАН), показал, что состав образцов соответствует заявленному.

Мёссбауэровские спектры поглощения измерены на спектрометре СМ1101М, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источника использован ^{57}Co в металлической матрице Rh. В процессе измерений образец и источник находились при комнатной температуре. Регистрация спектров осуществлена в 512 каналов памяти анализатора. Калибровка шкалы скоростей была проведена с помощью эталонного поглотителя α -Fe. Величины изомерных сдвигов приведены относительно α -Fe при 295 К. Для получения информации о сверхтонких взаимодействиях на ядрах ^{57}Fe проведена обработка экспериментальных спектров суперпозицией подспектров (компонент спектра) с помощью программы SPECTR, входящей в программный пакет MSTOOLS [46]. В качестве варьируемых параметров выступали: изомерный и квадрупольный сдвиги, сверхтонкое магнитное поле, ширины линии поглощения, относительные площади подспектров. Измерение мёссбауэровских спектров и их обработка проведены в отделе мёссбауэровской спектроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН.

Интерпретация результатов обработки мёссбауэровских спектров основана на данных о зависимости сверхтонкого магнитного поля (СТП) и изомерного сдвига (IS) от количества немагнитных атомов галлия в ближайших координационных сферах атома железа, приведенных, например в [42, 43, 45]. При этом также используются результаты классических работ Stearnes и др. о влиянии атомов таких немагнитных примесей, как Si и Al, на мёссбауэровские спектры сплавов с α -Fe [47–49] и опыт, приобретенный при определении параметров БП из мёссбауэровских спектров неупорядоченных сплавов α -FeSi (5–8 ат. % Si) и α -FeAl (3–18 ат. % Al) [35, 36, 39].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) образцов сплавов Fe–Ga, содержащих от 3 до 25 ат. % галлия и подвергнутых термическим обработкам: (1) закалка в воде комнатной температуры после выдержки в течение 10 мин при температуре 850°C в парамагнитном состоянии и (2) отжиг в течение одного

часа при температуре 450°C в ферромагнитном состоянии.

По мере замещения атомов железа немагнитными атомами галлия происходит усложнение ЯГР-спектра. Уширение спектральных линий объясняется тем, что в спектре сплава дополнительно к координации $n_1 = 0$ (n_1 — число атомов галлия в i -й координационной сфере вокруг поглощающего атома железа) появляются конфигурации, включающие один, два и более ($n_1 = 1, 2, 3, \dots$) примесных атома в первой КС, содержащей восемь атомов [47, 48]. Относительные изменения СТП и изомерного сдвига в случае атомов галлия в α -железе были приведены в работе [42], где было показано, что поле уменьшается на 7.4(5) или на 5(1)%, если один атом Ga имеется в первой или во второй КС соответственно. При этом изомерный сдвиг увеличивается на 0.08(1) мм/с.

Подробнее изменение СТП на ядре атома железа при появлении в его окрестности атома p -элемента можно проследить на примере сплава Fe–Al [39]. При появлении в первой КС атома железа одного атома Al СТП уменьшается на $\Delta H \approx 0.07 \times H_{\text{Fe}}$ или примерно на 7%, где H_{Fe} — значение СТП в чистом α -железе [47]. Общее уменьшение СТП пропорционально числу атомов Al в первой КС атома железа (n_1). Необходимо учитывать вклады второй и третьей КС [47]. Поэтому в координации $n_1 = 0$ могут быть выделены конфигурации: $n_1 n_2 n_3 = 000, 010, 001, 011$, в координации $n_1 = 1$ — конфигурации $n_1 n_2 = 10, 11, 12$, а в координации $n_1 = 2$ — конфигурации $n_1 n_2 = 20, 21$. В работе [43] были установлены изменения величины магнитного поля на ядре ^{57}Fe (СТП): $\Delta H \approx -7.0, -3.7, +1.3$ и -0.1% от H_{Fe} для одного атома Al в первой, второй, третьей и четвертой КС соответственно. Неоднократно было показано, что зависимость ΔH от расстояния между атомами железа и металлоида имеет осциллирующий и быстро затухающий характер [35, 39, 47, 50]. При появлении атома Ga (точно так же, как в случае атома Al [47]) в первой КС атома железа (^{57}Fe) эффективное сверхтонкое магнитное поле на его ядре уменьшается и уменьшается расщепление соответствующего секстета [42, 43, 45].

По мере роста содержания галлия уменьшается интенсивность подспектра, который соответствует координации 8:0 ($n_1 = 0$), и растет как доля координаций, когда $n_1 \neq 0$, так и число атомов галлия в первой (n_1), второй (n_2) и далее КС. В результате, как было показано ранее [52, 53], ЯГР-спектр сплава определяется суперпозицией подспектров, каждый из которых соответствует конфигурации с конкретным набором $n_1, n_2, n_3 \dots$

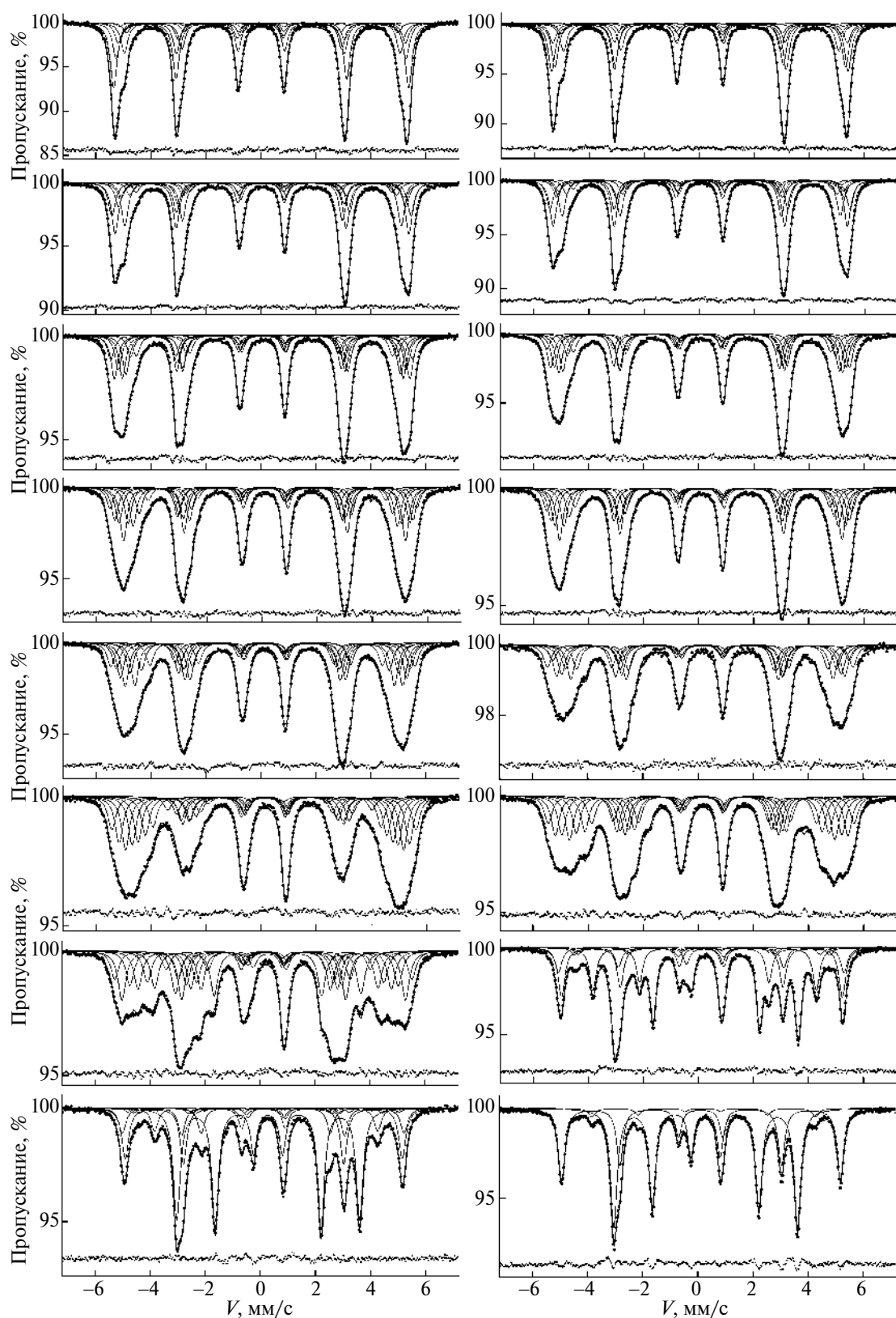


Рис. 1. Экспериментальные спектры образцов сплава Fe—Ga (показаны точками), содержащих 3, 6, 9, 12, 15, 17, 21 и 25 ат.% галлия (сверху вниз), закаленных в воду после выдержки в парамагнитном состоянии (слева) и медленно охлажденных после ферромагнитного отжига (справа). Огибающая точки сплошная линия — результат разложения экспериментального спектра на подспектры (тонкие сплошные линии). Под каждым спектром приведен разностный спектр — разность между экспериментальным спектром и результатом его аппроксимации.

Таким образом, мёссбауэровские спектры сплава Fe—Ga описываются суперпозицией магнитных секстетов, каждый из которых соответствует определенной конфигурации из атомов железа и p -элемента в локальном окружении атома железа [35, 36, 39, 42, 43, 47]. Ранее такой подход успешно использовали для обработки спектров образцов сплавов железо—кремний, содержащих от 3, 5, 6 и 8 ат.% Si [35, 36] и железо—алюминий от 3 до 18 ат.% Al [39]. Результаты аппроксимации каждого спектра сплавов Fe—Ga подспектрами (секстетами), их сумма — модельный спектр, подгоняемый к экспериментальному, и разница между ними также приведены на рис. 1. Для качественного описания экспериментального спектра оказалось достаточно не более восьми компонент (подспектров). Ширина первой линии зеемановского секстета, Γ , соответствующей ядерному переходу $-1/2 \rightarrow -3/2$, в результате варьирования составила от 2.7 до 3.5 мм/с (что на 17–50% больше, чем $\Gamma = 0.23$ мм/с в α -железе). Относительная ошибка подгонки ширины $\Delta\Gamma$ не превышает 2.5%. Уширение линии в сплаве, скорее всего, объясняется влиянием локальных деформаций ОЦК-решетки, наблюдаемыми в рентгеновской дифракции сплавов [30]. Квадрупольный сдвиг был близок к нулю и далее не обсуждается. Погрешности определения относительных площадей компонент спектра не превышают 1%.

Гистограммы относительных площадей отдельных подспектров (секстетов) в виде прямоугольных столбцов (высота столбца соответствует площади подспектра), распределенные по величине соответствующего СТП, показаны на рис. 2. Предполагается равенство вероятностей эффекта Мёссбауэра для всех ядер ^{57}Fe в различных неэквивалентных позициях (окружениях). Относительная площадь каждого отдельного секстета представляет собой долю (вероятность) определенной конфигурации из атомов Ga в локальном окружении атома железа с резонансно поглощающим ядром ^{57}Fe и соответствующим значением СТП (H , кЭ). Значения изомерного сдвига (ИС) приведены под гистограммами на рис. 2 (δ , мм/с).

При распределении вероятностей по числу атомов в КС (или по конфигурациям) использовано правило: один атом Ga в первой КС уменьшает СТП на атоме железа примерно на 6–7%, два — на 12–14% и т.д.; один атом Ga во второй КС — на 2–3%, два — на 4–6% и т.д.; один атом в третьей КС увеличивает СТП на 1–2%, примерно так, как было установлено для атомов галлия [42, 43] или алюминия [47]. Следует также учитывать, что определенные конфигурации более вероятны при данной концентрации атомов гал-

лия. Например, при концентрации 3 ат.% конфигурация $n_1 n_2 n_3 = 000$ более вероятна, чем $n_1 n_2 n_3 = 010$, $n_1 n_2 = 10$ или $n_1 n_2 = 11$. Естественно, что по мере увеличения концентрации C_{Ga} вероятность координации 8:0 должна уменьшаться, а вероятности других координаций расти. Значения относительных площадей (вероятностей) и изомерных сдвигов подспектров, соответствующих ядрам атомов ^{57}Fe , находящимся в координациях 8:0 (соответствует числу $n_1 = 0$ атомов Ga в первой КС), 7:1 ($n_1 = 1$), 6:2 ($n_1 = 2$), 5:3 ($n_1 = 3$) и 4:4 ($n_1 = 0$), состоящих из одного или нескольких столбцов гистограммы, на рис. 2 объединены прямоугольниками, ограниченными штриховыми линиями.

Сумма относительных долей отдельных секстетов, входящих в координацию 8:0, представляет собой ее долю I_0 , в координацию 7:1 — долю I_1 , в координацию 6:2 — I_2 и т.д. Иными словами, доля I_i — это доля (вероятность) конфигурации с i атомами Ga в первой КС и любым их числом во второй и третьей КС. Концентрационные зависимости вероятности появления координаций 8:0, 7:1, 6:2, 5:3 и 4:4, в спектрах закаленного и отожженного образцов сплавов, содержащих от 3 до 25 ат.% Ga (C_{Ga}), в сравнении с их значениями, рассчитанными по биномиальному распределению для случая статистического распределения Ga в решетке α -Fe, приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Для получения более детальной информации о характере ближнего упорядочения атомов галлия в магнитомягких сплавах железо—галлий следует учесть, что: (1) в богатой железом части фазовой диаграммы Fe—Ga имеются фазы $B2$ и $D0_3$, для которых не характерна конфигурация, когда пара атомов Ga—Ga — первые соседи, и, наоборот, в областях $B2$ -фазы пары атомов галлия являются вторыми соседями, а в областях $D0_3$ -фазы — третьими; (2) данные рентгеновской дифракции при концентрации галлия 4 и 9 ат.% показывают ближний порядок только $B2$ -типа [51] и (3) результаты *ab initio* расчетов [29, 52] также отрицают возможность сближения атомов галлия на расстояние первых соседей в α -железе. Кроме того, магнитное состояние играет важную роль в формировании ближнего порядка (БП) в бинарных сплавах железа с кремнием, алюминием или галлием: БП типа $B2$ формируется при $T > T_c$ и фиксируется при закалке, в то время как в ферромагнитном состоянии более предпочтительным является БП типа $D0_3$ [53].

Если в Fe—Ga-сплавах (подобно сплавам железа с кремнием или алюминием [35–39]) образуются $B2$ — пары атомов Ga, то они дают наибольший вклад в координацию 6:2. В ближайшем окружении такой пары 4 атома Fe имеют по два

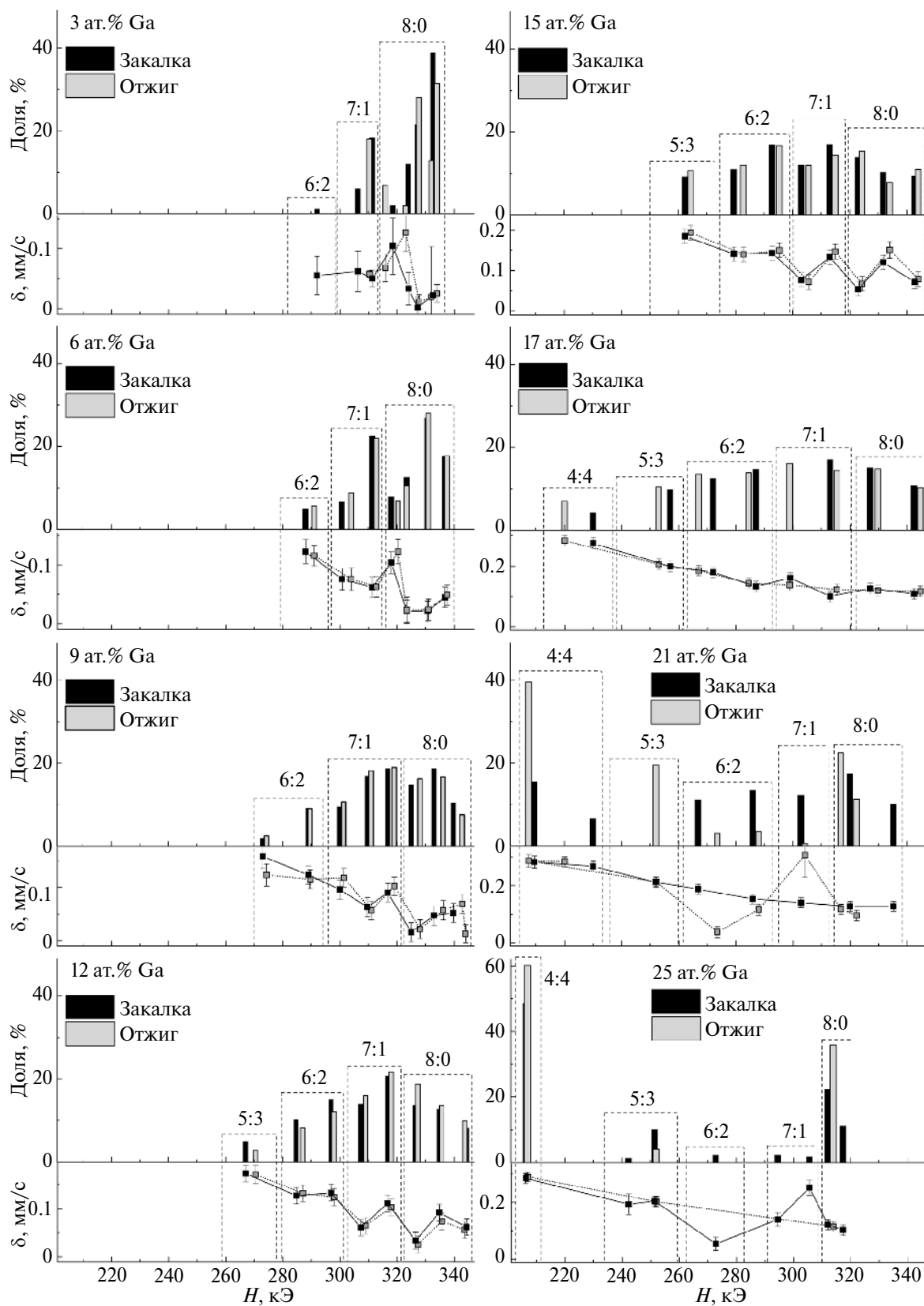


Рис. 2. Гистограммы распределения долей и изомерных сдвигов (δ), соответствующих вкладам основных координаций вокруг атомов железа, таких как 8:0, 7:1, 6:2, 5:3 и 4:4 (объединены штриховыми прямоугольниками), по величине СТП (H), полученные аппроксимацией подспектрами мёсбауэровских спектров образцов сплава железо–галлий, содержащих 3, 6, 9, 12, 15, 17, 21 и 25 ат.% Ga.

Таблица 1. Концентрационная зависимость долей (вероятностей) основных конфигураций в сплавах железо–галлий: в случае среднестатистического распределения атомов по узлам ОЦК-решетки (ср.-ст.) и в образцах сплавов, подвергнутых термическим обработкам (закалка (от 850°C) и отжиг (450°C — 1 час))

$C_{Ga}, \%$	ТО	I_0 (8:0), %	I_1 (7:1), %	I_2 (6:2), %	I_3 (5:3), %	I_4 (4:4), %
3	ср.-ст.	78.4	19.4	2.1	–	–
	закалка	74.3	24.3	1.2	–	–
	отжиг	81.1	18.0	–	–	–
6	ср.-ст.	61.0	31.1	7.0	–	–
	закалка	65.2	29.3	5.0	–	–
	отжиг	63.4	30.8	5.7	–	–
9	ср.-ст.	47.0	37.2	12.9	2.5	–
	закалка	44.0	45.1	11.0	–	–
	отжиг	40.6	47.9	11.5	–	–
12	ср.-ст.	36.0	39.2	18.7	5.1	–
	закалка	34.6	34.7	25.2	5.0	–
	отжиг	42.2	37.7	20.3	2.8	–
15	ср.-ст.	27.2	38.5	23.8	8.4	1.8
	закалка	33.7	29.0	27.9	9.2	–
	отжиг	34.2	26.1	28.7	10.7	–
17	ср.-ст.	22.5	36.9	26.5	10.8	2.8
	закалка	25.8	32.6	27.2	9.8	4.3
	отжиг	25.0	30.5	27.3	10.4	7.0
21	ср.-ст.	15.2	32.3	30.0	16.0	5.3
	закалка	27.6	12.2	24.7	13.4	20.0
	отжиг	33.8	0.6	6.6	19.5	39.5
25	ср.-ст.	10.0	26.7	31.2	20.8	8.6
	закалка	33.6	4.0	2.2	11.5	48.6
	отжиг	35.8	–	–	4.1	60.1

атома Ga в первой КС. Это вклад в координацию 6:2 – I_2 . И 8 атомов Fe имеют один атом Ga в первой КС (вклад в 7:1 – I_1). Соотношение вероятностей $I_2/I_1 = 4/8 = 0.5$.

В случае установления БП $D0_3$ -типа (пары Ga–Ga — третьи соседи) отношение должно быть равно $I_2/I_1 = 2/12 \approx 0.17$. При образовании пары атомов Ga–Ga, расположенных на концах диагонали элементарной ОЦК-ячейки (пятые соседи), только один атом Fe будет одновременно первым соседом для двух атомов Ga (координация 6:2) и четырнадцать атомов Fe будут входить в координацию 7:1. Отношение $I_2/I_1 = 1/14 \approx 0.07$.

Значения ИС приведены на рис. 2 непосредственно под столбцами гистограммы относительных площадей подспектров. ИС определяется плотностью s -электронов на ядре ^{57}Fe и характеризуют валентное/спиновое состояние атома α -железа. ИС растет при увеличении числа атомов галлия в ближайшем окружении атома железа. Минимальное значение $\delta = 0\text{--}0.02$ мм/с

наблюдается при концентрациях 3–9 ат.% Ga, что соответствует конфигурациям без атомов галлия. По мере увеличения концентрации C_{Ga} количество атомов Ga в нескольких первых КС естественно растет. При этом ИС увеличивается ступенчато. Максимальное значение δ около 0.3 мм/с достигается в координациях 4:4 при наибольших концентрациях галлия (21 и 25 ат.%).

При содержании 3 ат.% Ga в спектре закаленного образца в основной координации 8:0 имеются четыре столбца, а в спектре отожженного образца — пять столбцов (рис. 2). Поскольку галлия мало, то наиболее высокие столбцы, скорее всего, происходят от конфигурации $n_1 n_2 n_3 = 000$. Другие столбцы этой координации с меньшими значениями СТП являются вкладами конфигураций, в которых атомы галлия имеются во второй, третьей и, возможно, четвертой КС, но этот момент требует дополнительного исследования. Один атом Ga в первой КС дает вклад в координацию 7:1, который в спектре закаленного образца представлен двумя столбцами $n_1 n_2 = 10$ и 11,

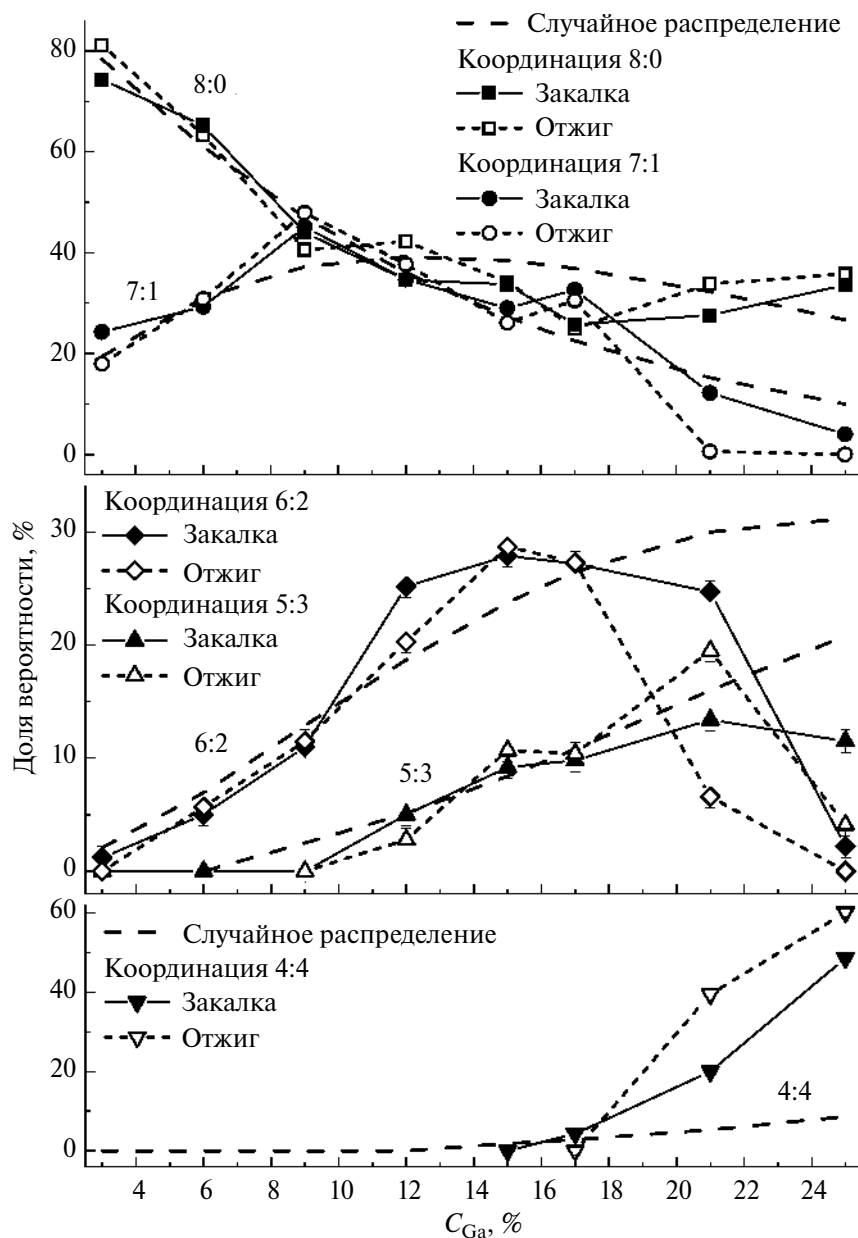


Рис. 3. Концентрационные зависимости долей (вероятностей) вкладов в мёссбауэровские спектры FeGa-сплавов конфигураций 8:0, 7:1, 6:2, 5:3 и 4:4 сравниваются с их среднестатистическими вероятностями. Приведены результаты, полученные после закалки из парамагнитного состояния и отжига в ферромагнитном состоянии. Среднестатистические вероятности (BD — binomial distribution, биномиальное распределение атомов по КС) показаны на графике штриховыми линиями.

а в спектре отожженного — одним $n_1 n_2 = 10$. Поскольку атомы галлия не могут быть ближайшими соседями в решетке α -железа, то конфигурация $n_1 n_2 = 11$ формируется парой атомов галлия, когда первый атом в первой КС атома железа, а второй — во второй КС, а между собой они — четвертые соседи. Вероятность координации 6:2, которая находится на уровне погрешности (1.2%), имеется только в спектре закаленного

образца. Возможно, что это вклад $B2$ -пар, которые в ферромагнитном состоянии энергетически не выгодны [29].

При 6 ат. % галлия в координации 8:0 выделяются четыре столбца, скорее всего, с числами $n_1 n_2 n_3 = 020, 010, 000$ и 001 , среди которых столбец $n_1 n_2 n_3 = 000$ является самым высоким и имеет наименьшую величину ИС. Наибольшее значение СТП имеют столбцы конфигураций с одним

атомом в третьей КС или $n_1 n_2 n_3 = 001$, что соответствует вышеописанному правилу. В координации 8:0 наибольшее значение ИС имеют самые низкие столбцы конфигурации $n_1 n_2 n_3 = 020$ (два атома Ga во второй КС). Это значение ИС близко по величине значению ИС координации 6:2. В координации 7:1 спектры содержат два подспектра $n_1 n_2 = 10$ и 11 с близкими вероятностями. В спектре отожженного образца вклад $n_1 n_2 = 11$ несколько больше, чем в спектре закаленного. Следовательно, при отжиге растет доля ближнего порядка, при котором пара атомов галлия — четвертые соседи. По данным нашего рентгеноструктурного анализа в образцах сплавов, содержащих от 4 и 9 ат.% Ga, имеются только кластеры B2-фазы, центрированные парами атомов Ga [51].

Поскольку соотношение интенсивностей $I_2/I_1 \approx 0.18$, то для таких пар Ga—Ga можно оценить доли атомов галлия, дающие вклад в координацию 7:1, как равные 0.36 от пар и 0.64 от отдельных атомов. Пересчет на отдельные атомы галлия дает $2 \times 0.36 / (2 \times 0.36 + 0.64) \approx 0.53$ — атомов в парах Ga—Ga и остальные отдельные (т.е. взаимно более удаленные) — 0.47. Таким образом, при концентрации 6 ат.% примерно по 3 ат.% галлия находится в парах и столько же — в виде отдельных атомов.

При аппроксимации спектров образцов сплавов, содержащих 9 ат.% Ga, в координациях 8:0 и 7:1 получено по три подспектра (по три столбца в гистограмме), в координации 6:2 — по два. Наиболее высокий столбец в координации 8:0 — это конфигурация $n_1 n_2 n_3 = 000$. При большем значении СТП столбец конфигурации с атомом Ga в третьей КС ($n_1 n_2 n_3 = 001$), а при меньшем — с атомом Ga во второй КС ($n_1 n_2 n_3 = 010$). Значения ИС указывают на присутствие атомов галлия в ближайшем окружении, например, в четвертой КС, которые не имеют соответствующих вкладов в гистограмму. Три столбца в координации 7:1 — это вклады конфигурации $n_1 n_2 = 10$, 11 и 12, соответствующие значения ИС показывают на три, два и снова три атома галлия в ближайшем окружении атома железа. Конфигурация $n_1 n_2 = 11$ образована парой атомов галлия: первый в первой КС атома железа, а второй — во второй КС, между собой эти атомы — четвертые соседи, а координация $n_1 n_2 = 12$ — тройкой атомов галлия: первый в первой КС, второй и третий во второй КС атома железа. Для первого атома Ga второй и третий — четвертые соседи, а между собой они третьи соседи (БП $D0_3$ типа). В координации 6:2 имеются два столбца, как в случае закаленного, так и в случае отожженного образцов (конфигурации $n_1 n_2 = 20$, 21), последняя реализуется парой атомов Ga — вторые соседи (БП B2-типа) и

одним атомом Ga — четвертым соседом для обоих атомов пары.

Значения ИС соответствуют одинаковому количеству атомов галлия (скорее всего, три атома Ga) в ближайшем окружении атома железа в отожженном образце и разные — три ($n_1 n_2 = 20$) и четыре ($n_1 n_2 = 21$) в спектре закаленного образца. Соотношение вероятностей (интенсивностей) $I_2/I_1 \approx 0.24$ позволяет аналогично предыдущему случаю концентрации 6 ат.% Ga рассчитать доли атомов в парах как 65% и доли отдельных атомов Ga — 35%. В сплаве примерно 5.8 ат.% атомов галлия в парах и ~3.2 ат.% в виде отдельных атомов.

В разложениях мёсбауэровских спектров образцов сплава с 12 ат.% Ga в координации 8:0 наблюдаются три секстета, по два секстета — в координациях 7:1 и 6:2 и один новый секстет — в координации 5:3. Все эти секстеты имеют одинаковые значения ИС в спектрах как закаленного, так и отожженного образцов сплава. Вероятности координаций 6:2 (I_2) и 5:3 (I_3) в спектрах закаленного образца выше (на 20% и на 44%, соответственно), чем в спектрах отожженного, а вероятности координаций 8:0 (I_0 на 22%) и 7:1 (I_1 на 9%), напротив, выше у отожженного. Если предположить, что основной тип БП — это B2, то получается, что после отжига в ферромагнитном состоянии доля B2-фазы понижается примерно на 20%. Соотношение $I_2/I_1 = 0.73$ после закалки и $I_2/I_1 = 0.54$ после отжига, что превышает типичное для B2 пар Ga—Ga значение $I_2/I_1 = 0.5$. Естественно предположить, что в сплаве встречаются тройки атомов, вытянутые вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$, для которых значение I_2/I_1 может достигать 1.0. В результате сочетаний атомов галлия, ориентированных вдоль линий $\langle 100 \rangle$ пар Ga—Ga и троек Ga—Ga—Ga, реализуются соотношения I_2/I_1 наблюдаемые экспериментально, а их значительное снижение после отжига свидетельствует об уменьшении в сплаве долей как пар Ga—Ga, так и троек Ga—Ga—Ga. Если предположить, что при концентрации галлия 12 ат.% в сплаве нет одиночных атомов Ga, тогда за счет пар достигается значение $I_2/I_1 = 0.5$, а разница отношений $[(I_2/I_1)_{\text{зак}} - (I_2/I_1)_{\text{отж}}] = 0.23$ и 0.04 в случае закаленного и отожженного образцов, соответственно, объясняется снижением доли только троек. Возможно, что в сплаве имеются также “ломанные” тройки, состоящие из трех атомов галлия, принадлежащих одной грани ОЦК-ячейки, кроме вклада в координации 7:1 (I_1) и 6:2 (I_2), они дают вклад в интенсивность I_3 координации 5:3. Судя по тому, что интенсивность вклада 5:3 после отжига также уменьшается, то и доля таких троек уменьшается.

Распределение столбцов по СТП в гистограммах образцов сплавов, содержащих 15 ат.% Ga, близко к распределению при 12 ат.% Ga. Имеют-

ся три столбца в координации 8:0, по два – в 7:1 и 6:2, и по одному – в 5:3. Корреляция величин ИС и СТП повторяет их корреляцию в образцах с 12 ат.% Ga. Для интерпретации результатов аппроксимации спектров образцов сплавов, содержащих 15 ат.% галлия, подспектрами подходят соображения из предыдущего рассмотрения для 12 ат.%. Разница в том, что результаты разложения практически не зависят от условий термической обработки.

Отношения $I_2/I_1 = 0.96$ после закалки и $I_2/I_1 = 1.09$ после отжига отличаются незначительно и объясняются присутствием в сплаве ориентированных вдоль осей $\langle 100 \rangle$ B2 пар Ga–Ga и троек Ga–Ga–Ga. В спектрах сплава при 15 ат.% Ga также имеется вклад координации 5:3, который после отжига в ферромагнитном состоянии увеличивается чуть больше, чем на 10%. Возможно, что в случае 15 ат.% Ga в координацию 5:3 дают вклад небольшие дефектные кластеры $D0_3$ -фазы.

Основное различие результатов разложения спектров закаленного и отожженного образцов сплава, содержащего 17 ат.% Ga, состоит в повышении после отжига доли координации 4:4 более чем на 60%, что вполне соответствует результатам рентгеноструктурного анализа [30], и одновременно объясняет снижение магнитострикции в медленно охлажденных образцах по сравнению с закаленными [4, 5] из-за негативного влияния на нее БП $D0_3$ -типа.

Вероятность других координаций почти не зависит от условий термической обработки, относительные изменения колеблются в пределах 3–6%, что несколько превосходит предел чувствительности метода (1%). Координация 8:0 встречается в областях сплава с пониженным содержанием галлия и в ячейках $D0_3$ -фазы. Если после отжига увеличивается доля $D0_3$ -фазы, то возможно, что одновременно уменьшается вклад обедненных галием областей, интенсивность I_0 уменьшается на 3%. Координация 6:2 в основном происходит от пар или троек атомов галлия вторых соседей. Для таких пар характерно отношение вероятностей $I_2/I_1 = 0.5$, для троек — $I_2/I_1 = 1.0$. При 17 ат.% Ga отношение I_2/I_1 равно после закалки 0.83 и 0.90 после отжига. Небольшое количество атомов железа в координациях 7:1 и 6:2 может оказываться на поверхности областей $D0_3$ -фазы. А координация 5:3 может находиться как на поверхности, так и в самих областях $D0_3$ -фазы при нарушениях периодичности заполнения узлов решетки.

Спектры образцов сплавов, содержащих 21 ат.% галлия (рис. 1), и результаты их дискретной аппроксимации — гистограммы (рис. 2) зависят от условий термической обработки.

Закаленный образец выглядит более разупорядоченным, поскольку его спектр разлагается на восемь компонент (секстетов), которые имеют вероятность от 7 до 20%. При этом наиболее вероятными являются координации 8:0, 6:2 и 4:4, интенсивность которых последовательно убывает: 28, 25 и 20%. Вероятности координаций 7:1 и 5:3 находятся на уровне 12–13%.

Координации 8:0 и 4:4 указывают на присутствие областей $D0_3$ -типа в доле, достигающей 20%, поскольку только от $D0_3$ -ячеек происходит координация 4:4 ($I_4 = 20\%$). В то же время сохраняется БП B2-типа, хотя интенсивность $I_2 = 25\%$ (координация 6:2) имеет более сложное происхождение, поскольку в нее кроме пар и троек атомов Ga дают вклад границы областей $D0_3$ -фазы. После ферромагнитного отжига спектр разлагается на семь подспектров. По сравнению с закаленным образцом примерно в два раза вырастает вероятность координации 4:4 ($I_4 = 39.5\%$), вероятность координации 8:0 увеличивается на 22% и достигает 34%, что происходит за счет одной линии, которая соответствует конфигурации с большим количеством атомов галлия во второй КС. Обе эти особенности указывают на значительный рост областей $D0_3$ -фазы, который происходит за счет одиночных атомов Ga и B2-кластеров.

В то же время резко уменьшаются вероятности координаций 7:1 и 6:2, достигая 0.6% и 6.6%, т.е. на 95 и 63%, соответственно. Координация 5:3, вероятность которой после ферромагнитного отжига увеличивается на 46% и достигает 19.5%, происходит от областей $D0_3$ -фазы, в которых из-за недостаточного количества атомов Ga имеет место нарушение периодичности заполнения подрешетки Ga; в первой КС атома железа не хватает одного атома Ga для образования координации 4:4, характерной для $D0_3$ -фазы. Дело в том, что для областей $D0_3$ -фазы характерно отношение интенсивностей $I_0/I_4 = 0.5$ (вероятность координации 8:0 по отношению к вероятности координации 4:4). После отжига отношение $I_0/I_4 = 0.856$. Но если сложить вклады от координаций 5:3 и 4:4, считая, что в координацию 5:3 дают вклад тоже области $D0_3$ -фазы, но имеющие дефекты периодичности заполнения узлов, то отношение $I_0/(I_4 + I_3) = 0.58$ становится ближе к ожидаемому.

Наибольшая степень упорядочения $D0_3$ -типа достигается в образцах сплава, содержащего 25 ат.% галлия. Если спектр закаленного образца разлагается на семь подспектров, то спектр отожженного — на три. В закаленном образце сплава наиболее вероятными координациями являются 8:0 (34%), 5:3 (12%) и 4:4 (49%), а маловероятны

ми 7:1 и 6:2 (4 и 2% соответственно), что свидетельствует о преобладании областей $D0_3$ -фазы. Отношение $I_0/(I_4 + I_3) = 34/(12+49) = 0.56$. $B2$ -кластеры скорее всего отсутствуют в результате их поглощения областями $D0_3$ -фазы. После отжига в ферромагнитном состоянии координации 7:1 и 6:2 отсутствуют, вероятность координации 5:3 уменьшается до 4%, а вероятности координаций 8:0 и 4:4 увеличиваются на 6 и 24%, достигая 36 и 60% соответственно. Следовательно, после отжига в сплаве образуются довольно большие области $D0_3$ -фазы. Скорее всего, в образце сплава наводится дальний порядок $D0_3$ -типа.

Результаты ЯГР-спектроскопии образцов сплавов железо–галлий, содержащих от 3 до 25 ат.% Ga, не противоречат фазовой диаграмме [7–8] и результатам рентгеноструктурного анализа [32, 51]. В то же время они позволяют получить параметры химического ближнего упорядочения Fe–Ga-сплавов в области неупорядоченного твердого раствора ($A2$ -фазы) и важные количественные соотношения между ними.

ВЫВОДЫ

Методом ЯГР-спектроскопии исследован ближний порядок в сплавах Fe–Ga с содержанием Ga от 3 до 25 ат.%, подвергнутых закалке из парамагнитного состояния или выдержке в ферромагнитном состоянии. Дискретная аппроксимация ЯГР-спектров подспектрами позволила определить долю как основных координаций атомов Ga в первой КС (8:0, 7:1, 6:2, 5:3 и 4:4), так и конфигураций, соответствующих разному числу атомов Ga во второй и третьей КС поглощающего атома Fe.

Показано, что в области твердого раствора (α -фаза, 3–17 ат.% Ga) ближний порядок практически не зависит от условий термической обработки и характеризуется наличием пар атомов Ga в положении вторых соседей. Влияние условий термической обработки образцов (закалка или отжиг) на характер локального упорядочения атомов галлия проявляется, начиная с 17 ат.% Ga; доля кластеров $B2$ -типа после закалки оказывается существенно выше, чем после отжига, и появляется существенная доля координации 4:4, характерной только для фазы $D0_3$. При концентрациях 21 и 25 ат.% Ga доля областей $D0_3$ фазы увеличивается и по мере увеличения содержания галлия, и в результате отжига в ферромагнитном состоянии. После завершения отжига образца сплава, содержащего 25 ат.% Ga, устанавливается $D0_3$ дальний порядок.

Метод ЯГР-спектроскопии достаточно чувствителен к малым изменениям количества атомов галлия в первой КС атома железа и при этом

“видит” атомы второй сферы. Так в координациях 7:1 и 6:2, т.е. с одним и двумя атомами Ga в первой КС атома железа выделяются также вклады без Ga или с одним (двумя) атомом Ga во второй КС. При этом между собой атомы галлия являются четвертыми соседями. Установлено, что при 6 ат.% Ga около половины атомов составляют $B2$ -пары (Ga–Ga — вторые соседи) и около половины в виде отдельных (взаимно более удаленных) атомов, а при 9 ат.% — две трети существуют в парах и около одной трети раздельно.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00179 <https://rscf.ru/project/22-12-00179/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл.).

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дружинин В.В. Магнитные свойства электротехнической стали. М.: Энергия, 1974. 240 с.
2. Зайкова В.А., Старцева И.Е., Филиппов Б.Н. Доменная структура и магнитные свойства электротехнических сталей. М.: Наука, 1992. 272 с.
3. Freitas A.S., de Albuquerque D.F., Fittipaldi I.P., Moreno N.O. Magnetic properties of Fe–Al for quenched diluted spin-1 Ising model // JMMM. 2014. V. 362. P. 226–228.
4. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Keppens V.M., Petculescu G., Taylor R.A. Extraordinary Magnetoelasticity and Lattice Softening in bcc Fe–Ga Alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8621–8623.
5. Wu D., Xing Q., McCallum R.W., Lograsso T.A. Magnetostriction of iron-germanium single crystals // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07B307(1–3).
6. Cullen J.R., Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A. Magnetoelasticity of Fe–Ga and Fe–Al alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226–230. P. 948–949.
7. Kubaschewski O. Iron-binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin, 1982. 185 p.
8. Ikeda O., Kainuma R., Ohnuma I., Fukamichi K., Ishida K.J. Phase equilibria and stability of ordered b.c.c. phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system // J. Alloys Compd. 2002. V. 347. № 1–2. P. 198–205.
9. Lograsso T.A., Summers E.M. Detection and quantification of $D0_3$ chemical order in Fe–Ga alloys using high resolution X-ray diffraction // Mater. Sci. Eng. 2006. V. A 416. P. 240–245.
10. Mohamed A.K., Cheverikin V.V., Medvedeva S.V., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Golovin I.S. First- and second-order phase transitions in Fe-(17–19) at.% Ga alloys // Mater. Lett. 2020. V. 279. P. 128508(4).

11. Wu R. Origin of large magnetostriction in FeGa alloys // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 7358–7360.
12. Cullen J., Zhao P., Wuttig M. Anisotropy of crystal-line ferromagnets with defects // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. 123922.
13. Boisse J., Zapolsky H., Khachaturyan A.G. Atom-ic-scale modeling of nanostructure formation in Fe–Ga alloys with giant magnetostriction: Cascade ordering and decomposition // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 7. P. 2656–2668.
14. Huang M., Lograsso T.A. Short range ordering in Fe–Ge and Fe–Ga single crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. 171907(3).
15. Wang H., Zhang Y.N., Wu R.Q., Sun L.Z., Xu D.S., Zhang Z.D. Understanding strong magnetostriction in Fe_{100-x}Ga_x alloys // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. № 1. P. 3521(5).
16. Marchant G.A., Woodgate C.D., Patrick C.E., Staun-ton J.B. Ab initio calculations of the phase behavior and subsequent magnetostriction of Fe_{1-x}Ga_x within the disordered local moment picture // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 094414(14).
17. Zhang M.C., Jiang H.L., Gao X.X., Zhu J., Zhou S.Z. Magnetostriction and microstructure of the melt-spun Fe₈₃Ga₁₇ alloy // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 2. P. 023903(3).
18. Pascarelli S., Ruffoni M.P., Turtelli R.S., Kubel F., Grössinger R. Local structure in magnetostrictive melt-spun Fe₈₀Ga₂₀ alloys // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 184406(8).
19. Petculescu G., Wu R., McQueeney R.J. Magnetoelas-ticity of bcc Fe–Ga Alloys // *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K.H.J. Buschow (Elsevier, Ox-ford, UK) 2012. V. 20. P. 123–226.
20. Wang H., Zhang Y.N., Wu R.Q., Sun L.Z., Xu D.S., Zhang Z.D. Understanding strong magnetostric-tion in Fe_{100-x}Ga_x alloys // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. № 1. P. 3521(5).
21. Viehland D., Li J.F., Lograsso T., Wuttig M. Structural studies of Fe_{0.81}Ga_{0.19} by reciprocal space mapping // *Ap-pl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 17. P. 3185–3187.
22. Cao H., Gehring P.M., Devreugd C.P., Rodriguez-Ri-vera J.A., Li J., Viehland D. Role of Nanoscale Pre-cipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat-Treated Galfenol (Fe_{1-x}Ga_x) Alloys // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 127201(4).
23. Du Y., Huang M., Chang S., Schlagel D.L., Logras-so T.A., McQueeney R.J. Relation between Ga order-ing and magnetostriction of Fe–Ga alloys studied by X-ray diffuse scattering // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 5. P. 054432(9).
24. Du Y., Huang M., Lograsso T.A., McQueeney R.J. X-ray diffuse scattering measurements of chemical short-range order and lattice strains in a highly mag-netostrictive Fe_{0.813}Ga_{0.187} alloy in an applied magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. № 21. P. 214437(6).
25. Ke Y., Jianga C., Tao J., Duan H. Local inhomogene-ous structural origin of giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 725. № 1–2. P. 14–22.
26. Rahman N., Li M., Ma T., Yan M. Microstructural origin of the magnetostriction deterioration in slowly cooled Fe₈₁Ga₁₉ // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 786. P. 300–305.
27. Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L., Clark A.E., Wun-Fogled M. Structural transformations in quenched Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 350. № 1–2. P. 95–101.
28. He Y.K., Ke X., Jiang C., Miao N., Wang H., Co-ey J.M.D., Wang Y., Xu H. Interaction of trace rare-earth dopants and nanoheterogeneities induces gi-ant magnetostriction in Fe–Ga alloys // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 20. P. 1800858(9).
29. Петрик М.В., Горбатов О.И., Горностырев Ю.Н. Роль магнетизма в формировании ближнего по-рядка в сплаве Fe–Ga // *Письма в ЖЭТФ.* 2013. Т. 98. № 12. С. 912–915.
30. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лукина В.А. Вли-яние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 ат.% галлия // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 1. С. 12–21.
31. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лукина В.А. Обна-ружение новой фазы типа B1 в монокристаллах магнитомягких сплавов Fe–Al и Fe–Ga // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 11. С. 2000–2008.
32. Черненко Ю.П., Смирнов О.П., Лукина В.А., Тимофеева А.В., Петрик М.В., Кузнецов А.Р., Ер-шов Н.В., Горностырев Ю.Н., Шишкин Д.А. Ближ-ний порядок и его устойчивость в магнитомягком железо-галлиевом сплаве // *ФММ.* 2024. Т. 125. № 1. С. 86–95.
33. Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукина В.А., Со-колов Б.К., Ершов Н.В. Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов α-Fe и α-Fe_{1-x}Si_x // *ФММ.* 2005. Т. 100. № 3. С. 39–47.
34. Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукина В.А., Федо-ров В.И. Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe–Si в α-области фазовой диаграммы // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 3. С. 417–422.
35. Ершов Н.В., Клейнерман Н.М., Лукина В.А., Пи-люгин В.П., Сериков В.В. Особенности локаль-ной атомной структуры сплава Fe–Si в α-обла-сти фазовой диаграммы // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 6. С. 1165–1171.
36. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Лукина В.А., Ершов Н.В. Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x (x = 0.05–0.08) с наведенной магнитной ани-зотропией // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 2. С. 316–322.
37. Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукина В.А., Фе-доров В.И. Структура сплавов α-FeSi с 8 и 10 ат.% кремния // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
38. Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукина В.А., Смир-нов О.П. Ближний порядок в магнитомягком спла-ве α-FeAl // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 9. С. 1619–1631.
39. Ершов Н.В., Клейнерман Н.М., Лукина В.А., Чер-ненко Ю.П., Шишкин Д.А., Смирнов О.П., Семе-

- нов В.Г. Ближний порядок в “неупорядоченных” твердых растворах алюминия в α -железе // ФТТ. 2023. Т. 65. № 3. С. 372–385.
40. Proffen Th., Neder R.B. DISCUS, a program for diffuse scattering and defect structure simulations // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. P. 171–175.
 41. Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshuna V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K. An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy // Physica B. 2007. V. 396. № 1–2. P. 220–230.
 42. Wertheim G.K., Jaccarino V., Wernick J.H., Buchanan D.N.E. Range of the exchange interaction in iron alloys // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. № 1. P. 24–27.
 43. Newkirk L.R., Tsuei C.C. Mössbauer study of hyperfine magnetic interactions in Fe–Ga solid solutions // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 13. P. 5250–5253.
 44. Dunlap R.A., McGraw J.D., Farrell S.P. A Mössbauer effect study of structural ordering in rapidly quenched Fe–Ga alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 305. № 2. P. 315–320.
 45. Błachowski A., Ruebenbauer K., Zukrowski J., Przewoznik J. Charge and spin density on iron nuclei in the BCC Fe–Ga alloys studied by Mössbauer spectroscopy // J. Alloys Compd. 2008. V. 455. № 1–2. P. 47–51.
 46. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, Алматы. 2000. 438 с.
 47. Stearns M.B. Model for the Origin of Ferromagnetism in Fe: Average–Moment Internal–Field Variations in FeSi and FeAl Alloys // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. № 9. P. 3326–3331.
 48. Stearns M.B. Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundances of the Various Fe Sites in FeSi Alloys // Phys. Rev. 1963. V. 129. No. 3. P. 1136–1144.
 49. Stearns M.B. Spin–Density Oscillations in Ferromagnetic Alloys. I. “Localized” Solute Atoms: Al, Si, Mn, V, and Cr in Fe // Phys. Rev. 1966. V. 147. No. 2. P. 439–453.
 50. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V. Local magnetic moments and hyperfine magnetic fields in disordered metal–metalloid alloys // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 9. P. 5324.
 51. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н., Лукшина В.А., Смирнов О.П., Шишкин Д.А. Рентгеноструктурный анализ ближнего порядка в твердых растворах железо–галлий // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1054–1062.
 52. Петрик М.В., Горностырев Ю.Н. Локальные деформации и химическая связь в магнитомягких сплавах Fe–X (X = Si, Al, Ga, Ge) // ФММ. 2013. Т. 114. № 6. С. 514–518.
 53. Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лукшина В.А., Черненко Ю.П., Федоров В.И. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо–кремний // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. № 5. С. 969–982.

SHORT-RANGE ORDER IN GALLIUM SOLID SOLUTIONS IN α -IRON

N. V. Ershov^{1,*}, N. M. Kleinerman¹, Yu. N. Gornostyrev¹, V. A. Lukshina¹, D. A. Shishkin^{1,2},
A. V. Timofeeva¹, S. P. Naumov¹, and A. E. Svirid¹

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: nershov@imp.uran.ru

Short-range order in soft magnetic FeGa alloys containing from 3 to 25 at% Ga was studied using nuclear gamma resonance (Mössbauer) spectroscopy. The Mössbauer spectra were analyzed via fitting with sub-spectra corresponding to different configurations of the neighborhoods of the Fe atoms with Ga in the first and second coordination shells. It has been shown that in samples of alloys containing from 3 to 17 at% gallium, the short-range order is almost independent of the heat treatment conditions (quenching from a paramagnetic state or exposure in a ferromagnetic state) and is characterized by the presence of pairs of Ga atoms in the position of the second neighbors (*B2*-type clusters). At a Ga content of 17 to 21 at%, the portion of *B2* clusters turns out to be significantly higher after quenching than after annealing, which correlates with the observed effect of heat treatment on the magnitude of magnetostriction. As the Ga concentration (21–25 at%) further increases, the observed features in the distribution of Ga atoms indicate the appearance and growth of *D03* phase regions.

Keywords: soft magnetic Fe–Ga alloys, Mössbauer effect, chemical short-range order, ordering, distributions of atoms over coordination shells

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРА В ПРОМЫШЛЕННОМ СПЛАВЕ Ti–6Al–4V С ГЛОБУЛЯРНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЗЕРЕН α -ФАЗЫ. ПОПЕРЕЧНОЕ СЕЧЕНИЕ ПЛИТЫ ВДОЛЬ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОКАТКИ

© 2024 г. В. Г. Пушин^{a, b, *}, Д. Ю. Распосиенко^a, Ю. Н. Горностырев^{a, b}, Н. Н. Куранова^a,
В. В. Макаров^a, А. Э. Свирид^a, О. Б. Наймарк^b, А. Н. Балахнин^b, В. А. Оборин^b

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bИнститут механики сплошных сред УрО РАН, ул. Акад. Королева, 1, Пермь, 614013 Россия

*e-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 14.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Промышленный сплав Ti–6Al–4V, полученный практически в однофазном α -состоянии термомеханической обработкой, включающей горячую прокатку, был изучен методами рентгеновской дифрактометрии, оптической, просвечивающей и растровой ориентационной электронной микроскопии. Обнаружено, что слоистая мелкозернистая микроструктура в поперечном сечении плиты (TD) вдоль направления прокатки RD характеризуется как и в плоскости прокатки (ND) и в поперечном сечении (RD), перпендикулярном RD, текстурным отбором и закономерным распределением глобулярных α -зерен по ориентационным соотношениям Бюргерса и двойниковым ориентациям. Особые кристаллографические ориентации α -зерен и механизмы образования микротекстурных областей в исследованном поперечном сечении (TD) плиты сплава коррелируют с подобными данными, установленными для плиты в плоскости (ND) и в поперечном сечении (RD). Результаты, полученные в трех взаимно ортогональных сечениях плиты, взаимно согласуются друг с другом, определяя текстуру глобулярной α -фазы.

Ключевые слова: титановый сплав, термомеханическая обработка, микроструктура, фазовый состав, текстура, микротекстурные области

DOI: 10.31857/S0015323024070083, EDN: JRFONF

ВВЕДЕНИЕ

В последние 60 лет применение титановых сплавов в авиакосмической технике и на транспорте непрерывно нарастает, особенно при производстве газотурбинных двигателей (ГТД). Это связано с целым рядом уникальных свойств титановых сплавов: коррозионной стойкостью, низкой плотностью, высокой удельной прочностью и усталостной долговечностью, жаропрочностью [1–6]. Данные характеристики достигаются за счет химического легирования, фазовых превращений и микроструктуры, создаваемой при термической (ТО) и термомеханической (ТМО) обработках. За счет варьирования условий и режимов ТО и ТМО контролируется микроструктура, объемная доля, размеры и

кристаллографическая текстура гексагональной (ГПУ) α -фазы глобулярной или пластинчатой морфологии в β (ОЦК)-матрице объемных сплавов титана. Для титановых сплавов с полиморфным $\beta \rightarrow \alpha$ -превращением (ПП) характерны низкий уровень упругих свойств [3, 4], а также гигантское анизотропное термическое расширение α -фазы [7–9].

Основные узлы ГТД, изготовленные из сплавов титана, при эксплуатации испытывают циклические нагрузки, поэтому важно, чтобы материалы имели высокую усталостную прочность и долговечность [10–15]. В титановых сплавах при выдержке под нагрузкой в условиях циклического нагружения развивается эффект “холодной усталости при выдержке” (cold dwell

fatigue) [10–16]. Фасеточные трещины являются причиной резкого сокращения долговечности изделий из сплавов титана [16–19]. В роли зародышей или предшественников трещин могут приниматься особые микротекстурные области (МТО) и макрозоны, которые появляются при усталостных испытаниях [20–22], в том числе и в подробно изученных промышленных сплавах Ti–6Al–4V (мас.%) [15, 23–29]. С формированием МТО коррелирует и связывается установленное снижение на один-два порядка количества циклов до разрушения при испытаниях на малоцикловую усталость (МЦУ) с выдержкой под нагрузкой по сравнению с обычной МЦУ без выдержки под нагрузкой. Современное прогнозирование механического поведения титановых сплавов при МЦУ (и особенно с выдержкой) предполагает анализ как микроструктурных аспектов зарождения и кинетики динамического роста новой фазы, кристаллографической текстуры и их эволюции, так и макроскопических факторов в процессе разрушения [29–32].

Нами для подробного систематического исследования микроструктуры и текстуры был выбран промышленный сплав Ti–6Al–4V, который вначале изучали в двух проекциях объемной плиты: плоскости прокатки (ND) и ее поперечном сечении (RD), перпендикулярном направлению прокатки RD [33, 34]. Кроме того, исследования проводили в условиях испытаний на обычную МЦУ и МЦУ с выдержкой под нагрузкой в течение различного времени нагружения [32]. Исключить неблагоприятный эффект от анизотропной внутризеренной пластинчатой морфологии α -фазы позволила специально разработанная ТМО получения в сплаве глобулярной мелкозернистой (МЗ) структуры α -фазы, средний размер зерен в которой составил 12 мкм [32–34]. Было обнаружено, что в плоскости прокатки (ND) и поперечном сечении плиты (RD) взаимная кристаллографическая разориентация α -зерен и формирующаяся текстура преимущественно определяются особым отбором кристаллов α -фазы по ориентационным соотношениям (о.с.) Бюргерса: $\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$; $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ и механическим двойникованием. Также было установлено наличие существенного рассеяния кристаллографических ориентаций α -зерен (до 10–15°) для каждой группы близких ориентировок. Это обусловлено, во-первых, действием механизма гетерогенного ориентированного зарождения α -зерен и их последующего роста путем динамической глобуляризации в деформируемой β -матрице. Во-вторых, горячая прокатка при температурах ниже $T_{пп}$, обеспечивая необходимое формоизменение в плиту за счет пластической деформации, приводит одновре-

менно к значительному повышению кристаллографической разориентации фаз, образующихся в сплаве. В этих условиях термдеформационное $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП происходит в основном ориентировано по о.с. Бюргерса, а затем включается и механическое двойникование α -кристаллов. При этом часть α -зерен может приобретать иные произвольные ориентации. Микроструктура характеризуется слоистой текстурой относительно плоскости прокатки (с толщиной слоев 100–150 мкм или десятков α -зерен). В пределах чередующихся слоев α -зерна ориентационно локализуются в виде планарных или столбчатых кластеров, визуализируемых в основном в двух направлениях: вдоль или поперек RD, по кристаллографическим плоскостям, параллельным базисной $\{0001\}$, призматической $\{01\bar{1}0\}$ или пирамидальной $\{01\bar{1}1\}$, в зернах α -фазы. Обнаруженные зародыши МТО разного размера и ориентации, как правило, морфологически несовершенны и индивидуально обособлены межкристаллитными границами и встроенными α -зернами иных ориентаций.

Таким образом, исследуемый промышленный титановый сплав Ti–6Al–4V после горячей прокатки отличается ярко выраженными анизотропной слоистой микроструктурой и микротекстурой зерен α -фазы в плоскости прокатки и в поперечном сечении (RD). В данной статье комплексное изучение микроструктуры, текстуры и фазового состава сплава завершается на образцах в поперечном сечении (TD) плиты вдоль направления прокатки RD (где $ND \perp RD \perp TD$). Материал и методы исследования подробно описаны в [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На дифрактограмме, полученной в результате рентгеноструктурного фазового анализа $\theta/2\theta$ (РСФА), в меньших углах дифракции 2θ на рисунке 1 видны наиболее сильные брэгговские отражения $10\bar{1}1$, 0002 и $10\bar{1}0$ α -фазы, определяющие текстуру кристаллографических ориентаций α -зерен в поперечном сечении (TD) вдоль направления прокатки RD. Наличие малых по интенсивности пиков исходной β -фазы 110 и 211 в виде “наплывов” на соседние линии α -фазы $10\bar{1}1$ и $10\bar{1}3$ или самостоятельных совсем слабых пиков 200, 220, 310, 222 позволяет заключить, что количество остаточной β -фазы мало и не превышает 3–5 мас.% (рис. 1). Аналогичные результаты РСФА были также нами получены на образцах в плоскости прокатки (ND) и в поперечном сечении (RD), перпендикулярном направлению прокатки RD.

По данным РСФА кристаллографическая текстура α -зерен в поперечном сечении (TD)

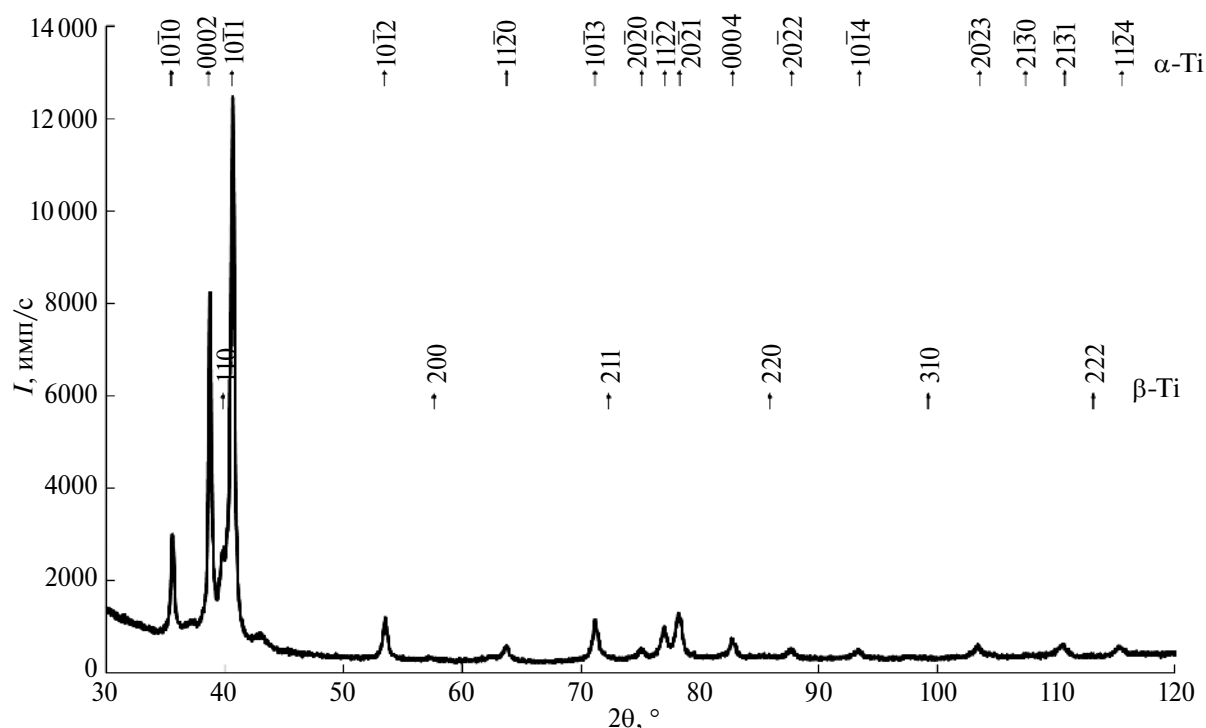


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, полученная в поперечном сечении (TD) плиты вдоль направления прокатки RD сплава Ti–6Al–4V и штрихдиаграммы рефлексов α- и β-фаз.

имеет три основных компоненты: базисную {0001}, призматическую {10 $\bar{1}$ 0} и пирамидальную {10 $\bar{1}$ 1}. При учете факторов повторяемости, различных при дифракции для данных атомных плоскостей, можно более точно заключить, что преобладают α-зерна, в которых базисные или пирамидальные плоскости параллельны изучаемому поперечному сечению (TD) плиты. Это было ранее в данном сплаве выявлено для α-зерен в плоскости прокатки (ND) и поперечном сечении (RD) [33, 34].

Микроструктурный анализ в поперечном сечении (TD) образца прокатанного сплава был выполнен с использованием различных методических возможностей оптической металлографии (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. ОМ- и РЭМ-изображения в режиме вторичных электронов SE представлены на рис. 2. Зерна α-фазы имеют эллипсообразную форму и средний размер, близкий 8 мкм, согласно гистограмме на рис. 2г, и 9 мкм, согласно гистограмме на рис. 2д, в отличие от средних размеров глобулярных α-зерен, близких 12 мкм, в плоскости прокатки (ND) и в поперечном сечении (RD), полученных в работах [33, 34]. На рис. 2б, г гистограммы характеризуются узким распределением по линейным размерам (ширина не превышает величины двух средних размеров при анализе по площади

1 мм²). При съемке SE-изображений с большей на порядок площади образца были также выявлены редко расположенные отдельные α-зерна, размеры которых превышают средний размер зерна более чем на порядок (рис. 2д).

Метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) ориентационной РЭМ (ОРЭМ), который дает возможность провести количественный анализ степени взаимной кристаллографической разориентации α-зерен в сплаве, представлен на рис. 3а в виде гистограммы. Видно, что на гистограмме распределение разориентаций α-зерен в поперечном сечении (TD) плиты сплава Ti–6Al–4V немонотонно в пределах от 0 до 90° и состоит из чередующихся максимумов.

Известно, что пластинчатые кристаллы α-фазы связаны с β-матрицей о.с. Бюргерса [3–5, 29]. Кроме того, при ТМО в широком интервале температур титан и его сплавы наряду со скольжением дислокаций как в β, так и в α-фазах, испытывают механическое двойникование по различным кристаллографическим системам [35]. Поэтому в модельном расчете гистограмм, представленных на рис. 3б, нами было выполнено вычисление спектров частоты встречаемости α-зерен по углам разориентации, используя функцию Гаусса, с учетом, во-первых, о.с. Бюргерса и, во-вторых, двойникования в α-фазе (табл. 1) [33–35].

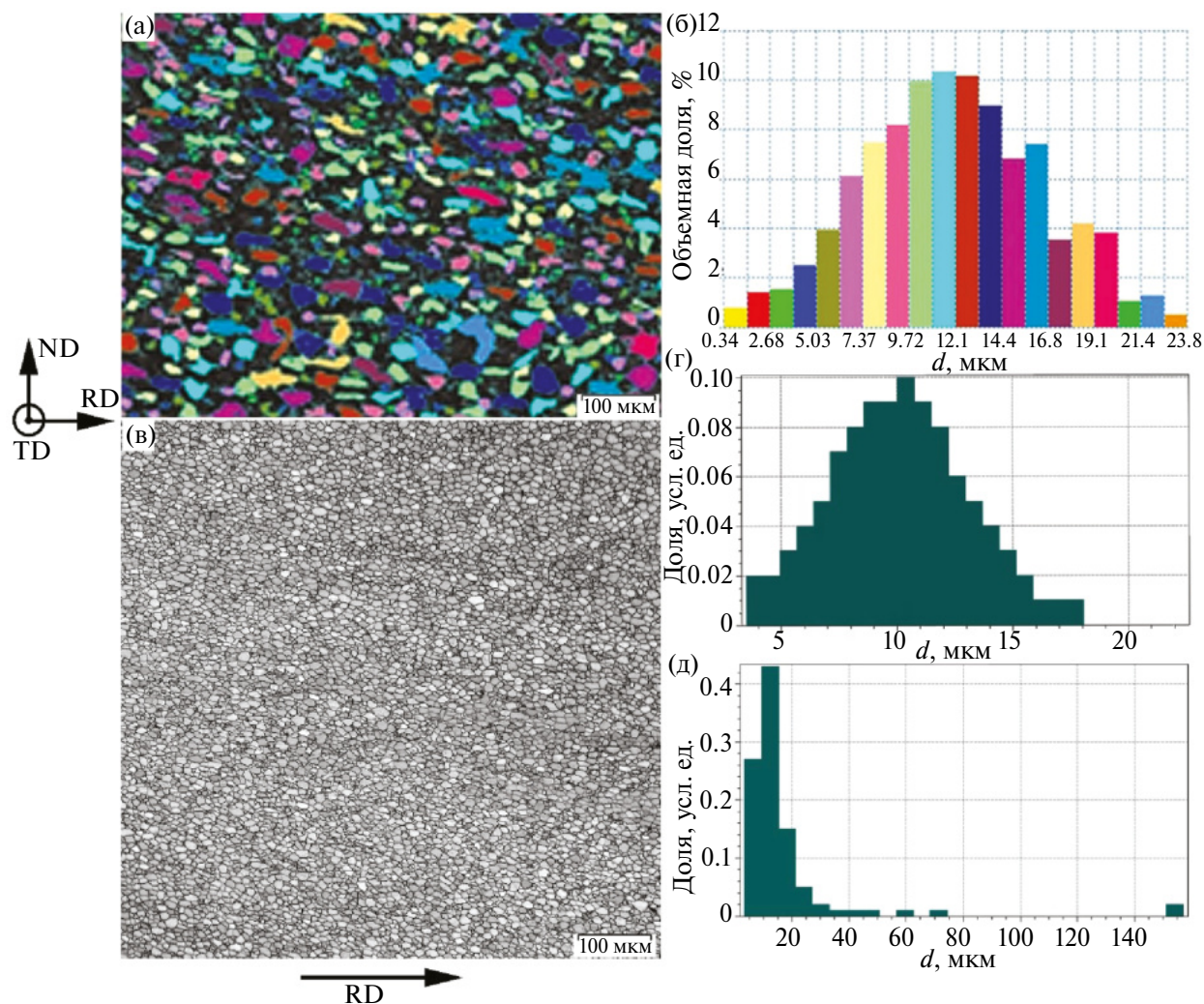


Рис. 2. OM- (а) и РЭМ SE-изображения структуры (в) в поперечном сечении плиты (TD) и гистограммы распределения α -зерен по размерам (б, г, д). Указаны направления нормалей к плоскостям прокатки (ND) и поперечных (TD) и (RD) сечений.

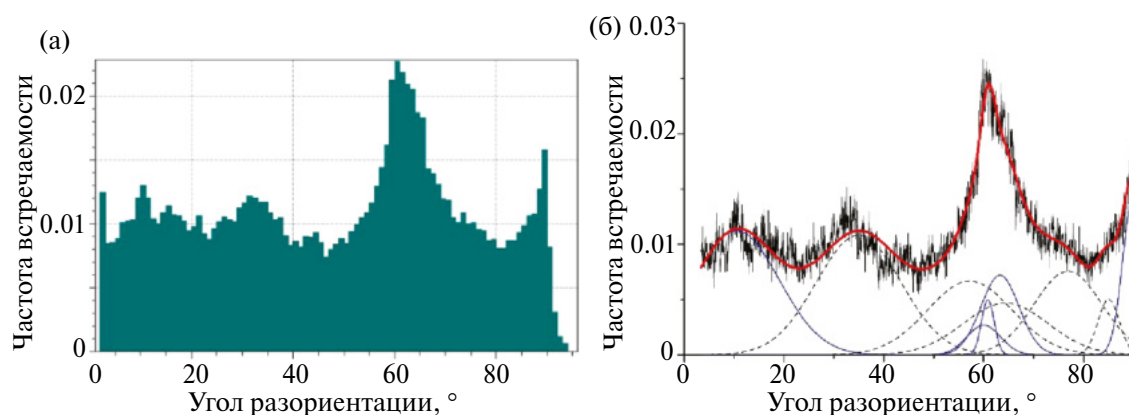


Рис. 3. Экспериментальная (а) и модельные (б) гистограммы распределения угла разориентации α -кристаллитов в поперечном сечении (TD) плиты сплава. Сплошная линия черного цвета соответствует экспериментальной гистограмме, жирная сплошная линия красного цвета — суммарной функции Гаусса, состоящей из функций Гаусса для о.с. Бюргерса (сплошные тонкие линии) и для двойниковых ориентаций (пунктирные линии).

Количественное согласие экспериментальных спектров и расчетного моделирования угловой разориентации доказывает, что и в поперечном сечении (TD) исследуемой плиты сплава, подвергнутого ТМО, МЗ кристаллиты α -фазы находятся в ориентационном соотношении друг с другом, определяемом, во-первых, о.с. Бюргерса, а во-вторых, двойниковым соответствием. Расхождение спектров встречаемости выявляет неучтенное распределение по углу разориентации произвольно ориентированных кристаллитов α -фазы, по-видимому, возникших в результате динамической рекристаллизации.

Как уже отмечалось [33, 34], очевидно, что особая роль двойникового, как и реализации о.с. Бюргерса, обусловлена наряду с механизмами ориентированного зарождения и роста α -зерен действующими аккомодационными процессами, в том числе имеющих место взаимных комбинаций двойниковых кристаллов с разными углами разориентации 35° и 85° или 57°, 64° и 77° (соответственно, с растяжением или сжатием вдоль оси c).

Метод ДОРЭ гораздо более чувствителен, чем метод SE РЭМ, выявляя в поперечном сечении (TD) планарную слоистую микроструктуру МЗ

Таблица 1. Углы разориентации для 5 систем двойникового в α -фазе [33, 35]

Плоскость двойникового K_1	(11 $\bar{2}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 4)	(10 $\bar{1}$ 2)
Углы, град	35	57	64	77	85

α -фазы параллельно плоскости прокатки (см. рис. 4). Кроме того, ОРЭМ при ротации по углам Эйлера позволяет определить характер изменения углов разориентаций α -кристаллитов, что видно на изображении микроструктуры (рис. 4а) в соответствии со схемой Эйлера (рис. 4б). На вставке к рис. 4а и на рис. 4б показаны цветовые кодировки шкалы Эйлера и диаграмма Родригеса–Франка [36, 37], позволяющие сопоставить внутреннюю систему координат, привязанную к кристаллиту, с внешней системой координат, определяющей положение шлифа на рабочем столике в РЭМ.

ДОРЭ-анализ в методической модификации, определяющей карту распределения α -зерен по кристаллографическим ориентациям, иллюстрирует рис. 5. Совпадение цвета различных α -зерен на ДОРЭ-картах, задающего ориен-

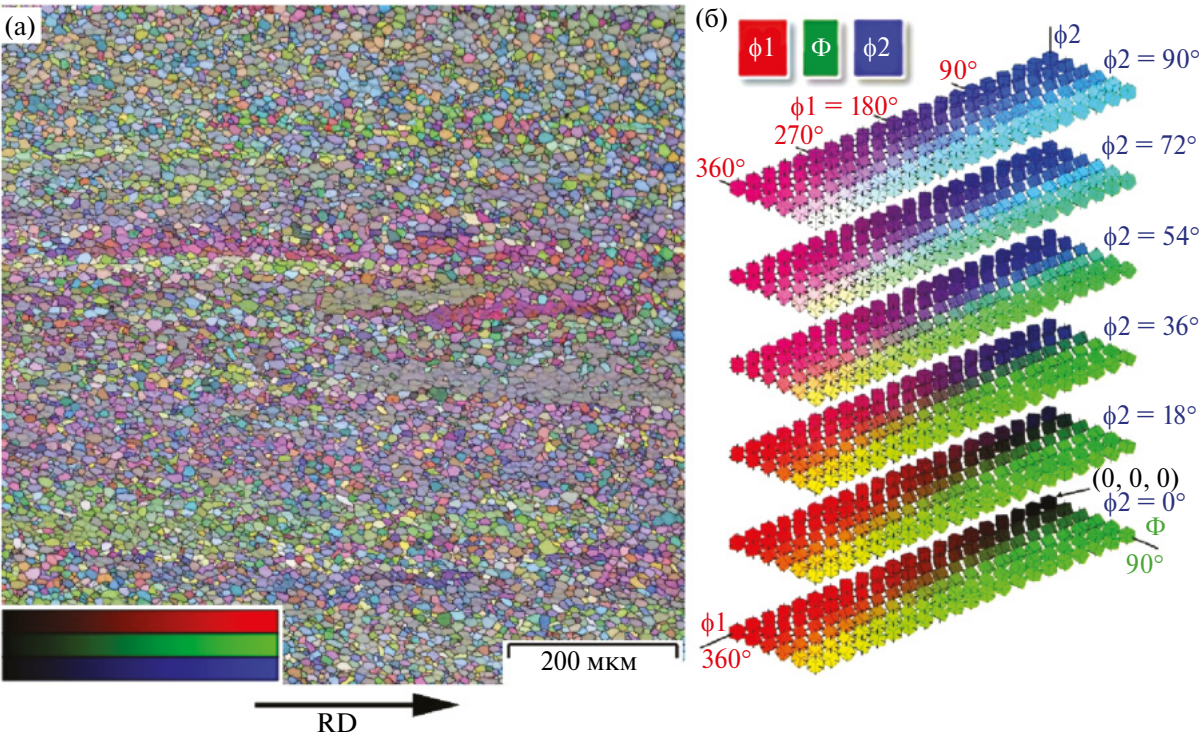


Рис. 4. ДОРЭ-карта и цветная шкала в углах Эйлера (а) и цветовая диаграмма Родригеса–Франка разворотов α -кристаллитов в зависимости от углов Эйлера (б) в поперечном сечении (TD) плиты сплава.

тацию на стандартном треугольнике обратной полюсной фигуры (ОПФ) (рис. 5), а с другой стороны, согласие ориентировок с выделенными направлениями на проекциях элементарной ячейки зерен α -фазы свидетельствуют о разнообразии и хорошей точности определения кристаллографической ориентации данных зерен. Более широкие слои α -зерен, ориентированные

вдоль RD, соответствуют красно-оранжевым цветам полюсов ОПФ 0001 и $01\bar{1}1$ (рис. 5г). Несколько более узкие или сравнимые по ширине слои α -зерен вдоль RD имеют сине-фиолетовый цвет, близкий к цвету полюса $01\bar{1}0$. Наиболее короткие и наименее упорядочено расположенные α -зерна имеют зеленый цвет, близкий к цвету полюса $\bar{1}2\bar{1}0$. В основном цветовая коди-

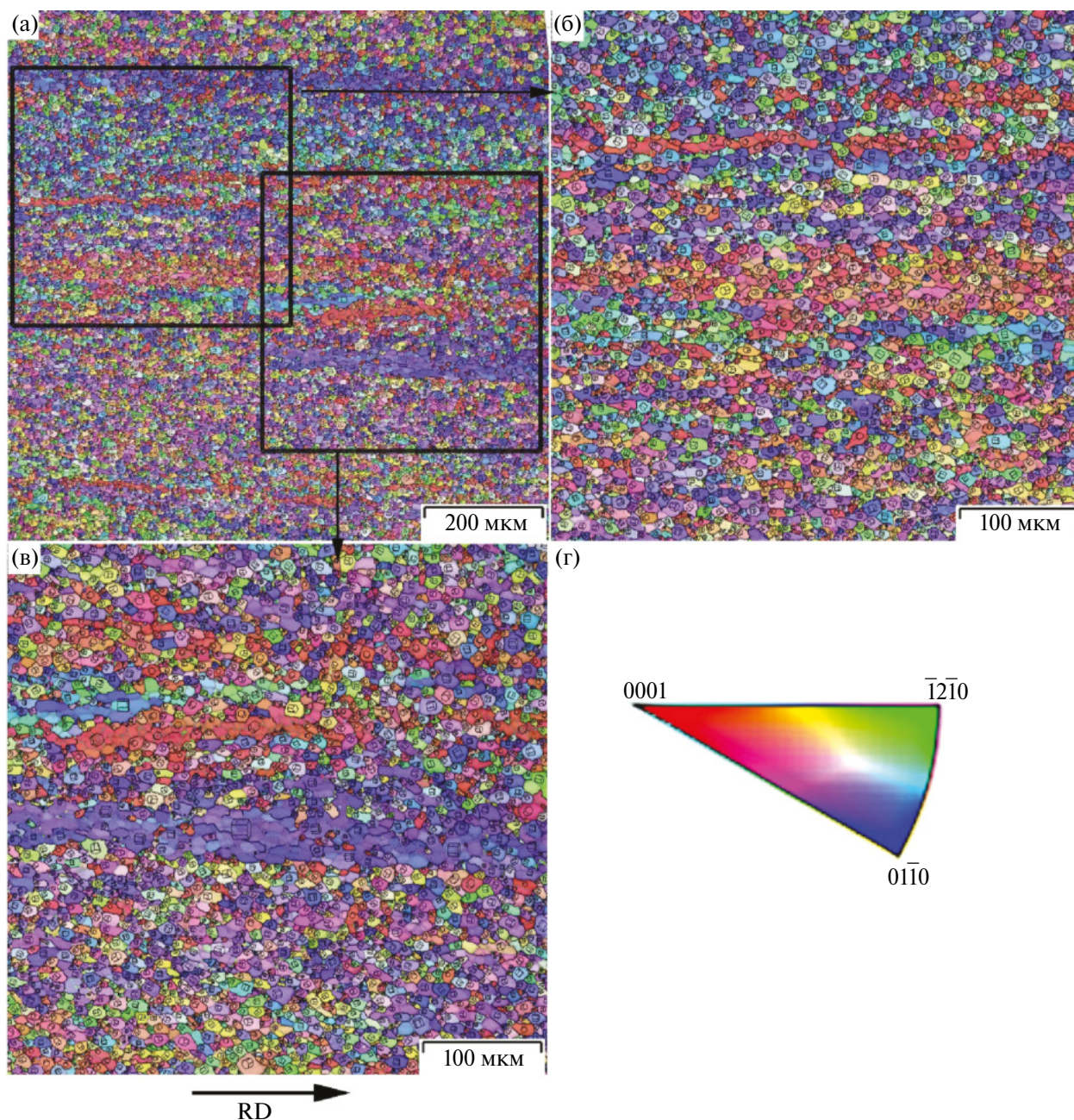


Рис. 5. Карта ДОРЭ-анализа (а), увеличенные фрагменты с обозначением ориентации в цветах ОПФ и проекциями элементарной ячейки α -фазы (б, в) и стандартный стереографический треугольник ОПФ ГПУ-решетки (г) в поперечном сечении (ТД) плиты сплава.

ровка α -зерен отвечает кристаллографическим плоскостям: базисным (0001), пирамидальным (01 $\bar{1}$ 1) и призматическим (01 $\bar{1}$ 0).

В другом варианте методики ДОРЭ-анализа на рис. 6 размерное распределение зерен за-

дается по их угловой разориентации. Здесь отчетливо видны крупные области с субзеренной структурой, во-первых, выделенные общим цветом для кристаллитов в пределах области, размер которой задан цветовой шкалой справа

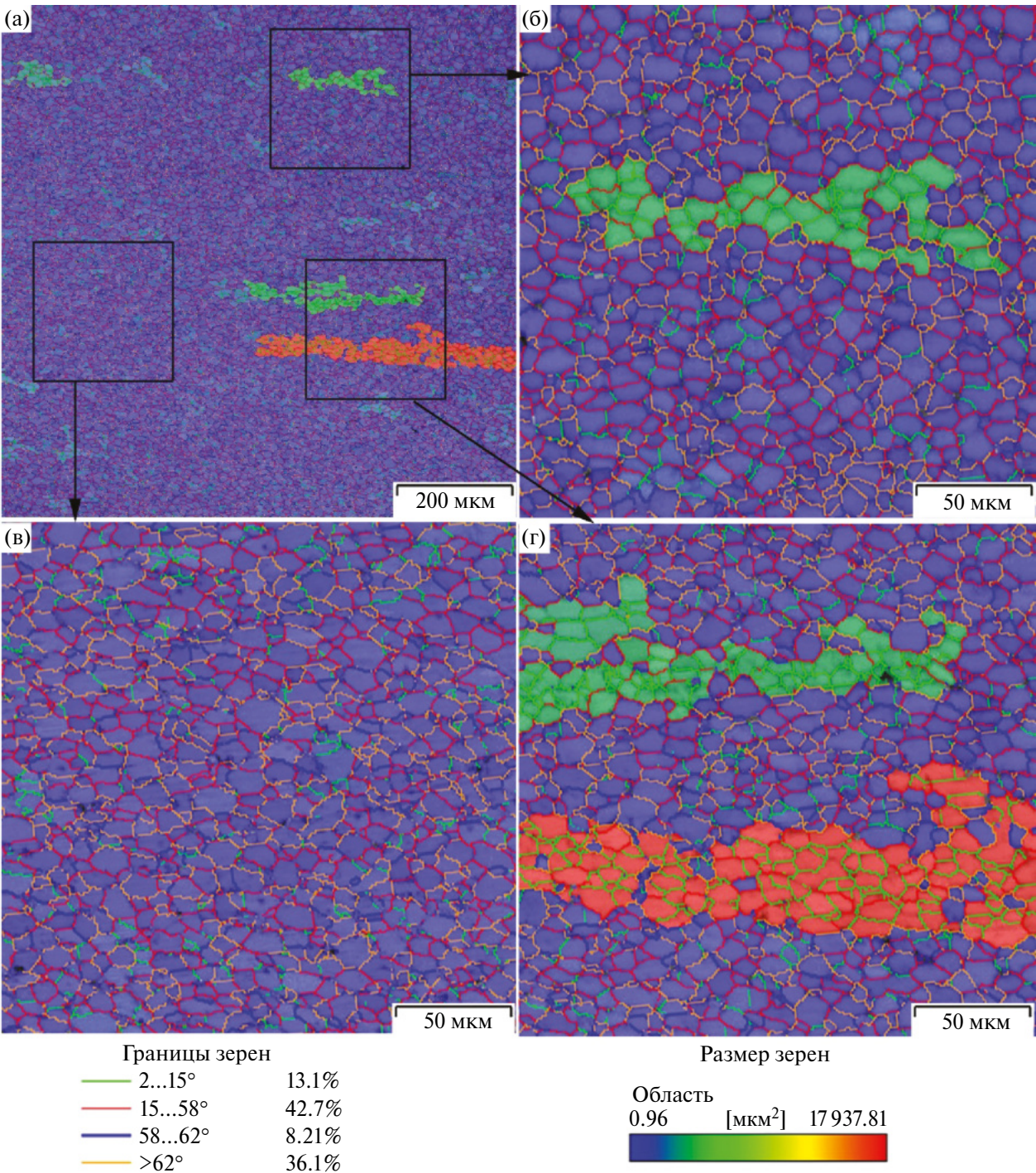


Рис. 6. ДОРЭ-карты распределения α -зерен по размерам (а) и ее увеличенные фрагменты (б–г) зеренно-субзеренной структуры в поперечном сечении (ТД) плиты сплава (б–г).

под рисунком. А во-вторых, в этих областях слабо отличающиеся разориентации кристаллитов друг относительно друга задаются цветом межкристаллитных границ (см. слева под рисунком интервалы малоугловой разориентации в пределах $2-15^\circ$). Синим цветом выделены достаточно произвольно ориентированные α -зерна основного массива. Для них другим цветом показаны большеугловые разориентации границ в трех диапазонах углов (слева под рисунком — $15-58^\circ$, $58-62^\circ$, больше 62°).

На их синем фоне в поперечном сечении (TD) плиты зеленым и оранжевым цветом изображены вытянутые планарные зерна (или кластеры) размером $0.2-0.4$ мм с одним цветом субграниц угловой разориентации в указанном интервале ($2^\circ-15^\circ$). Программа РЭМ распознает эти кластеры как отдельное одно зерно, которое подпадает под определение зародышей МТО или даже макрозон. Но, на наш взгляд, они еще не являются сплошными едиными α -зернами, так как кристаллиты внутри зерна индивидуально обособлены как границами, так и “вставками” α -зерен других ориентаций. Количество таких

зародышей МТО менее $10/\text{мм}^2$. И что важно, сравнительно близко ориентированные α -зерна в пределах данных МТО в поперечном сечении (TD) характеризуются расположением “мягких” пирамидальных и призматических плоскостей скольжения вдоль RD. Напротив, вдоль базисной плоскости (0001) в α -зернах в том же направлении TD-скольжение будет “жестким” в согласии с [15].

Для определения кристаллографических ориентаций нормалей α -зерен в поперечном сечении (TD) были построены прямые полюсные фигуры (ППФ) (см. рис. 7) и типичные стандартные треугольники ОПФ в трех проекциях X, Y, Z (см. рис. 8). На рис. 7а, г представлена интегральная ДОРЭ-карта и ей соответствующая ППФ. При этом на рис. 7б и в выделены α -зерна только той ориентации, полюсы которой на соответствующей ППФ (рис. 7д, е) отвечают нормалям к призматическим или базисным плоскостям α -фазы. Обнаружено, что преобладают α -зерна, залегающие призматическими плоскостями в поперечном сечении (TD), и, соответственно, им параллельны оси с, в свою очередь,

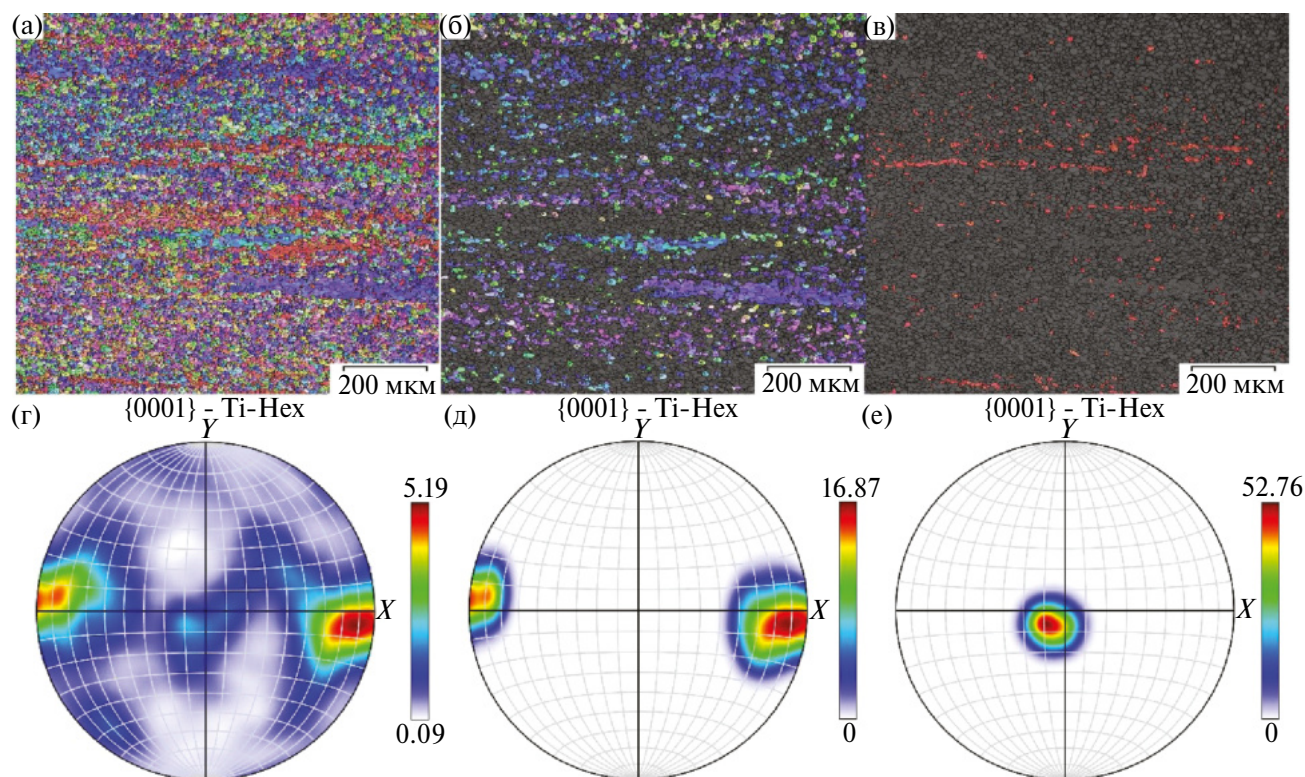


Рис. 7. ДОРЭ-карты (а, б, в), интегральная карта (а) и соответствующая ей ППФ (г), а также ППФ с одним выделенным полюсом (д, е), которым отвечают ДОРЭ-карты на рисунках (б, в) в поперечном сечении (TD) плиты сплава.

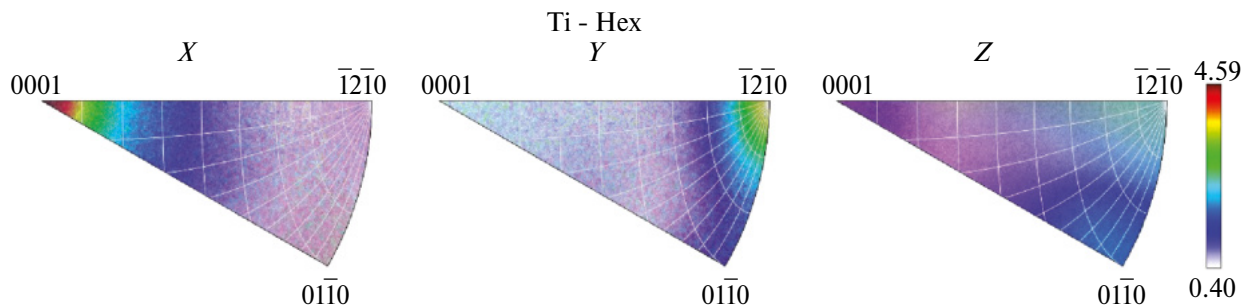


Рис. 8. Типичные треугольники ОПФ в трех проекциях X , Y , Z для поперечного сечения ($Z\parallel TD$) плиты сплава.

$c\parallel RD$ (рис. 7б, д). Кроме того, рис. 7в и е демонстрируют меньшее количество α -зерен с базисной плоскостью, параллельной поперечному сечению (TD). В этом случае $c\parallel TD$.

На рис. 8 видно, что цветом явно выделяются полюсы нормалей к базисной (0001) и призматической (0110) плоскостям в сечении $Z\parallel TD$. Для проекции X полюсная плотность выше для полюса, близкого к нормальям базисных плоскостей (0001), а для проекции Y — полюсу нормалей призматических плоскостей ($\bar{1}2\bar{1}0$). Наряду с основными полюсами видны “рассеянные” распределения полюсов от других произвольно ориентированных α -зерен, практически заполняющие поля всех треугольников ОПФ. В целом данные на рис. 1–8 согласуются между собой и находятся в кристаллографическом соответствии с результатами аналогичных исследований в наших предыдущих работах [33, 34].

В заключение на рис. 9а, б иллюстрируются светло- и темнопольное ПЭМ-изображения особенностей субмикронных зерен α -фазы. На рис. 9а, б видна дислокационная субструктура только у границ глобулярных α -зерен. Т. е. формирующиеся при ТМО α -зерна практически свободны от дислокаций, из чего следует, что основным при их росте является диффузионный механизм глобуляризации и возможной рекристаллизации. Но поскольку процесс горячей прокатки является практически непрерывным, дислокационный механизм собственно пластической деформации исключить нельзя, и он проявляется в локализации дислокаций в виде скоплений на границах зерен [33, 34]. При этом из 3D-реконструкции формы зерен по данным ОМ-, РЭМ- и ПЭМ-исследований следует, что они имеют глобулярную форму во всех трех проекциях. На рис. 9в приведена соответствующая микродифракция электронов и ее схема в плоскости обратной решетки (121).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, полученные в настоящей работе на образцах сплава Ti–6Al–4V в поперечном сечении (TD) вдоль направления прокатки, завершают анализ структуры и текстуры прокатанного сплава в трех ортогональных проекциях (ND), (RD), (TD). Приведенные в настоящей работе экспериментальные результаты изучения подвергнутого ТМО сплава в целом подтверждают данные, полученные для плоскости прокатки (ND) [33] и другого поперечного сечения (RD) [34]. Также обнаружены о.с. Бюргерса и двойниковые ориентации в α -зернах, выявлено заметное угловое рассеяние (до 10–15°) кристаллографических ориентировок α -зерен. Предполагается, что рассеяние обусловлено механизмами гетерогенного ориентированного зарождения и последующего роста α -зерен в β -матрице, их конкурентной динамической глобуляризации, а также возможной динамической рекристаллизации в условиях пластической деформации, развивающейся при горячей прокатке и обеспечивающей необходимое формоизменение слитка в плиту [25]. Возможность динамической рекристаллизации следует из наличия несовпадений экспериментального спектра разориентаций и модельных аналитических спектров встречаемости кристаллов, удовлетворяющих о.с. Бюргерса и двойникам (см. рис. 3). При этом термодиформационно-индуцированное $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП реализуется при высоких температурах, что позволяет практически полностью остаточную β -матрицу (<5 мас.%) заместить МЗ равноосной α -фазой. Слоисто-глобулярная микроструктура формируется за счет особой слоистой анизотропной микрокристаллической текстуры α -сплава. В поперечном (TD) сечении также присутствуют однонаправленные по RD микроскопические текстурные кластеры, являющиеся зародышами МТО. Особенности объ-

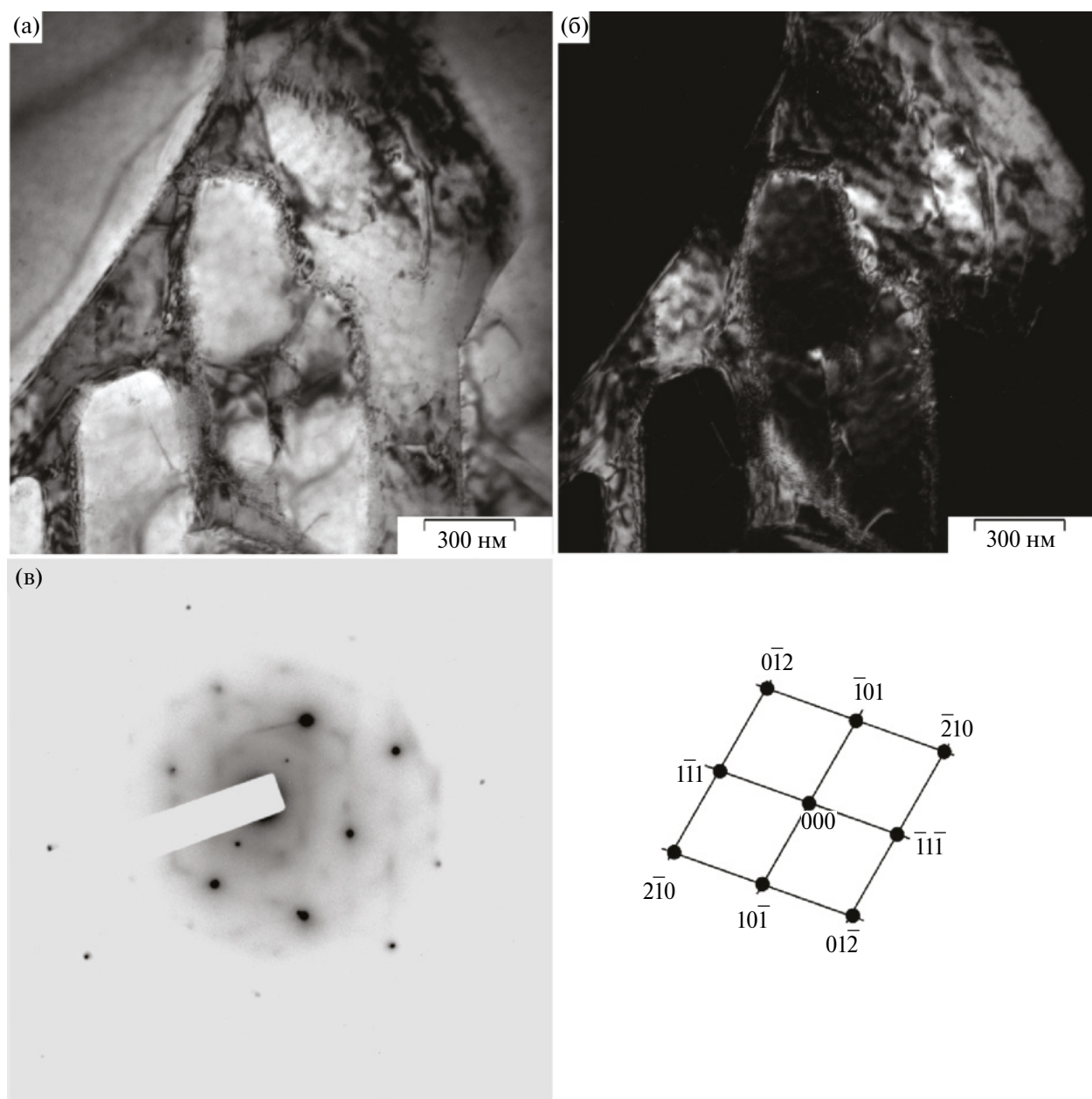


Рис. 9. Светло- (а) и темнопольное (б—в рефлексе $\bar{1}01$) ПЭМ-изображения α -зерен и соответствующая микроэлектроннограмма и ее схема (в, плоскость обратной решетки (121)). Поперечное сечение плиты (TD). На ПЭМ-изображениях вблизи межкристаллитных границ видна дислокационная субструктура МЗ α -фазы.

емной 3D-реконструкции анизотропно ориентированных глобулярных зерен α -фазы будут детально рассмотрены в следующей статье.

ВЫВОДЫ

Анализ результатов комплексных исследований образцов промышленного сплава Ti–6Al–

4V в поперечном сечении (TD) по всей толщине плиты и, прежде всего, полученных с использованием оригинальных современных методик ориентационной растровой электронной микроскопии, позволил сформулировать следующие основные выводы:

1) Показано, что ТМО методом многопроходной горячей прокатки в плиту при температу-

рах ниже $T_{\text{пп}}$ позволяет создать микроструктуру глобулярных практически равноосных зерен α -фазы, которая характеризуется по текстуре как слоистая по отношению к плоскости прокатки (с толщиной слоя в десятки α -зерен).

2) Выявлены экспериментальным методом ДОРЭ и модельными аналитическими расчетами с применением функции Гаусса взаимные кристаллографические разориентации и текстура в поперечном сечении (TD) сплава, подвергнутого ТМО с участием $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП, которые определяются отбором кристаллов α -фазы по о.с. Бюргерса: $\{110\}_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha}$; $\langle 111 \rangle_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha}$ и двойниковым ориентациям.

3) Установлено, что индуцирующий эффект большой горячей пластической деформации сплава проявляется в динамических процессах ориентированной глобуляризации, а также возможной первичной рекристаллизации при ТМО.

4) Обнаружено, что в поперечном сечении (TD) существенное рассеяние кристаллографических ориентаций α -зерен (до $10\text{--}15^\circ$) реализуется избирательно для каждой группы ориентировок Бюргерса.

5) В слоистой микроструктуре α -зерен выявляется некоторое количество (не более $10/\text{мм}^2$) специфических, вытянутых поперек направления прокатки кластеров (или зародышей) МТО, выделенных общими о.с. Бюргерса. Наблюдаемые МТО несовершенны и индивидуально обособлены межкристаллитными границами и “вставками” α -зерен других ориентировок.

6) В поперечном сечении (TD) вдоль направления RD ориентационно выделяются чередующиеся слои α -зерен. При этом кристаллографические плоскости α -зерен (базисная (0001), пирамидальная (01 $\bar{1}$ 1) или призматическая (01 $\bar{1}$ 0)) параллельны данным слоям.

Работа выполнена в рамках Госзадания (шифр “Структура”) Г.р. № 122021000033-2 ИФМ УрО РАН научными сотрудниками ИФМ УрО РАН с использованием научного оборудования отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН и при поддержке РНФ № 21-79-30041 “Закономерности критичности в материалах с дефектами, разработка подходов по мониторингу и прогнозированию ресурса при широкодиапазонном силовом и энергетическом воздействии (приложения в авиационном моторостроении)”. В рамках РНФ были поставлены и сформулированы цели и задачи исследования, изготовлен сплав в однофазном мелкозернистом состоянии

α -фазы методом ТМО, проведено металлографическое изучение и комплексное обсуждение всех полученных в работе результатов.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Польшкин И.С. Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 96 с.
3. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
4. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпосредительные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
5. Peters M., Kumpfert J., Ward C.H., Leyens C. Titanium alloys for aerospace applications // Adv. Eng. Mater. 2003. V. 5. № 6. P. 419–427.
6. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives of titanium science and technology // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 844–879.
7. Котов А.Д., Михайловская А.В., Мослех А.О., Пурсело Т.П., Просвираков А.С., Портной В.К. Сверхпластичность ультрамелкозернистого титанового сплава Ti-4% Al-1% V-3% Mo // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 63–72.
8. Mosheh A.O., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Kwame J.S., Aksenov S.A. Superplasticity of Ti-6Al-4V titanium alloy: macrostructure evolution and constitutive modelling // Materials. 2019. V. 12. P. 1756.
9. Bonisch M., Panigrahi A., Stoica M., Calin M., Ahrens E., Zehetbauer M., Skrotzki M., Eckert J. Giant thermal expansion and α -precipitation pathways in Ti-alloys // Nature Comm. 2017. V. 8. P. 1429.
10. Evans W.J., Gostelow C.R. The effect of hold time on the fatigue properties of a β -processed titanium alloy // Metall. Trans. A. 1979. V. 10. P. 1837–1846.
11. Evans W.J., Bache M.R. Dwell-sensitive fatigue under biaxial loads in the near-alpha titanium alloy IMI685 // Int. J. Fatig. 1994. V. 16. P. 443–452.
12. Bache M., Cope M., Davies H., Evans W., Harrison G. Dwell sensitive fatigue in a near alpha titanium alloy at ambient temperature // Int. J. Fatigue. 1997. V. 19(93). P. 83–88.
13. Bache M.R. A review of dwell sensitive fatigue in titanium alloys: the role of microstructure, texture and operating conditions // Int. J. Fatig. 2003. V. 25. P. 1079–1087.
14. Sinha V., Mills M.J., Williams J.C. Understanding the contributions of normal-fatigue and static loading to the dwell fatigue in a near-alpha titanium alloy // Metall. Mater. Trans. A. 2004. V. 35. № 10. P. 3141–3148.
15. Tympel P.O., Lindley T.C., Saunders E.A., Dixon M., Dye D. Influence of complex LCF and dwell load re-

- gimes on fatigue of Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 77–88.
16. *Toubal L., Bocher P., Moreau A.* Dwell-fatigue life dispersion of a near alpha titanium alloy // *Int. J. of Fatigue.* 2009. V. 31. P. 601–605.
17. *Pilchack A.L.* Fatigue crack growth rates in alpha titanium: Faceted vs. striation growth // *Scripta Mater.* 2013. V. 68. P. 277–280.
18. *Pilchack A.L.* A simple model to account for the role of microtexture on fatigue and dwell fatigue lifetimes of titanium alloys // *Scripta Mater.* 2014. V. 74. P. 68–71.
19. *Cuddihy M.A., Stapleton A., Williams S., Dunne F.P.E.* On cold dwell facet fatigue in titanium alloy aero-engine components // *Int. J. Fatig.* 2017. V. 97. P. 177–189.
20. *Xu Y., Joseph S., Karamched P., Fox K., Rugg D., Dunne F.P.E., Dye D.* Predicting dwell fatigue life in titanium alloys using modelling and experiment // *Nature communications.* 2020. V. 11. P. 5868.
21. *Hu Z., Zhou X., Liu H., Yi D.* The formation of micro-textured region during thermo-mechanical processing in a near- β titanium alloy Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe // *J. All. Comp.* 2021. V. 853. P. 156964.
22. *Rezaei M., Zarei-Hanzaki A., Anousheh A.S., Abedi H.R., Pahlevani F., Hossain R., Sahajwalla V., Berto F.* On the damage mechanisms during compressive dwell-fatigue of β -annealed Ti-6242S alloy // *Int. J. Fatig.* 2021. V. 146. P. 106158.
23. *Britton T.B., Biroasca S., Preuss M., Wilkinson A.J.* Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti-6Al-4V alloy // *Scr. Mater.* 2010. V. 62. № 9. P. 639–642.
24. *Littlewood P.D., Wilkinson A.J.* Local deformation patterns in Ti-6Al-4V under tensile, fatigue and dwell fatigue loading // *Int. J. Fatigue.* 2012. V. 43. P. 111–119.
25. *Warwick J.L.W., Jones N.G., Bantounas I., Preuss M., Dye D.* In-situ observation of texture and microstructure evolution during rolling and globularisation on Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 1603–1615.
26. *Kulkarni G., Hiwarkar V., Singh R.* Texture evolution of Ti6Al4V during cold deformation // *Int. J. Materials, Mechanics and Manufacturing.* 2019. V. 7. № 6. P. 250–253.
27. *Muth A., John R., Pilchak A., Kalidindi S.R., McDowell D.L.* Analysis of Fatigue Indicator Parameters for Ti-6Al-4V microstructures using extreme value statistics in the transition fatigue regime // *Int. J. of Fatigue.* 2021. V. 153. P. 106441.
28. *Modina I.M., Dyakonov G.S., Stotskiy A.G., Yakovleva T.V., Semenova I.P.* Effect of the texture of the ultrafine-grained Ti-6Al-4V titanium alloy on impact toughness // *Materials.* 2023. V. 16. P. 1318.
29. *Bohemen S.M.C., Kamp A., Petrov R.N., Kestens L.A.I., Sietsma J.* Nucleation and variant selection of secondary α -plates in β Ti alloy // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5907–5914.
30. *Naimark O., Bayandin Yu., Uvarov S., Bannikova I., Saveleva N.* Critical Dynamics of Damage-Failure Transition in Wide Range of Load Intensity // *Acta Mechanica.* 2021. V. 232. P. 1943–1959.
31. *Naimark O., Oborin V., Bannikov M., Ledon D.* Critical Dynamics of Defects and Mechanisms of Damage-Failure Transitions in Fatigue // *Materials.* 2021. V. 14. № 10. P. 2554.
32. *Oborin V., Balakhnin A., Naimark O., Gornostyrev Y., Pushin V., Kuranova N., Rasposienko D., Svirid A., Ukusnikov A.* Damage-failure transition in titanium alloy Ti-6Al-4V under dwell fatigue loads // *Fratturaed Integrità Strutturale.* 2024. V. 18. № 67. P. 217–230.
33. *Пушин В.Г., Распосиенко Д.Ю., Горностырев Ю.Н., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Марченкова Е.Б., Свирид А.Э., Наймарк О.Б., Балахнин А.Н., Оборин В.А.* Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti-6Al-4V с глобулярной морфологией зерен α -фазы. Плоскость прокатки // *ФММ.* 2024. Т. 125. № 6. С. 686–698.
34. *Пушин В.Г., Распосиенко Д.Ю., Горностырев Ю.Н., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Свирид А.Э., Наймарк О.Б., Балахнин А.Н., Оборин В.А.* Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti-6Al-4V с глобулярной морфологией зерен α -фазы. Поперечное сечение плиты, перпендикулярное направлению прокатки // *ФММ.* 2024. Т. 125. № 7. С. 795–807.
35. *Laine S.* The role of twinning deformation of α -phase titanium. Cambridge: University of Cambridge, 2017. 224 p.
36. *Neumann P.* Representation of orientations of symmetrical objects by Rodrigues vectors // *Textures and Microstructures.* 1991. V. 14–18. P. 53–58.
37. *Morawiec A.* Orientations and rotations: computations in crystallographic textures. Berlin: Springer-Verlag, 2004. 200 p.

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS AND CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE IN INDUSTRIAL Ti–6Al–4V ALLOY WITH GLOBULAR MORPHOLOGY OF α -PHASE GRAINS: PLATE'S TRANSVERSE SECTION ALONG ROLLING DIRECTION

V. G. Pushin^{1,2, *}, D. Yu. Rasposienko¹, Yu. N. Gornostyrev^{1,2}, N. N. Kuranova¹, V. V. Makarov¹,
A. E. Svirid¹, O. B. Naimark², A. N. Balakhnin², and V. A. Oborin²

¹*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia*

**e-mail: pushin@imp.uran.ru*

The industrial Ti–6Al–4V alloy, obtained almost in the single-phase α state by the thermomechanical treatment including hot rolling, is studied by the methods of X-ray diffraction analysis, optical and transmission and scanning orientation electron microscopy. It is revealed that the layered fine-grained microstructure in the plate's transverse section (TD) along the rolling direction (RD) is characterized both in the rolling plane (ND) and in the transverse section perpendicular to the RD by the texture selection and consistent distribution of globular α grains over the orientation Burgers relations and twinning orientations. The special crystallographic orientation of α grains and the mechanisms of generation of microtexture regions in the studied plate's transverse section (TD) of the alloy correlate with the similar data established for the plate in the plane (ND) and in the transverse section. The results obtained in three mutually orthogonal sections of the plate agree with each other, determining the texture of the globular α phase.

Keywords: titanium alloy, thermomechanical treatment, microstructure, phase composition, texture, microtexture regions

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.1'784

ОСОБЕННОСТИ ТОНКОГО СТРОЕНИЯ ПЕРЛИТА В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ (ОБЗОР)

© 2024 г. А. А. Батаев^а, И. А. Батаев^а *, К. И. Эмурлаев^а, Е. Д. Головин^а

^аНовосибирский государственный технический университет (НГТУ),
просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Представлен критический обзор исследований перлита — важнейшей структурной составляющей углеродистых и низколегированных сталей. Основное внимание уделено особенностям тонкого строения перлита, выявленным методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Сформулированы наиболее перспективные направления исследований, результаты которых позволят расширить представления о перлитном превращении в сталях и поведении феррито-цементитных смесей в различных условиях внешнего нагружения.

Ключевые слова: сплавы железо—углерод, перлит, структура, дефекты строения, пластическая деформация

DOI: 10.31857/S0015323024070097, **EDN:** JRFKPV

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с ферритом перлит представляет собой основную структурную составляющую самой представительной группы конструктивных металлических материалов — углеродистых и низколегированных сталей [1–5].

Феррито-цементитные смеси, входящие в структуру большинства сталей и чугунов и известные специалистам под термином “перлит”, являются, пожалуй, наиболее изученными гетерофазными смесями, анализируемыми в классическом металловедении [6–12]. В число актуальных входят задачи, связанные с реализацией полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, особенностями тонкого строения перлита, разрушением его составляющих [13–18]. В работах [19, 20] показаны перспективы модифицирования перлита за счет выделения в ферритной фазе иных наноразмерных фаз. Интерес к структуре перлита обусловлен рядом обстоятельств. Во-первых, пластинчатый перлит является структурной составляющей в таких изделиях как железнодорожные рельсы и колеса, канатная проволока, стальные трубы, строительная арматура. Во-вторых, присутствующий в структуре сталей перлит определяет особенности поведения многих изделий, технологический процесс изготовления

которых предполагает пластическую деформацию в холодном состоянии. В-третьих, во многих случаях с целью улучшения технологических свойств сталей необходимо обеспечить формирование структуры перлита глобулярного типа. Кроме того, перлит можно рассматривать как модельный материал, пригодный для изучения поведения гетерофазных материалов, структурные составляющие которых характеризуются пластинчатым строением. Имеются и другие обстоятельства, объясняющие необходимость изучения структуры перлита.

Факт присутствия в углеродистых сталях двухфазной структурной составляющей, известной в настоящее время как перлит (pearly constituent), был зафиксирован более 130 лет назад и описан в работе Sorby [2]. Экспериментальные данные об особенностях строения перлита накапливались в течение последующих десятилетий. Учитывая объем информации, связанной с изучением перлита, может создаться впечатление, что к настоящему времени уже сформированы исчерпывающие представления об этой структурной составляющей, которые едва ли могут быть существенным образом изменены. Однако периодически в литературе появляются новые экспериментальные данные об особенностях строения и свойствах перлита.

Несмотря на кажущуюся простоту структуры перлита и изученность процессов, происходящих в различных условиях внешнего воздействия (термического, деформационного или термопластического), имеется много неопределенностей, касающихся особенностей его строения. В их число входят, в частности, структурные преобразования, происходящие в феррите и цементите в первые 10–15 минут отжига при 650–700°C тонкопластинчатого перлита, возникшего в низкотемпературной области распада переохлажденного аустенита. В.М. Счастливец с соавторами, подробно изучающие этот процесс [5], отмечают, что до сих пор не сформированы исчерпывающие представления о деталях диффузионных преобразований, сопутствующих такой термической обработке перлита. Выяснение особенностей, происходящих в тонких цементитных пластинах, ферритных прожеутках, а также вблизи межфазных поверхностей, может быть осуществлено лишь с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Отмечается также слабая изученность процессов дислокационных преобразований в феррите и цементите пластинчатого перлита при отжиге сталей. Одна из нерешенных до конца задач, имеющих отношение к структуре пластинчатого перлита, связана с геометрией скольжения дислокаций в цементите. Не изучена подробно тонкая структура межфазных границ.

Следует согласиться с тезисом уральских специалистов о том, что на многие вопросы, касающиеся деталей строения перлита, особенностей его деформации и разрушения, однозначных ответов нет [5]. В этой связи необходимы дополнительные исследования перлита на глубоком уровне с привлечением современных методов исследования. В то же время не следует ожидать активизации исследований перлита с привлечением ресурсов множества научных групп, поскольку стали со структурой перлита в настоящее время не входят в группу материалов, обеспечивающих разработку прорывных технических решений. Продолжение исследований структуры перлита в настоящее время в большей степени представляет интерес с фундаментальной точки зрения.

Цель данной работы заключается в систематизации данных, полученных отечественными и зарубежными специалистами, в том числе и сотрудниками Новосибирского государственного технического университета, при исследовании сплавов, содержащих структуру перлита. Объектами анализа являлись доэвтектоидные, эвтектоидные, а также заэвтектоидные стали и чугуны, в том числе легированные. Особенности строе-

ния перлита проявляются на разных масштабных уровнях. По этой причине анализировали многочисленные данные, полученные с использованием световой микроскопии, а также растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

1. СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ПЕРЛИТА

Феррит

Феррит — твердый раствор внедрения углерода в α -железе [5, 20, 21]. При комнатной температуре в феррите максимально растворяется 0.006% углерода, при 727°C — 0.02%. В отсутствии легирующих элементов прочность феррита минимальна и не превышает 20–30 МПа. Активными упрочнителями феррита являются углерод, азот, водород, бор. Результатом их введения является охрупчивание твердого раствора. При введении никеля негативное влияние на пластичность феррита не проявляется.

Цементит

Цементит представляет собой карбид железа Fe_3C (θ -фаза). В отличие от феррита эта структурная составляющая имеет более сложное строение [6, 22–29]. Кристаллическая структура цементита соответствует ромбической сингонии ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и описывается собственным структурным типом (типом Fe_3C), которому с учетом принятых в кристаллохимии обозначений присвоен символ DO_{11} . Относится этот карбид к пространственной группе симметрии $Pnma$. Отечественными и зарубежными специалистами проведены десятки исследований по определению параметров ромбической элементарной ячейки цементита. По данным Бунина с соавторами [30] $a = 507.87$ пм, $b = 672.87$ пм, $c = 451.44$ пм. В соответствии с работой Fasiska и Jeffrey [22] $a = 508.96$ пм, $b = 674.43$ пм, $c = 452.48$ пм.

Несмотря на большой объем исследований цементита, некоторые особенности его строения до сих пор остаются дискуссионными и заслуживают более пристального внимания. Так, например, используя метод нейтронографии, Воронин показал, что во всех исследованных им образцах типа $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ при комнатной температуре проявляется нестехиометрия по углероду [31]. При повышении температуры часть углерода диффундирует из цементита в феррит. Отмечается, что решетка цементита при образовании вакансий в углеродной подрешетке сохраняет устойчивость. Полученные экспериментально результаты дают автору отмеченной работы основания полагать, что цементит представляет собой фазу внедрения Fe_3C_x с широкой областью гомогенности.

Цементит, являющийся более прочной и хрупкой фазой, в значительной степени определяет прочностные свойства стали, ее пластичность и склонность к разрушению. Следует ожидать, что дефекты строения цементита, как и другие структурные особенности, будут оказывать влияние на свойства перлита. Ранее в работах [23, 24, 30, 32] были отражены результаты исследований, свидетельствующие о слоистом и блочном строении цементита в чугунах. В данном случае речь идет о крупных монокристаллах цементита, выделившегося из расплава на стадии кристаллизации чугуна. Слоистое строение характерно также для кристаллов видманштеттова цементита [33]. Можно предположить, что деление цементитных пластин на отдельные слои обусловлено потерей когерентности при увеличении размеров этой фазы на этапе охлаждения материала.

Особенностям строения тонких пластин цементита, входящих в структуру колоний перлита, длительное время внимания уделялось мало. Однако в 2005 г. и в 2017 г. уральскими специалистами были опубликованы монографии, которые в значительной степени восполнили этот пробел [5, 7]. В этих работах обобщены экспериментальные данные, дающие представления о деталях тонкого строения цементитных пластин в пластинчатом перлите. Наибольший интерес представляет информация, полученная с использованием просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с методами дифракционного анализа.

Один из наиболее важных выводов, зафиксированных при проведении электронно-микроскопических исследований перлита, связан с формированием в цементитных пластинах множества планарных дефектов, расположенных друг относительно друга на расстоянии $\sim 15\text{--}30$ нм. Показано, что образуются они непосредственно в процессе изотермического распада аустенита при $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Схематически множество планарных дефектов, пересекающих цементитные пластины, отражено на рис. 1а (указаны стрелками). Экспериментально установлено, что анализируемые дефекты располагаются в плоскостях двух кристаллографических типов $(101)_\text{ц}$ и $\{103\}_\text{ц}$.

Причины появления планарных дефектов в цементитных пластинах связывают с особенностями перлитного превращения, в частности, с несоответствием кристаллических решеток феррита и цементита [5, 7]. Формирование указанных дефектов может быть одним из вариантов компенсации этого несоответствия наряду с сеткой межфазных дислокаций либо межфазных ступенек [34, 35]. Последовательный сдвиг цементита по системе параллельных плоскостей по концепции Счастливецова с соавторами представляет механизм структурных преобразований, позволяющий снизить уровень механических напряжений, обусловленных различием физических свойств трех фаз, участвующих в формировании пластинчатого перлита.

Исследуя методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) глубоко протравленную

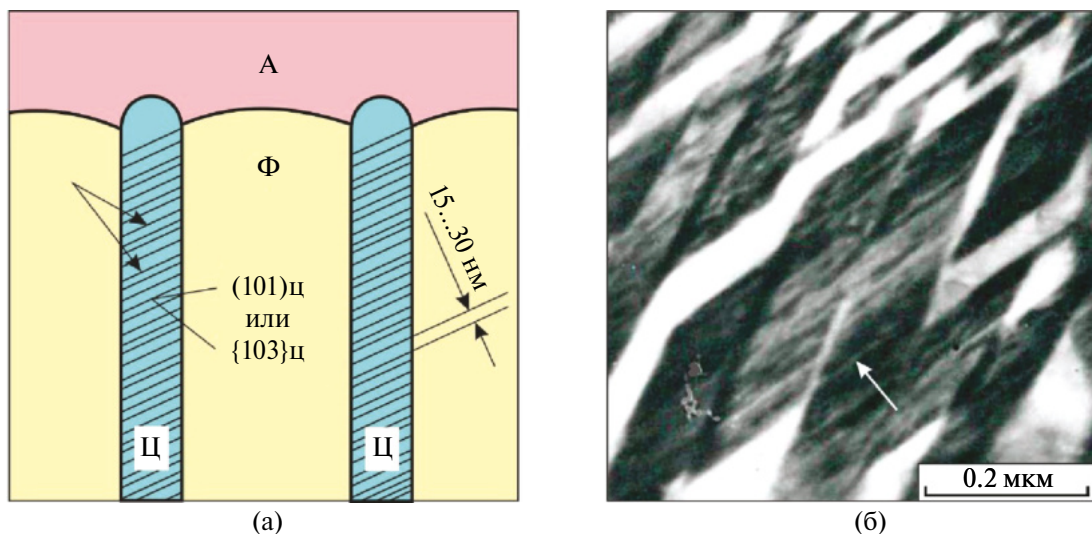


Рис. 1. Планарные дефекты в структуре пластинчатого перлита (указаны стрелками): а — схематическое изображение цементитных пластин с дефектами, возникшими в процессе распада аустенита (по представлениям Яковлевой с соавторами [7]); б — электронно-микроскопический снимок с планарными дефектами в пластически деформированном перлите; А — аустенит, Ф — феррит, Ц — цементит (снимок ПЭМ А.А. Батаева).

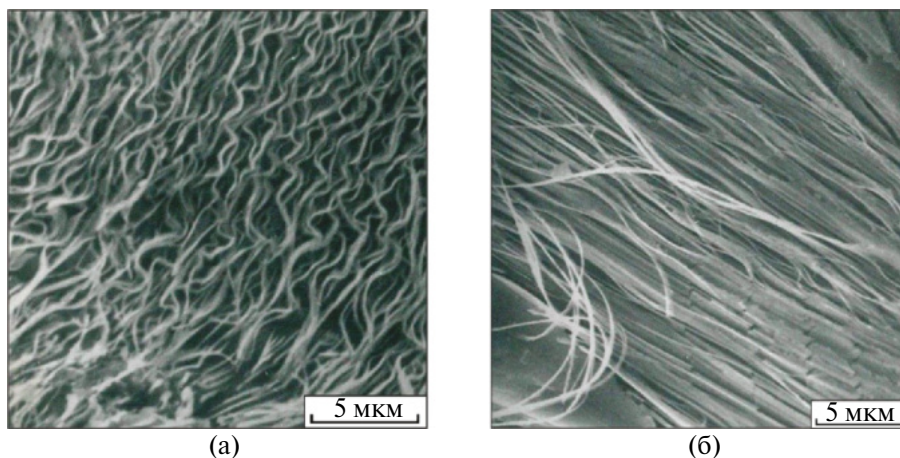


Рис. 2. Строение поверхности пластически деформированного образца из высокоуглеродистой стали (0.60%С), подвергнутого глубокому травлению раствором азотной кислоты в этиловом спирте: а — искривленные пластины цементита; б — цементит в форме волокон (РЭМ, снимки В.А. Батаева).

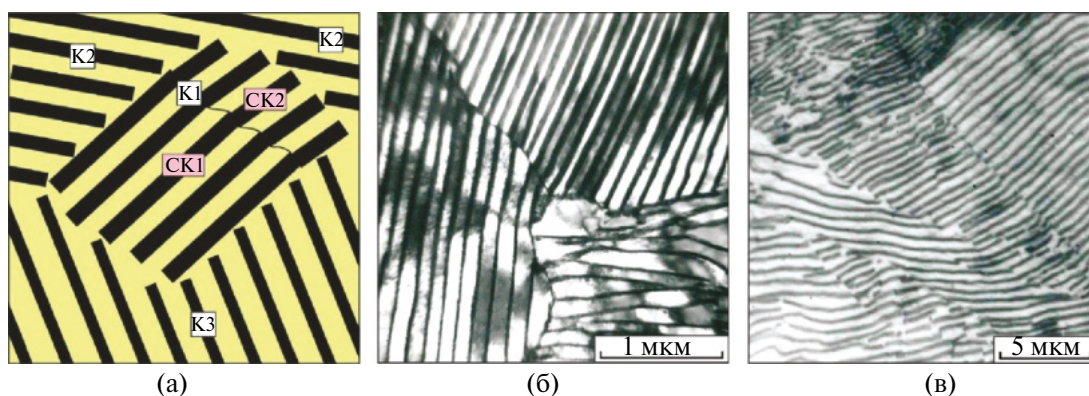


Рис. 3. Строение пластинчатого перлита: а — схема; б, в — снимки, зафиксированные методом просвечивающей электронной и световой микроскопии соответственно; К — колония, СК — субколония (снимки А.А. Батаева).

поверхность пластически деформированной высокоуглеродистой стали St60 (0.60%С), Батаевым были выявлены искривленные пластины цементита (рис. 2а). Отсутствие в поверхностном слое стального образца ферритной матрицы объясняет хаотичную форму пластин, находящихся в напряженном состоянии. В то же время необычными объектами исследования являются фрагменты цементита в форме волокон (рис. 2б). Объяснений такого явления авторы работы в литературе не встречали.

Можно предположить, что формирование волокон связано со сдвигом цементитных пластин вдоль планарных дефектов, происходящим при пластической деформации стали.

2. РАЗНОВИДНОСТИ ПЕРЛИТА

Пластинчатый перлит

Основными структурными элементами, характеризующими гомогенные материалы с по-

ликристаллическим строением, являются зерна. Наблюдаемые между зернами границы обусловлены высокоугловой разориентацией кристаллических решеток смежных микрообъемов. В тех случаях, когда речь идет о малоугловых границах, говорят о присутствии в поликристаллических материалах субзерен.

Схема строения пластинчатого перлита, полученного в условиях, близких к равновесным, при распаде грубозернистого аустенита, представлена на рис. 3а. С использованием световых и электронных микроскопов наблюдаются микрообъемы, в пределах которых содержатся одинаково ориентированные цементитные пластины (рис. 3б, в [6]). На рис. 3а выделены три микрообъема, резко отличающиеся друг относительно друга по разориентации цементитных пластин. Чаше феррито-цементитные построения, в пределах которых цементитные пластины параллельны друг другу, именуют колониями.

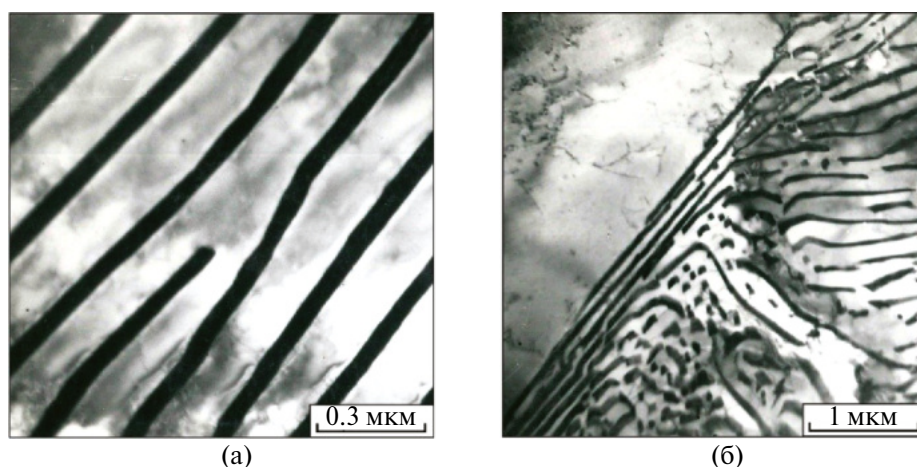


Рис. 4. Дефектное строение пластинчатого перлита: а — прерванная цементитная пластина; б — криволинейные цементитные пластины (ПЭМ, снимки А.А. Батаева).

Следует отметить, что говорить о четкой определенности по отношению к термину “перлитная колония” нельзя, поскольку кроме такого фактора, как угол разориентации пластин в смежных микрообъемах следует учитывать также ориентацию ферритной матрицы. При проведении исследований, выполненных авторами представленной работы, а также другими специалистами, отмечалось отсутствие как высоко-, так и малоугловых границ между многими микрообъемами, в пределах которых цементитные пластины были существенно разориентированы (рис. 3в). Подробный анализ этой проблемы был проведен 30 лет назад в работе [6], однако и сегодня нет оснований полагать, что термин “колония перлита” можно воспринимать однозначно. Простая аналогия между зернами, например, феррита, и колониями перлита не обоснована.

Неопределенность в вопросах, связанных с наименованием структурных образований, наблюдаемых в пластинчатом перлите, вносят и другие факторы. Речь идет, например, о прерванных цементитных пластинах, криволинейности непрерывных цементитных пластин (рис. 4) и о прямолинейном распространении двойников деформации через микрообъемы, в которых пластины цементита ориентированы в разных направлениях. Таким образом, противоречия, касающиеся формы, размеров и внутреннего строения перлитных построений, не позволяют говорить об однозначном решении вопросов, связанных с терминологией.

Схема, представленная на рис. 3, отображает лишь общие закономерности строения пластинчатого перлита. В то же время при проведении структурных исследований встречается множество особенностей феррито-цементитных по-

строений, не соответствующих этой схеме. Некоторые из такого рода отклонений приведены на рис. 5 и рис. 6. К ним следует отнести, например, прерывистость цементитных пластин, а также присутствие цементитных построений Г-, С- и Y-образной формы. Особенность микрообъемов, в которых цементитные пластины ориентированы в двух или даже трех направлениях, заключается в том, что высоко- и малоугловых границ в их пределах не зафиксировано (рис. 6, рис. 7). Это обстоятельство свидетельствует об общности ферритной матрицы для цементитных пластин такого рода, ориентированных в разных направлениях.

Следует отметить, однако, что иногда при проведении трансмиссионных электронно-микроскопических исследований встречаются построения, цементитные пластины в которых разориентированы несущественно (рис. 8). При этом в ферритной матрице возникают малоугловые границы. По аналогии с субзернами построения такого рода авторы работы [15] предлагают называть субколониями.

Глобулярный перлит

Формой, характерной для цементита, образующегося в процессе аустенито-перлитного превращения, являются пластины. Зарождение цементитных включений пластинчатого типа вместо глобулярных объясняется кинетическим фактором, т. е. возможностью более быстрого достижения выигрыша свободной энергии системы. Пластинчатая форма продуктов распада аустенита обеспечивает максимальную скорость перераспределения углерода на фронте аустенито-перлитного превращения. Следует иметь в виду, что полученный таким образом пластинчатый перлит является метастабильной струк-

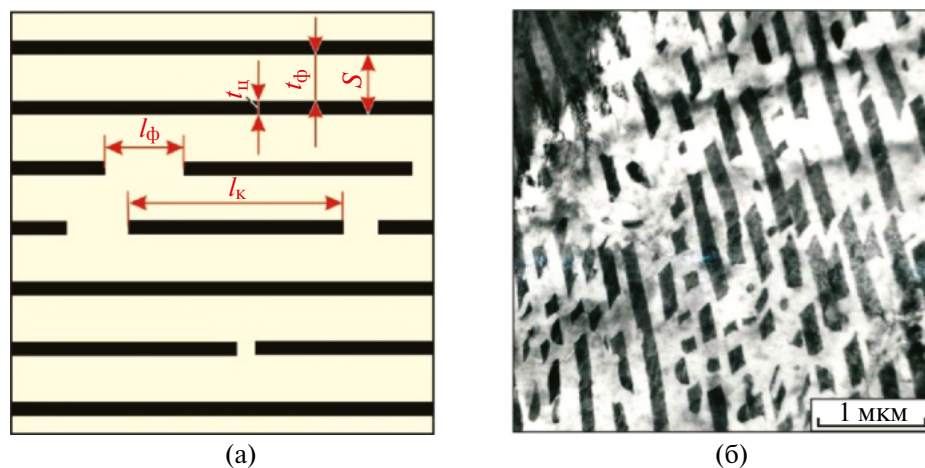


Рис. 5. Прерывистые цементитные пластины в структуре пластинчатого перлита: а — схема; б — ПЭМ-изображение.

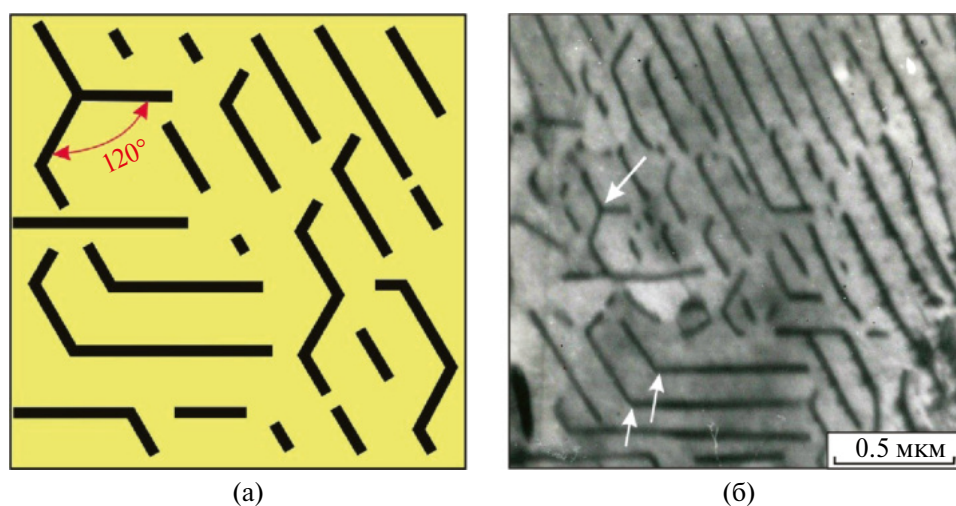


Рис. 6. Микрообъем пластинчатого перлита с цементитными построениями \$\Gamma\$-, C- и Y-образной формы, указанными стрелками: а — схема; б — ПЭМ-изображение (ПЭМ, снимок А.А. Батаева).

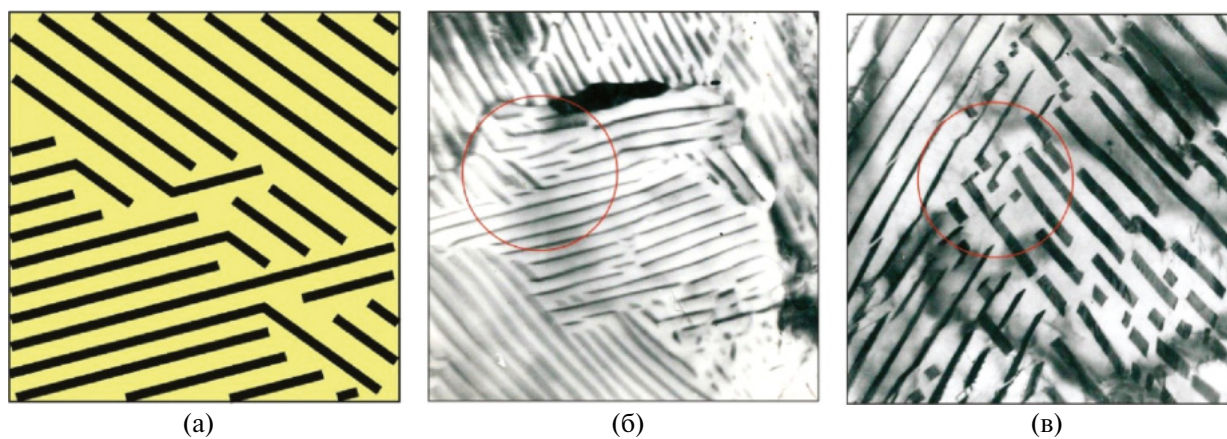


Рис. 7. Микрообъемы пластинчатого перлита с цементитными пластинами, ориентированными в двух направлениях (выделены окружностями): а — схема строения; б, в — снимки, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (снимки А.А. Батаева).

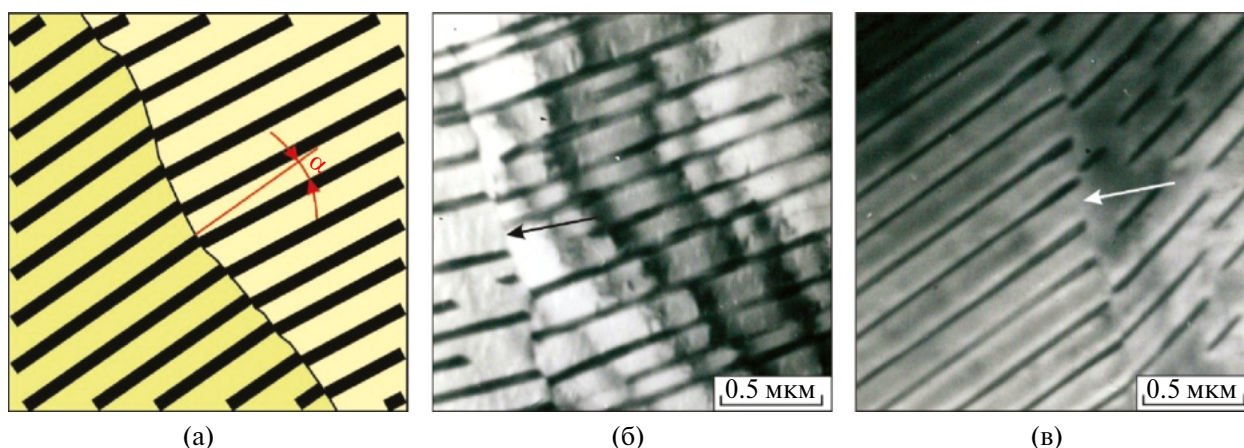


Рис. 8. Границы раздела (указаны стрелками) в микрообъемах феррита, содержащих слабо разориентированные цементитные пластины: а — схема строения; б, в — снимки, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

турной составляющей, которая в определенных условиях может перейти в более устойчивое состояние. Такое состояние обеспечивает феррито-цементитная смесь с карбидными частицами глобулярного типа. Преобразование пластинчатого перлита в глобулярный определяется энергетическим фактором, который связан с минимизацией отношения площади цементитной частицы к ее объему, а, следовательно, со снижением поверхностной энергии системы.

Схематически строение глобулярного перлита отражено на рис. 9а. В структуре этого типа, в отличие от пластинчатого перлита, более четко выражены признаки зеренно-субзеренного строения ферритной матрицы. Исследуя глобулярный перлит с использованием просвечивающего электронного микроскопа, можно наблюдать особенности распределения карбидной фазы по объему α -фазы (рис. 9б–г). Наиболее крупные частицы цементита выделяются вдоль мало- и высокоугловых границ феррита (рис. 9в). Основными структурными характеристиками глобулярного перлита, определяющими комплекс его механических свойств, являются объемная доля цементита, размер карбидных частиц d_k и межкарбидное расстояние λ .

В стали эвтектоидного состава объемная доля цементита, как и в пластинчатом перлите, составляет 0.123. Отклонение содержания углерода по отношению к эвтектоиду в большую или меньшую сторону приводит к соответствующему изменению объемной доли цементита. При исследовании пластинчатого перлита зафиксировать отклонение стали от эвтектоидного состава в процессе структурных исследований проще, чем при изучении перлита глобулярного типа. Так, например, в доэвтектоидных сталях со структурой пластинчатого перлита можно

наблюдать дефектные (“рванные”) пластины цементита (при отклонении от условий равновесного распада аустенита в перлит) либо объемы структурно свободного феррита (при малых скоростях охлаждения, обеспечивающих условия распада, близкие к равновесным). При изучении феррито-цементитной смеси глобулярного типа в до- и заэвтектоидных сталях сделать вывод о типе анализируемого материала весьма затруднительно.

Для многих инженерных задач (обработка резанием, давлением) структура глобулярного перлита является более предпочтительной по сравнению с пластинчатой. По этой причине технические решения, обеспечивающие возможность ее формирования, представляют практический интерес. Одним из наиболее экономичных способов получения феррито-цементитной смеси с карбидами глобулярной формы является закалка сталей с последующим высоким отпуском [36]. Процессы отпуска сталей сопровождаются диффузионными преобразованиями пересыщенного твердого раствора, выделением карбидов с последующим их укрупнением, изменением дислокационной структуры и развитием рекристаллизационных процессов.

Кроме закалки с отпуском структура глобулярного перлита может быть получена с использованием ряда других, более трудоемких и энергоемких технологических процессов. Одним из них является отжиг с фазовой перекристаллизацией, известный также под названием сфероидизирующего отжига и являющийся разновидностью неполного отжига (интервал температур A_1 – A_3) [37, 38]. Длительность его составляет 24 ч и более. Глобулярный перлит может быть получен также в процессе отжига сталей при температурах ниже значения A_1 (~ 650 – 700°C). Дли-

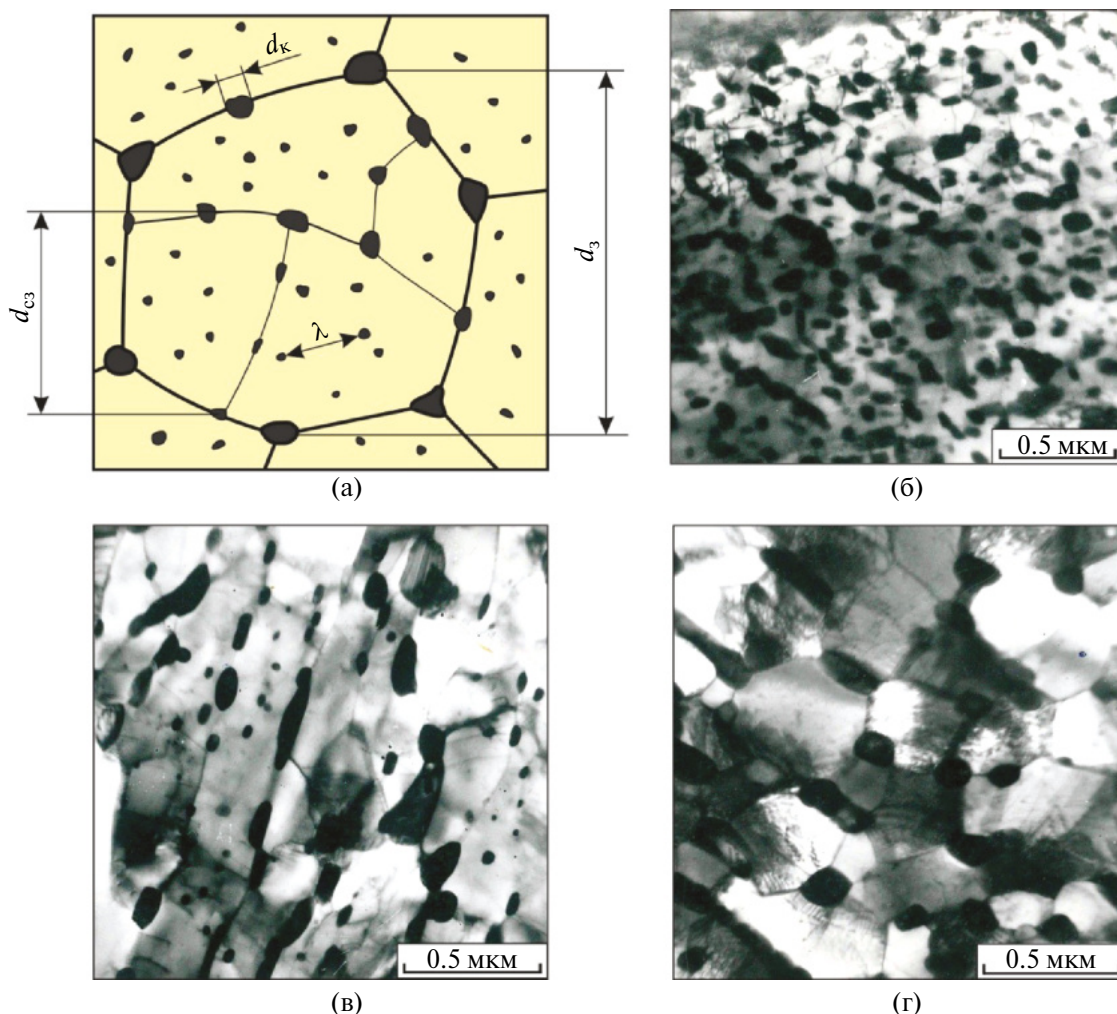


Рис. 9. Строение глобулярного перлита: а — схема строения; d_3 — диаметр зерна феррита; $d_{сз}$ — диаметр субзерна феррита; λ — межкарбидное расстояние; d_k — диаметр карбидной частицы; б–г — структура, зафиксированная методом просвечивающей электронной микроскопии (снимки А.А. Батаева).

тельность этого процесса, называемого иногда подкритическим отжигом [38], достигает 100 ч и может даже превышать эту величину.

При использовании процесса термической обработки, именуемого прерванной закалкой, время сфероидизирующего отжига сталей сокращается в 2 раза [38]. Этот технологический процесс сочетает высокую скорость охлаждения аустенита (равную или больше критической скорости закалки) в интервале температур $A_1 \dots M_n$ и последующее охлаждение с более низкой скоростью. При реализации указанного процесса распад аустенита развивается в основном в перлитной области.

Одно из решений, способствующих формированию структуры глобулярного перлита непосредственно из гомогенного аустенита, основано на термоциклической обработке сталей при температурах ниже значений A_1 [39, 40]. Так, например, в низко- и высокоуглеродистых сталях гло-

булярный перлит возникает в процессе одного термоцикла, сочетающего предварительное охлаждение заготовок до температуры $M_n + 20 \dots 30^\circ\text{C}$ и последующий распад переохлажденного аустенита при $550\text{--}720^\circ\text{C}$ [37]. При обработке легированных сталей количество термоциклов, приводящее к образованию глобулярного перлита, возрастает.

И.Е. Долженков и И.И. Долженков отмечают, что в основе формирования цементитных частиц глобулярной формы лежат процессы регомогенизации аустенита [38]. На практике их проявлению способствуют такие факторы как снижение температуры аустенитизации, а также деформация стали в горячем состоянии. Результатом их одновременного влияния по данным Геллера является формирование структуры неоднородного аустенита, который в процессе последующего распада склонен к преобразованию в перлит глобулярного типа.

Предварительная деформация в холодном состоянии, способствуя резкому увеличению дефектов кристаллического строения как в ферритной, так и в цементитной составляющей перлита, позволяет в значительной степени сократить длительность отжига, обеспечивающего формирование сфероидизированного перлита. С увеличением степени холодной пластической деформации эффективность отмеченного фактора возрастает. Аналогичный вывод можно сделать также о влиянии деформации сталей в теплом состоянии. По данным Kaspar и Kapelner время сфероидизации пластинчатого перлита высокоуглеродистой стали (0.74 % C), пластически деформированной при 650°C, на порядки меньше по сравнению со временем отжига недеформированной стали в таких же условиях.

В работе [41] на примере стали 65Г описаны механизмы образования специфических по форме цементитных включений. Ее авторами было показано, что кратковременный нагрев стали до температур, превышающих A_{C1} , и последующее ускоренное охлаждение не пришедшего в равновесное состояние аустенита, характеризующегося концентрационной и структурной неоднородностью, сопровождается механизмом аномального образования перлита. В отличие от “нормального” роста перлита, результатом которого является формирование микрообъемов с правильной пластинчатой формой цементита, при реализации аномального механизма возникают искривленные цементитные включения, которые не могут быть классифицированы как сферические (глобулярные) или же пластинчатые.

3. МЕЖПЛАСТИНЧАТОЕ РАССТОЯНИЕ В ПЕРЛИТЕ

Важнейшими параметрами, определяющими комплекс механических свойств перлитных сталей, являются толщина цементитных ($t_{ц}$) и ферритных ($t_{ф}$) пластин. Сумма этих двух параметров определяет межпластинчатое расстояние $S = t_{ц} + t_{ф}$. Измерить их позволяет метод просвечивающей электронной микроскопии металлических фольг. Следует отметить, однако, что практическое определение толщины ферритных и цементитных пластин представляет собой сложный, трудоемкий процесс, особенности которого отражены в работе [6]. Два основных фактора, препятствующих решению отмеченной задачи, связаны со случайной ориентацией цементитных пластин (колоний перлита) в разных зонах фольги и неодинаковой ее толщиной. Наклоненные различным образом колонии пла-

стинчатого перлита, характеризующиеся одинаковыми значениями межпластинчатого расстояния, на экране просвечивающего микроскопа выглядят совершенно по-разному (рис. 10). Изменение толщины фольги также отражается на соотношении геометрических параметров феррита и цементита, которые могут быть измерены на экране просвечивающего электронного микроскопа. Самый достоверный способ оценки дисперсности феррито-цементитной смеси заключается в измерении параметров $t_{ц}$ и $t_{ф}$ в колониях, ориентированных таким образом, что в процессе съемки составляющие их пластины перпендикулярны экрану микроскопа.

Учитывая, что для описания различных по дисперсности феррито-цементитных смесей пластинчатой морфологии в литературе используются такие термины как перлит, сорбит и троостит, вполне естественным является вопрос о границах, соответствующих переходу от одной структуры к другой. Now, давая характеристику этих составляющих, отмечал [42, с. 196]: “Очевидно, что сорбит совершенно постепенно переходит в тростит с одной стороны и в перлит с другой стороны”. Это означает, что деление феррито-цементитной смеси на перлит, сорбит и тростит условно. В соответствии с работой [39] для структуры перлита характерны значения межпластинчатого расстояния в интервале 0.6–1.0 мкм, для сорбита — 0.25–0.3 мкм, для троостита — 0.1–0.15 мкм. Таким образом, параметры, характеризующие дисперсность пластинчатого перлита, сформированного при ~ 700°C и ~ 500°C, отличаются практически на порядок.

С учетом плотности феррита (7.874 г/см³) и цементита (7.662 г/см³) толщина цементитных пластин $t_{ц}$ в эвтектоиде составляет 0.123S, толщина ферритных пластин $t_{ф} = 0.877S$, соотношение $t_{ф}/t_{ц} = 7.13$ [43, 44]. По данным работы [5] $t_{ц} = 0.117S$, $t_{ф} = 0.883S$, $t_{ф}/t_{ц} = 7.57$. В табл. 1 приведены пять примеров, характеризующих дис-

Таблица 1. Дисперсность феррито-цементитной смеси пластинчатого типа (усредненные значения, полученные при анализе результатов из различных литературных источников)

Структура	$t_{из}, ^\circ\text{C}$	$S, \text{ нм}$	$t_{ф}, \text{ нм}$	$t_{ц}, \text{ нм}$
Перлит	710	1000	880	120
Сорбит	650	250	220	30
Троостит	560	100	88	12
	500	70	62	8
Низкотемпературный перлит	350	50	44	6

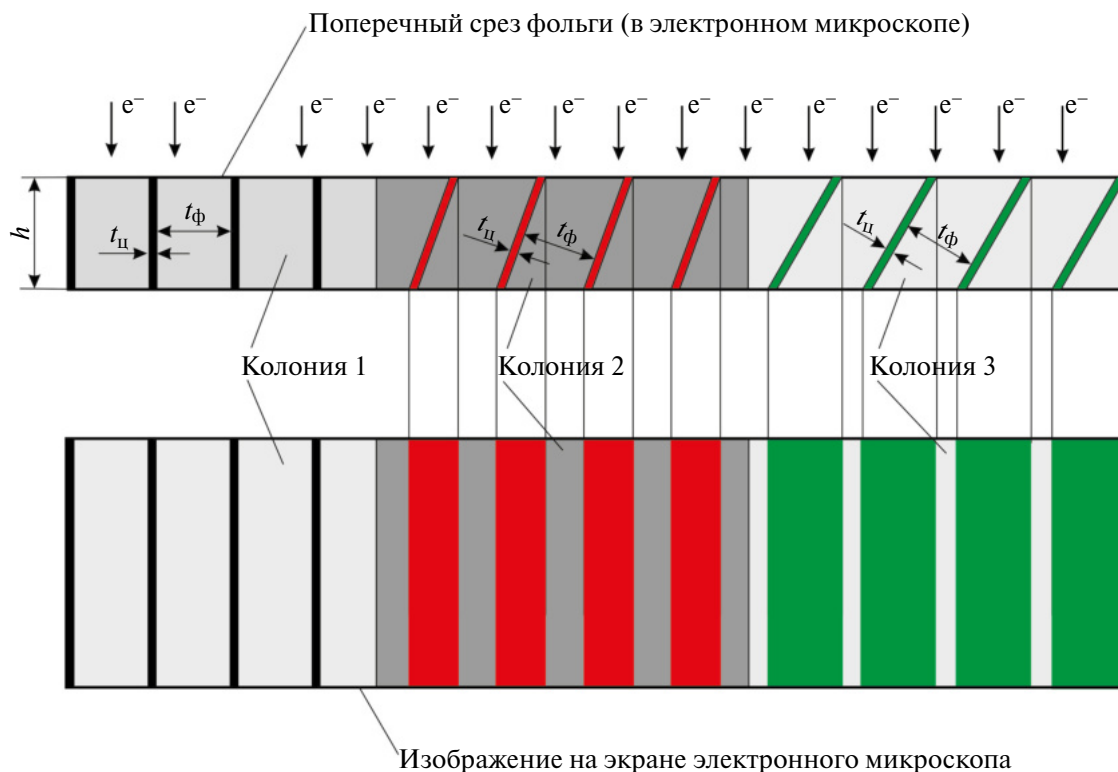


Рис. 10. Схематическое изображение трех колоний пластинчатого перлита одинаковой дисперсности на экране просвечивающего электронного микроскопа (нижняя часть рисунка), ориентированных различным образом в фольге толщиной h (верхняя часть рисунка).

перность феррито-цементитной структуры пластинчатого типа, сформированной при различных температурах распада аустенита ($t_{из}$). Толщина наиболее грубых цементитных пластин, возникших в процессе распада аустенита при 710°C , составляет 120 нм. При снижении температуры до 650°C и более низких значений образуются пластины, соответствующие нанометровому диапазону (толщиной менее 100 нм). Результатом уменьшения толщины цементитных пластин в перлите является рост энергии межфазных границ феррит/цементит. В соответствии с расчетами, выполненными авторами работы [5], снижение толщины цементитных пластин в процессе эвтектоидного превращения до значений менее 6 нм термодинамически невыгодно.

4. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПЕРЛИТЕ

При анализе структуры перлита и особенностей его формирования интерес представляют ориентационные соотношения между составляющими феррито-цементитной смеси, а также между аустенитом и продуктами его превращения (ферритом и цементитом). Результаты мно-

гочисленных исследований позволяют сделать вывод о том, что на данный момент у специалистов гораздо больше ясности по поводу ориентационных соотношений, выполняемых между ферритом и цементитом. В соответствии с результатами многих исследований для фаз, входящих в состав перлита, характерно проявление соотношения Петча — Питча [45, 46]:

направление $[100]_{ц}$ отклонено на 2.6° от $[13\bar{1}]_{ф}$;
направление $[010]_{ц}$ отклонено на 2.6° от $[131]_{ф}$;

$$(001)_{ц} \parallel [5\bar{2}\bar{1}]_{ф}. \quad (1)$$

Второе соотношение, описанное в этих же работах, имеет вид:

$$[100]_{ц} \parallel [01\bar{1}]_{ф}; [010]_{ц} \parallel [111]_{ф}; \\ (001)_{ц} \parallel (2\bar{1}\bar{1})_{ф}. \quad (2)$$

В отечественной литературе его часто именуют соотношением Багаряцкого, предсказанным в работе [47]. В работе [48] отмечается, что вероятность проявления ориентационного соотношения Багаряцкого возрастает с понижением температуры аустенито-перлитного превращения.

Еще один вариант ориентационного соотношения между кристаллическими решетками феррита и цементита предложен И.В. Исачевым [49]:

$$\begin{aligned} [103]_{\text{ц}} \parallel [101]_{\text{ф}}; [010]_{\text{ц}} \parallel [\bar{1}\bar{1}]_{\text{ф}}; \\ [\bar{3}01]_{\text{ц}} \parallel [121]_{\text{ф}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Вопрос о наличии ориентационных соотношений между аустенитом и структурными составляющими перлита является более дискуссионным. Один из вариантов сопряжения аустенита и цементита описан в работе Кутелии [50]. Карькиной с соавторами [7] отмечается возможность проявления между одним из двойниковых вариантов аустенита ($A^{\text{дв}}$), ферритом и цементитом соотношений следующего вида:

$$\begin{aligned} [101]_{\text{ц}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{ф}} \parallel \langle 110 \rangle_{A^{\text{дв}}}; \\ \{103\}_{\text{ц}} \parallel \{110\}_{\text{ф}} \parallel 111_{A^{\text{дв}}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Анализ особенностей сопряжения указанных фаз свидетельствует о том, что связь между двойниковым аустенитом и возникшим из него ферритом описывается ориентационным соотношением Курдюмова—Закса.

5. МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПЕРЛИТА

Первые теоретические представления о механизмах роста перлита опубликовали более 65 лет назад Zener и Hillert [4, 9, 51]. В последующие годы эта тема получила развитие во множестве работ отечественных и зарубежных специалистов. Важные аспекты фазовых превращений в сталях отражены в работах Fisher [52], Brandt [53], Блантера [10], Мейля и Хагеля [3]. В перечисленных выше и многих других работах описаны особенности аустенито-перлитного превращения, связанные с формой фронта перлитных колоний, скоростью роста перлита, межпластинчатым расстоянием в колониях перлита, ролью температуры распада аустенита, влиянием легирующих элементов на кинетику перлитного превращения, развитием диффузионных процессов на фронте превращения.

Относительно особенностей формирования феррито-цементитной смеси при распаде аустенита доминирующими являются представления, в соответствии с которыми образование перлита является результатом гетерогенного механизма зарождения входящих в него фаз [3, 54]. Местами, в которых возникают колонии перлита, являются границы аустенитных зерен, нерастворившиеся частицы цементита, неметаллические включения (оксиды, карбиды, нитриды), зоны с концентрационной неоднородностью в аустените. В то же время отмечается, что на сегодняшний день реалистичной теории гетерогенного зарождения перлита не создано [5].

Зарождение и рост колоний перлита следует рассматривать как автокаталитический процесс, в котором зародившаяся первой фазой вызывает появление второй [5]. Садовский полагал, что при формировании перлита ведущей фазой является цементит [55]. В настоящее время такая точка зрения является доминирующей.

6. ФОРМА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА АУСТЕНИТ/ПЕРЛИТ

Один из вопросов фундаментального характера, имеющий отношение к перлитному превращению, связан с формой границы аустенит/феррит. Анализ этой проблемы отражен в ряде работ, например, [5, 9, 12, 18, 52]. Sundquist отмечал [12], что вид этой границы определяется величиной межпластинчатого расстояния S . При минимальном значении S граница является криволинейной, своей выпуклостью она направлена в сторону аустенита. Значению $S \approx 0.1$ мкм соответствует почти плоская граница. При увеличении межпластинчатого расстояния формируется граница, ориентированная выпуклостью в сторону феррита (рис. 11).

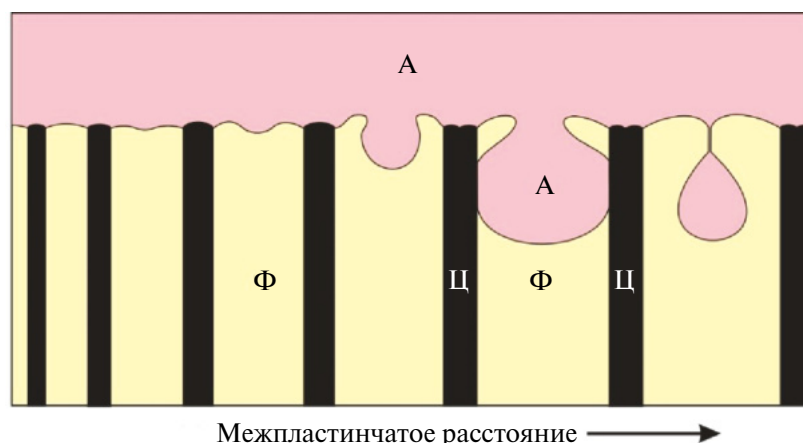


Рис. 11. Изменение формы границы раздела «аустенит—феррит» с увеличением межпластинчатого расстояния в перлите (по данным работы [12]).

В работах Изотова с соавторами форму границ γ/α в пластинчатом перлите фиксировали, используя два подхода [18, 19]. Один из них основан на закалке стали, подвергнутой частичному изотермическому превращению аустенита в перлит. В данном случае о характере сопряжения указанных фаз судили по форме межфазной границы феррит/мартенсит. Во втором случае границу аустенит/феррит декорировали выделяющиеся на ней наноразмерные частицы карбида ванадия. В процессе изотермического распада аустенита высокоуглеродистой стали (0.77 % C; 0.270 % V) при 600 и 650°C были сформированы колонии перлита с межпластинчатым расстоянием, равным ~ 0.12 мкм и ~ 0.3 мкм соответственно. Анализируя методом просвечивающей электронной микроскопии возникшую таким образом структуру, было установлено, что искривленные ряды частиц VC ориентированы выпуклостью против направления роста перлитной колонии, т.е. в сторону ферритных пластин [18].

При изучении сварного шва, полученного методом стыковой контактной сварки плавлением крупногабаритных заготовок из высокоуглеродистой рельсовой стали Э76 и высоколегированной стали 12X18H10T, было зафиксировано не описанное ранее явление формирования периодической гетерофазной структуры. В результате механического перемешивания микрообъемов разнородных сталей, находящихся в горячем состоянии, а также активно развивающихся диффузионных процессов в сварных швах возникают локализованные зоны высокоуглеродистого аустенита, окруженные нелегированным аустенитом, содержание углерода в котором

соответствует высокоуглеродистой стали. Нелегированный аустенит на стадии охлаждения преобразуется по диффузионному механизму с образованием пластинчатого перлита. В пределах зон, обогащенных хромом и никелем, формируются кристаллы мартенсита. Однако значительная доля аустенита, легированного хромом и никелем, при охлаждении до комнатной температуры не распадается.

Никулиной и Смирновым при проведении электронно-микроскопических исследований структуры перлита, возникающего в зонах сопряжения высоколегированного и нелегированного аустенита, зафиксирован необычный характер структурных преобразований [56]. Особенность ферритных пластин перлита заключается в том, что клинообразными выступами аустенита они разделены на две части. Схематически такая структура представлена на рис. 12. В сечении В–В слоистая структура является трехфазной. Расположенные в ней слои цемента, феррита и аустенита чередуются в последовательности "...Ц–Ф–А–Ф–Ц–Ф–А–Ф...". Предполагается, что присутствие клинообразных включений аустенита обусловлено наличием сжимающих напряжений, сопутствующих $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению.

По мере распада γ -фазы доля остаточного аустенита в ферритных промежутках снижается и аустенитные прослойки между ферритными слоями становятся прерывистыми. Тем не менее некоторая доля этой фазы сохраняется в виде вытянутых островков. Пример изображения одного и того же участка гетерофазной структуры в рефлексах альфа-железа, цемента и аустенита приведен на рис. 13.

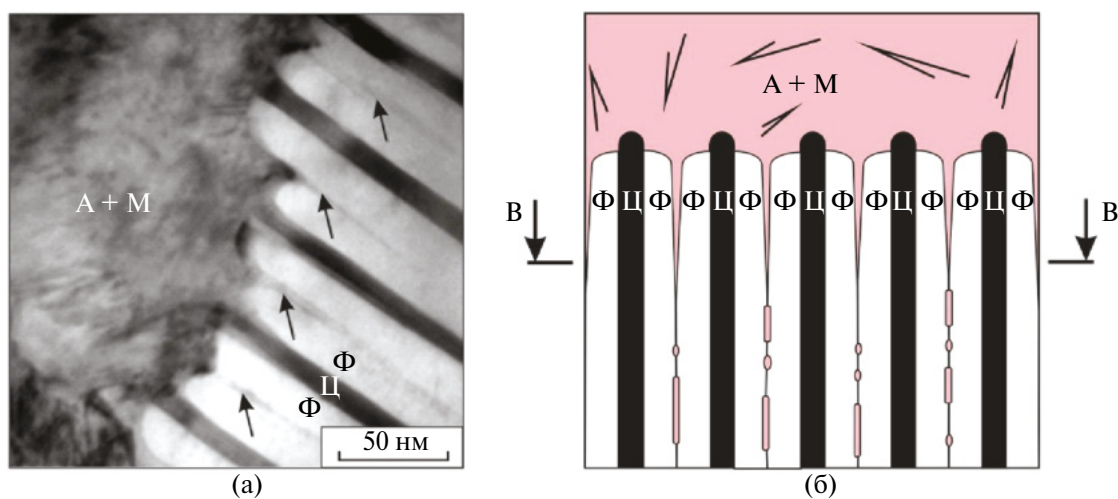


Рис. 12. Трехфазная периодическая структура типа "...Ц–Ф–А–Ф–Ц–Ф–А–Ф..." в зоне сварного шва "высокоуглеродистая сталь Э76 — хромоникелевая сталь 12X18H10T", сформированного методом стыковой контактной сварки плавлением (по работе [56]): а — ПЭМ-изображение структуры (в сечении В — В), стрелками обозначен аустенит; б — схематическое изображение структуры.

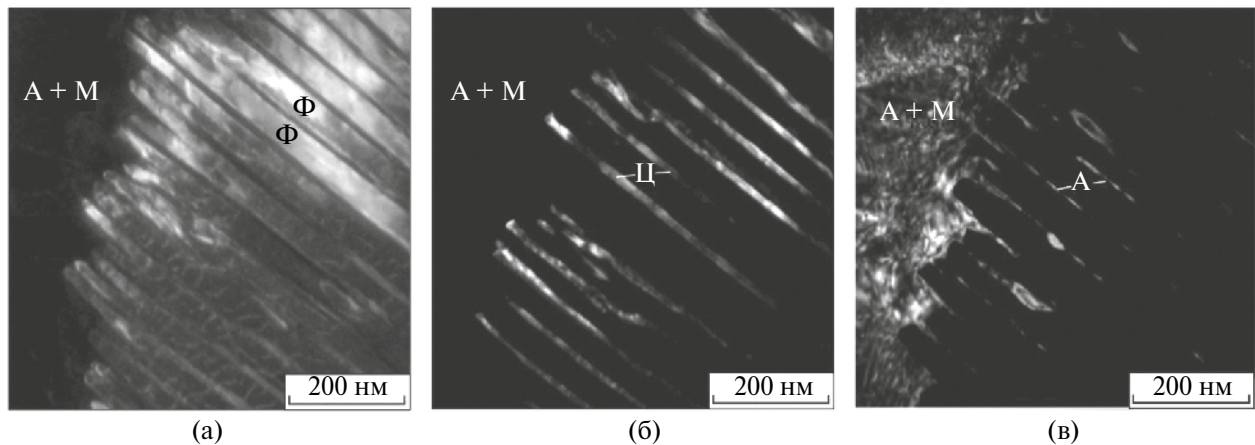


Рис. 13. Темнопольные изображения одного и того же участка трехфазной периодической структуры типа "...Ц–Ф–А–Ф–Ц–Ф–А–Ф...", возникшей в зоне сварного шва "высокоуглеродистая сталь Э76 — хромоникелевая сталь 12Х18Н10Т": а — в рефлексе α -Fe; б — в рефлексе цемента; в — в рефлекс аустенита [56].

7. НАПРЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ "АУСТЕНИТ — ПЕРЛИТ"

Анализируя процессы, происходящие на фронте аустенито-перлитного превращения, Любов провел расчеты механических напряжений, появление которых связано с различием концентрации углерода на межфазных границах. Он показал, что величина концентрационных напряжений при образовании перлита может достигать 1000 МПа, что превышает величину предела текучести аустенита. Это означает, что на фронте превращения должен проявляться механизм релаксации напряжений, сопровождающийся пластической деформацией материала.

8. "СВЕЖИЙ" ПЛАСТИНЧАТЫЙ ПЕРЛИТ

Из общего определения структуры пластинчатого перлита следует, что она представляет набор чередующихся пластин разнородных фаз, резко различающихся по твердости и содержанию углерода. При этом редко обсуждаются особенности твердорастворного упрочнения α -фазы, возникшей при различных температурах перлитного превращения. Введенное в работах уральских специалистов понятие "свежий" перлит подчеркивает возможность изменения структуры и свойств феррито-цементитной смеси при ее дополнительной выдержке в диапазоне температур перлитного превращения (не сопровождающейся преобразованием морфологии возникших ранее фаз) [5]. В большей степени изменения ферритной составляющей характерны для структуры, сформированной при низких температурах перлитного превращения ($\sim 500^\circ\text{C}$). Обусловлено это тем, что обе фазы только что возникшего перлита находятся в неравновесном состоянии. Присутствующий в

избыточном количестве углерод является фактором, лежащим в основе механизма твердорастворного упрочнения феррита [8]. Снижение доли углерода в процессе выдержки стали при температурах, соответствующих верхнему диапазону перлитного превращения ($\sim 650\text{--}700^\circ\text{C}$), сопровождается разупрочнением феррита, а, следовательно, и перлита в целом.

Экспериментально установлено [5], что переход из псевдоравновесного состояния в равновесное в процессе дополнительной изотермической обработки стали при 700°C наблюдается только при выдержках длительностью 5–30 мин. Наблюдаемый в процессе структурных исследований периодический дифракционный контраст позволил предположить, что при выдержке длительностью до ~ 30 мин для феррита характерна концентрационная неоднородность по углероду. Превышение этого времени приводит к устранению отмеченного явления.

Результатом даже пятиминутной выдержки при 650°C пластинчатого перлита, возникшего при $480\text{--}550^\circ\text{C}$, является снижение предела прочности высокоуглеродистой стали (0.72 % C) от 1180 МПа до 900 МПа [57]. Снижение прочностных свойств авторы указанных работ объясняют, главным образом, снижением концентрации углерода в ферритной составляющей перлита.

Одно из объяснений высокой прочности "свежего" перлита связывают с метастабильностью цемента, который при пластической деформации склонен к диссоциации и способен при своем распаде насыщать углеродом ферритную составляющую [58, 59].

9. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЛИТ

Исследуя высокоуглеродистые стали У12 и У15, Счастливцевым с соавторами был зафик-

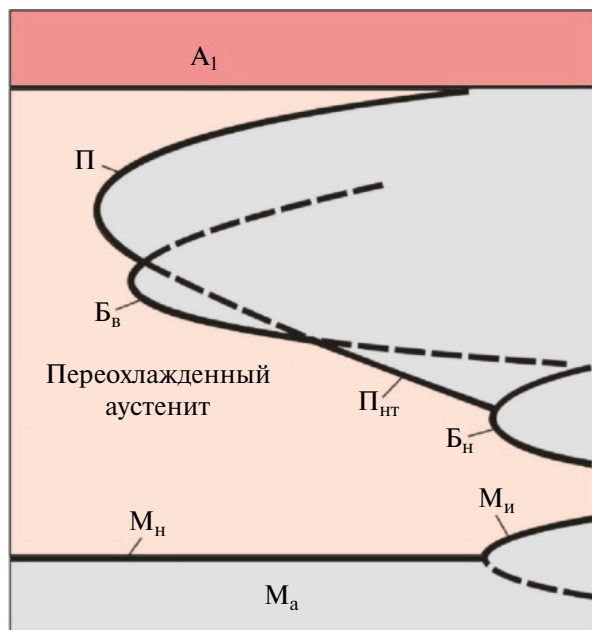


Рис. 14. Диаграмма изотермического превращения аустенита стали с кривыми, соответствующими образованию перлита (П), верхнего (Б_в) и нижнего (Б_н) бейнита [5]. П_{нт} — низкотемпературный перлит, М_и — изотермический мартенсит, М_а — атермический мартенсит.

сирован и детально изучен эффект образования низкотемпературного перлита [5, 60–62]. Формируется этот перлит в температурном интервале 375–325°C. Природа его появления, по представлениям авторов указанных работ может быть понятна из схемы, приведенной на рис. 14. Из этой схемы следует, что в углеродистых сталях наряду с перлитным превращением реализуются два превращения бейнитного типа (высокотемпературное — Б_в и низкотемпературное — Б_н), каждое из которых описывается собственной кинетикой. При наложении на С-образную кривую перлитного превращения двух С-кривых, соответствующих верхнему и нижнему бейниту, возникает область низкотемпературного перлита (П_{нт}), как показано на рис. 14. В соответствии со схемой высокотемпературный (П) и низкотемпературный перлит (П_{нт}) описываются единой С-кривой распада, прерванной областью верхнего бейнита (Б_в).

О единстве высоко- и низкотемпературного перлита свидетельствует тот факт, что они описываются единой зависимостью межпластинчатого расстояния от температуры превращения. Природа карбидной фазы в низко- и высокотемпературном перлите также одинакова. В обоих случаях формируется цементит (θ-фаза). Морфологически оба вида перлита подобны, между ферритом и цементитом низкотемпературного перлита реализуется ориентационное соотношение Багаряцкого.

10. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ФЕРРИТНЫХ ПРОМЕЖУТКАХ

Наноразмерные частицы карбидов ванадия и молибдена

К числу особых морфологических разновидностей перлита следует отнести структурные построения в виде чередующихся пластин феррита и цементита с распределенными в α-фазе наноразмерными частицами, например, карбидами VC. О возможности образования высокопрочных карбонитридных частиц в ферритных промежутках пластинчатого перлита в сталях, содержащих ванадий, ранее отмечалось в работах Flügge и Knowles с соавторами [63, 64]. Аналогичные результаты зафиксировали Batte, Non-euscombe и Pickering при исследовании феррита в низкоуглеродистой стали (0.2 % C), легированной ванадием [65–66].

Учитывая, что наименее прочной фазой в перлите является феррит, очевидно, что, упрочняя ее каким-либо образом, следует ожидать соответствующего повышения прочности гетерофазного материала. Наиболее простой, используемый на практике способ упрочнения феррита, связан с пластической деформацией сталей и увеличением плотности дислокаций в феррите. Ярким примером реализации этого механизма увеличения прочностных свойств является волочение высокоуглеродистой проволоки, используемой для получения стальных канатов [11]. Формирование наноразмерных частиц в ферритных промежутках перлита обеспечивает иной подход к упрочнению гетерофазной смеси. Фактически речь идет о проявлении механизма дисперсионного твердения α-фазы перлита, пересыщенной ванадием. Экспериментально установлено, что упрочняющий эффект, обусловленный присутствием в ферритных промежутках перлита частиц карбонитрида ванадия, составляет ~ 60 МПа на 1% ванадия [63].

Характерные особенности распределения частиц карбида ванадия в пластинчатом перлите описаны в работах Изотова с соавторами [18, 19]. В качестве основного материала ими использовалась сталь базового состава Fe–0.77C–0.8Mn–0.27V. Экспериментально показано, что частицы VC выделяются в виде равно отстоящих друг от друга искривленных рядов, обращенных выпуклостями в сторону ферритных прослоек, т.е. против направления роста перлитной колонии (рис. 15). Расстояние между рядами составляет ~ 20 нм. В слоях феррита, прилегающих к межфазным границам α/Fe₃C, частицы карбида ванадия не выделяются. Причина локального отсутствия карбидов может быть связана с недостаточным

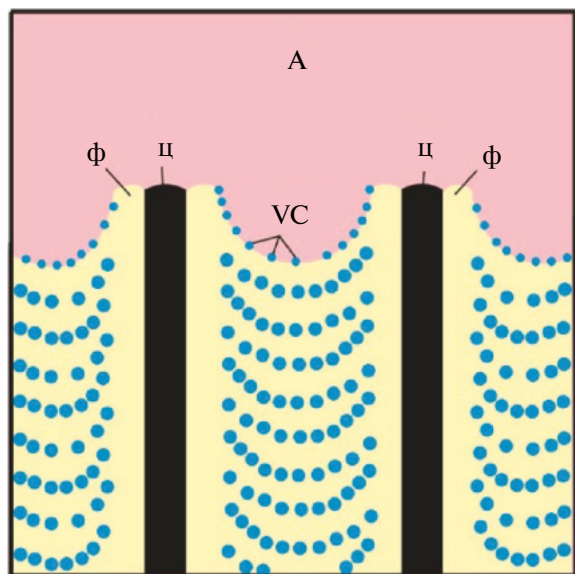


Рис. 15. Декорирование наноразмерными частицами карбида ванадия движущихся скачкообразно границ аустенит — феррит. По статье [18].

количеством в анализируемых зонах углерода, который диффузионным путем мигрирует в направлении цементитных пластин.

Следует подчеркнуть, что частицы VC возникают в процессе распада аустенита при 600°C и выше [18, 19]. Отсутствие этих карбидов в ферритных промежутках перлита после изотермической обработки стали при 560°C объясняется низким коэффициентом диффузии ванадия в феррите.

Анализ результатов трансмиссионных структурных исследований позволяет сделать вывод о дискретном перемещении границы аустенит/феррит в процессе перлитного превращения. Можно полагать, что выделившиеся на этой границе частицы VC в течение некоторого времени стабилизируют ее в неподвижном состоянии. На следующей стадии превращения граница отрывается от сдерживающих ее частиц и скачкообразно перемещается в следующее положение. Таким образом, формируется система искривленных, периодически расположенных рядов частиц карбида ванадия.

Очерчивая границу γ/α , наноразмерные частицы позволяют оценить характер распределения возникших при этом рядов и дать количественные представления о кинетике перлитного превращения. Анализ структурных преобразований, развивающихся в высокоуглеродистой стали в процессе распада аустенита при 630–640°C, показал, что при скорости роста колоний пластинчатого перлита ~ 160 нм/с период скачкообразного перемещения границы γ/α составляет ~ 0.125 с [19]. Этого времени достаточно для

формирования частиц VC размером ~ 5 –10 нм. Расстояние между соседними частицами в ряду составляет примерно такую же величину.

Наноразмерные частицы ϵ -меди

Особый тип высокодисперсной гетерофазной структуры формируется при легировании углеродистых сталей медью [19, 67–73]. В соответствии с данными, представленными в работе [74], при 1126 К растворимость меди в α -железе составляет 1.8 %, а при 973 К — 0.4 %. При комнатной температуре растворимость меди в железе ничтожна [75]. Такой же вывод сделан относительно растворимости меди в цементите [76]. Ограниченная растворимость меди в феррите при комнатной температуре является фактором, приводящим к ее выделению в виде ϵ -фазы в процессе аустенито-перлитного превращения. Эта фаза представляет собой твердый раствор железа и других легирующих элементов в меди. Таким образом, структура, возникшая при медленном охлаждении железоуглеродистых сплавов, легированных медью, является трехфазной (α -Fe, Fe_3C , ϵ -Cu).

В зависимости от содержания меди, введенной в железоуглеродистые сплавы, размеры частиц ϵ -Cu могут отличаться более чем на четыре порядка (от ~ 5 нм до ~ 250 мкм и более) [68]. На примере чугуна, легированного медью (14%), показано, что размеры частиц ϵ -Cu, выделившихся из γ -фазы (~ 200 нм) и располагающихся внутри перлитных колоний, примерно в десять раз больше по сравнению с размерами частиц, возникших при распаде пересыщенной медью α -фазы (~ 20 нм). Диаметр выделившихся из аустенита частиц ϵ -Cu соизмерим с размерами ферритных промежутков. Таким образом, субмикронные частицы ϵ -Cu оказываются встроенными в ферритные промежутки и цементитные пластины перлита (рис. 16).

В работе [67], исследуя серый чугун (~ 3.5 % C), содержащий 1.6 и 10.8 % меди, наблюдали наноразмерные включения ϵ -Cu, выделившиеся в ферритных промежутках пластинчатого перлита. По форме включения представляют стержни (волокон) различной длины диаметром ~ 15 –20 нм (рис. 17).

Полученные экспериментально данные свидетельствуют о наличии кристаллографической связи частиц ϵ -Cu и ферритной матрицы пластинчатого перлита. Установлено, что взаимная ориентация решеток ϵ -Cu и α -Fe близка к соотношению Курдюмова–Закса:

$$\begin{aligned} (\bar{1}\bar{1}1)_{\epsilon\text{-Cu}} &\parallel (011)_{\alpha\text{-Fe}}; \\ [110]_{\epsilon\text{-Cu}} &\parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha\text{-Fe}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Наиболее крупные частицы анализируемой фазы выделяются на межфазных границах

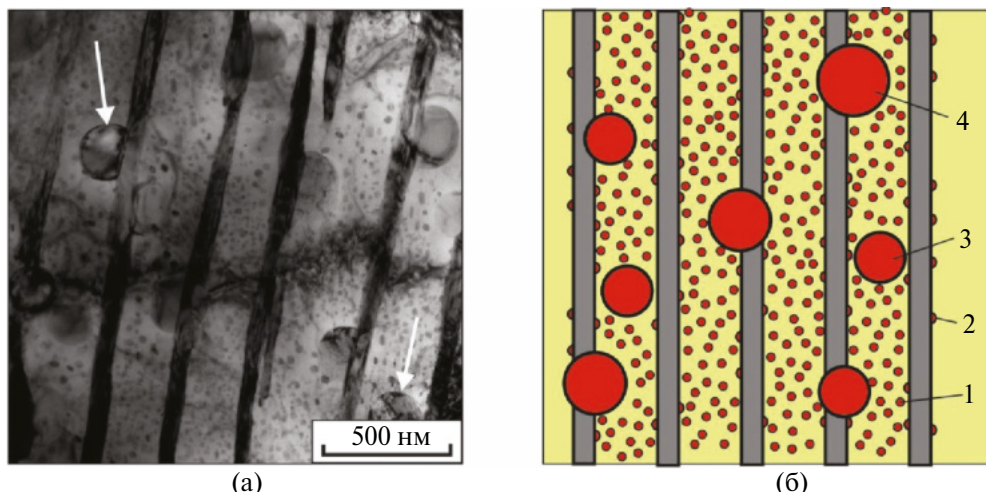


Рис. 16. Выделения частиц ϵ -меди в пластинчатом перлите чугуна, содержащего 14.7 % Cu (а), и схема колонии перлита (б) с включениями ϵ -меди, выделившимися из α -железа (1, 2) и из γ -железа (3, 4). ПЭМ (снимок Н.В. Степановой и А.И. Смирнова).

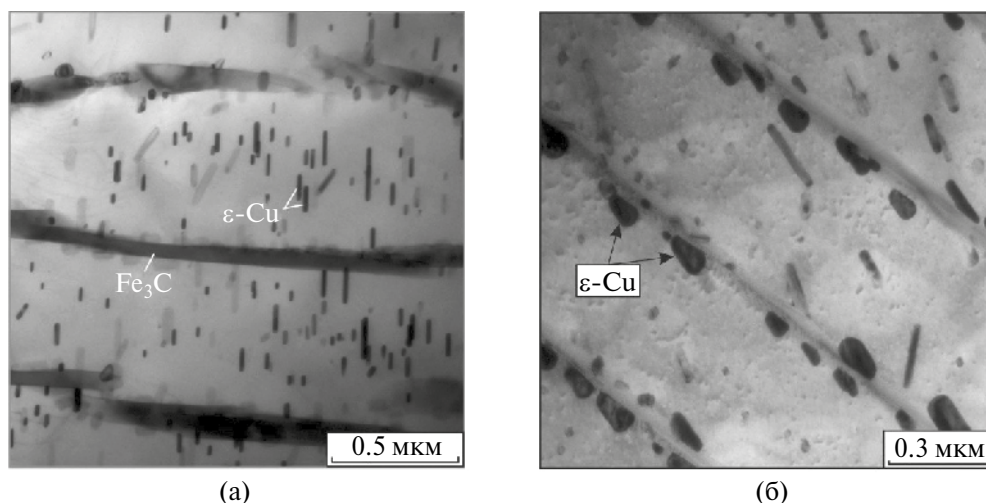


Рис. 17. Кристаллографически ориентированные частицы ϵ -Cu в феррите пластинчатого перлита: а — наноразмерные включения ϵ -Cu; б — крупные частицы ϵ -Cu на межфазных границах, ПЭМ (снимки Н.В. Степановой, И.А. Батаева и А.И. Смирнова).

$\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ (рис. 17б, указаны стрелками). Кроме ориентированных в феррите волокон ϵ -меди наблюдаются изометричные частицы с формой, близкой к шаровидной (рис. 18).

Ускоренное охлаждение аустенита, обогащенного медью, препятствует выделению частиц ϵ -меди. Возникший в таких условиях легированный медью феррит является метастабильной фазой. В результате нагрева сплава из феррита выделяются частицы ϵ -меди. При этом α -фаза переходит в равновесное состояние.

Выделившиеся на стадии охлаждения сплава наноразмерные частицы ϵ -меди следует рассматривать как фактор, оказывающий существенное упрочняющее воздействие на феррит перлита и на сталь в целом.

Наноразмерные цементитные включения в ферритных прослойках

Пластическая деформация пластинчатого перлита, насыщая обе его фазы дефектами, переводит материал в менее стабильное состояние. В процессе пластического течения стали преобразуются как ферритные, так и цементитные пластины. Для цементитных пластин возможен сдвиг по плоскостям $(\bar{1}03)_{\text{ц}} \parallel (\bar{1}01)_{\text{ф}}$ вдоль которых залегают планарные дефекты [5, 7]. Полагают, что результатом этого процесса может быть отток углерода в смежные пластины феррита и образование в цементите тонких ферритных прослоек. Очевидно, что деление цементитных пластин на отдельные блоки является фактором, который будет способствовать сфероидизации карбидных частиц (рис. 19).

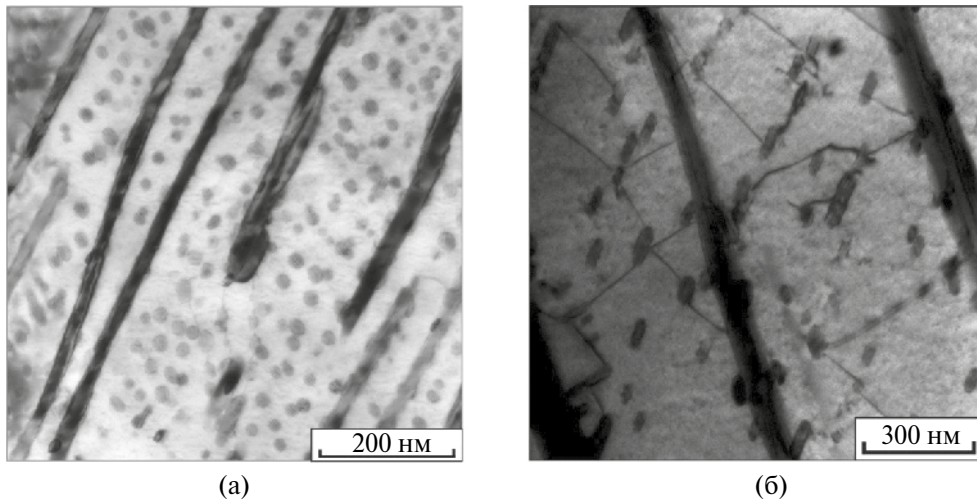


Рис. 18. Особенности выделения частиц ϵ -меди в ферритных промежутках пластинчатого перлита (низкоуглеродистая сталь (0.3 % C), легированная медью (6 % Cu) и алюминием): а — частицы шаровидной формы; б — ориентированные частицы, ПЭМ (снимки Н.В. Степановой, И.А. Батаева и А.И. Смирнова).

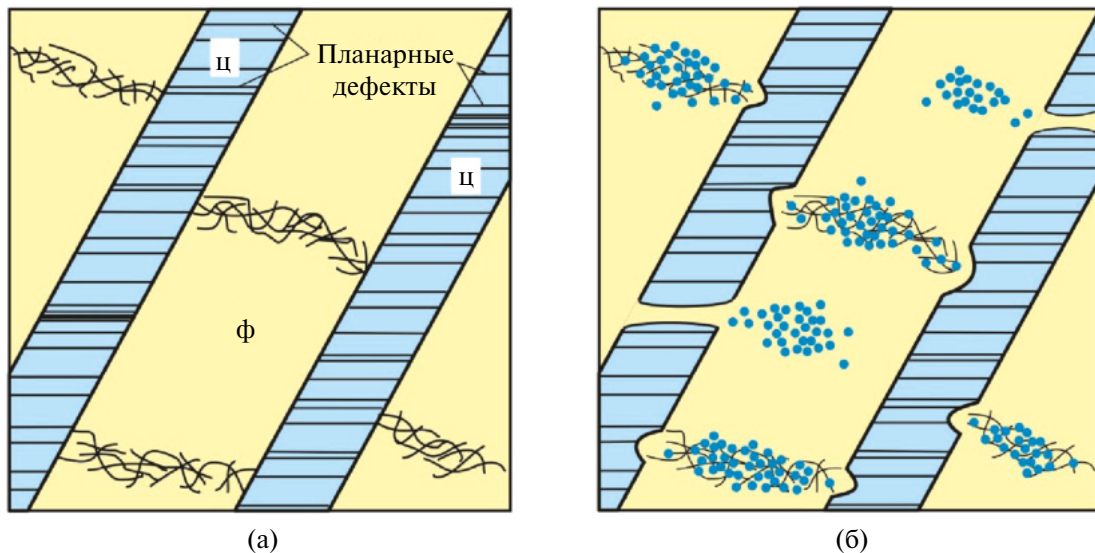


Рис. 19. Диссоциация цементитных пластин с образованием нанодисперсных глобулярных карбидов в местах скоплений планарных дефектов и вблизи дислокационных скоплений в ферритных пластинах (по работе [5]): а — дислокационные скопления в феррите, б — образование наноразмерных глобулярных частиц цементита.

Результатом пластической деформации ферритной фазы перлита является формирование в ней дислокационных скоплений. Образующиеся на дислокациях атмосферы Коттрелла “вытягивают” углерод из цементитных пластин, что является причиной их деградации [77–80]. Возникшая таким образом структура является крайне неравновесной. При выполнении условий, способствующих усилению диффузионной подвижности углерода, в ферритных промежутках перлита возникают наноразмерные глобулярные частицы цементита. Такого рода преобразования экспериментально были зафиксированы в

работе [5]. Максимальную плотность мелкодисперсных частиц наблюдали вблизи межфазных границ и в зонах скопления дислокаций в ферритных прослойках.

Феррито-цементитная смесь, в которой присутствуют микрообъемы цементита, кардинально различающегося по форме и размерам, также является нестабильной. Температурно-временные условия, способствующие диффузионным преобразованиям в стали, будут сопровождаться растворением наиболее мелких цементитных частиц и перемещению углерода в обратном направлении — в сторону частиц пластинчатой формы.

11. ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫЙ ПЕРЛИТ

Деформация является одним из факторов, способствующих преобразованию структуры пластинчатого перлита и изменению комплекса механических свойств сталей. Как и следует ожидать, характер структурных изменений в перлите в значительной степени определяется степенью деформации стали [16, 81].

11.1. Деформация в холодном и теплом состоянии

В слабодеформированном состоянии перлит сохраняет пластинчатую морфологию. После прокатки со степенью $\sim 5\text{--}10\%$ большинство цементитных пластин остаются целыми. В то же время дислокационная структура феррита подвержена существенным преобразованиям. Наиболее характерный эффект заключается в образовании вдоль межфазных границ построений в виде дислокационной “бахромы” (рис. 20а, б). Резкое увеличение количества такого рода дефектов обусловлено различием пластических

свойств ферритной и цементитной фаз. Для деформированного в холодном состоянии перлита характерно также образование дислокационной структуры ячеистого типа (рис. 20в).

Деформация стали в теплом состоянии (при температурах, соответствующих перлитному превращению) сопровождается формированием в α -фазе перлита плоских построений, расположенных между цементитными пластинами и ограниченных с боковых сторон дислокационными границами субзеренного типа (рис. 20г, д). В слабодеформированной эвтектоидной стали (со сплошными цементитными пластинами) поперечный размер образующихся микроблоков соответствует толщине ферритных пластин t_f .

Таким образом, ферритные микрообъемы, ограниченные перлитными пластинами и границами субзеренного типа, в перлите со сплошной карбидной фазой располагаются в один слой. Если же цементитные пластины не являются сплошными, что характерно для доэвтектоидных сталей, на месте отрезков отсутствующих цементитных пластин, как правило,

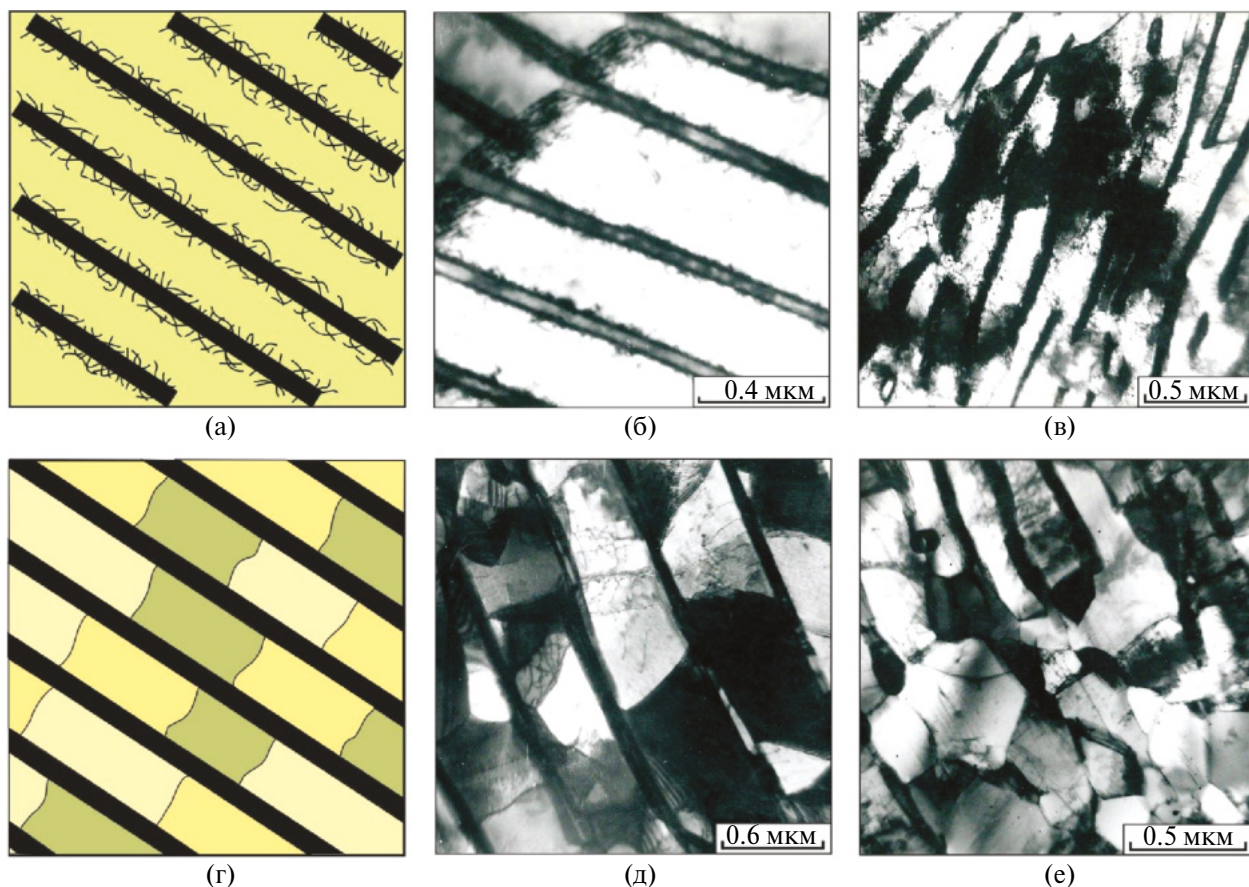


Рис. 20. Строение слабодеформированного пластинчатого перлита: (а–в) деформация в холодном состоянии; (г–е) деформация в теплом состоянии; а, г — схемы строения; б, в, д, е — снимки, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ (снимки А.А. Батаева).

формируются субзеренные границы (рис. 20е). Аналогичная структура возникает в холоднодеформированной стали со структурой пластинчатого перлита при нагреве ее до $\sim 500\text{--}700^\circ\text{C}$.

11.2. Развороты α -фазы в пластинчатом перлите. Дисклинации

Важная особенность, характерная для структуры пластинчатого перлита, связана с возможностью визуализации процессов пластического течения материала. Присутствующие в перлите разнородные фазы, четко различающиеся при структурных исследованиях с использованием световых и электронных микроскопов, выполняют роль своеобразных структурных меток, по изменению формы и взаимного расположения которых можно получить обоснованные представления о процессах массопереноса в пластически деформируемых сталях. Наиболее заметные структурные преобразования характерны для сталей, деформированных с высокими степенями. Особый интерес представляют процессы пластического течения, сопровождающиеся разворотом микрообъемов материала.

Рыбин в своей монографии [82] отмечал, что при достижении некоторой степени деформации ϵ_0 повороты микрообъемов материала, связанные с его фрагментацией, проявляются вне зависимости от исходного структурного состояния сплава при всех используемых на практике режимах нагружения в широком диапазоне температур и скоростей деформации. Объясняется такое поведение металлических материалов процессами диссипации подводимой при деформации механической энергии, обеспечивающими сохранение сплошности материала.

В зависимости от условий внешнего нагружения объектов механизмы структурных преобразований, сопровождающиеся проявлением ротационного канала пластичности, различаются. Один из них связан с формированием дефектов кристаллического строения, получивших название диполи частичных дисклинаций. Строение такого дефекта в однофазном материале представлено на рис. 21а. Каждая из частичных дисклинаций, представляет собой оборванную в объеме материала границу, состоящую из дислокаций одного знака. Дислокации, присутствующие в соседних стенках, по знаку различны. Из представленной на рисунке схемы следует, что материал микрообъема, расположенного между двух частичных дисклинаций, развернут по отношению к микрообъемам, находящимся слева и справа.

Аналогичная схема локальных преобразований, имеющих место в перлите, была представлена в монографии [6] (рис. 21б). Как следует

из рисунка, по мере перераспределения разнородных дислокаций и выстраивания их в виде двух стенок, цементитные пластины последовательно искривляются. Как и в случае диполей частичных дислокаций, возникающих в однофазных материалах, визуально фиксируется зона незавершенного сдвига материала. Пример структуры такого типа, зафиксированный методом просвечивающей электронной микроскопии, представлен на рис. 21в. Можно полагать, что в этой зоне присутствуют дислокации различного знака, которые на момент фиксации структуры деформированного материала по дислокационным границам не перераспределились, т.е. не вошли в состав возникших ранее разнородных частичных дисклинаций.

11.3. Полосы сброса. Полосы сдвига

Следует подчеркнуть, что колонии пластинчатого перлита с формированием слоистых построений с микрообъемами незавершенного сдвига материала (рис. 21в) встречаются довольно редко. Гораздо чаще в структуре пластинчатого перлита формируются дефекты строения в виде явно выраженных полос локализованного пластического течения, распространяющихся на большие расстояния, например, от одной границы колонии до другой. Расположенные по обе стороны от полосы блоки слабдеформированного (или недеформированного) материала смещаются друг относительно друга на большие расстояния, формируя в слоистой структуре характерный узор. В литературе, анализируя такого рода дефекты, говорят о полосах сдвига или полосах сброса.

Первые работы, в которых на глубоком уровне были проанализированы полосы сброса в структуре пластинчатого перлита, были выполнены, вероятно, Pröger. В диссертационной работе [84], опубликованной в 1964 г., описывая процесс формирования полос деформации (die Knickung или die Knickbandbildung), Pröger отмечает множество разновидностей полос сброса, отличающихся по происхождению (возникшие в процессе сдвига, растяжения, сжатия), по стадии возникновения (первичные, вторичные), по форме (Z-образные, S-образные, симметричные, несимметричные, прямые, волнистые, параллельные, разветвляющиеся). В структуре грубопластинчатого перлита анализируемые полосы локализованной деформации можно наблюдать даже с использованием методов световой микроскопии. В то же время наиболее интересные особенности тонкого строения этих дефектов были получены методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Ряд снимков, зафиксированных с исполь-

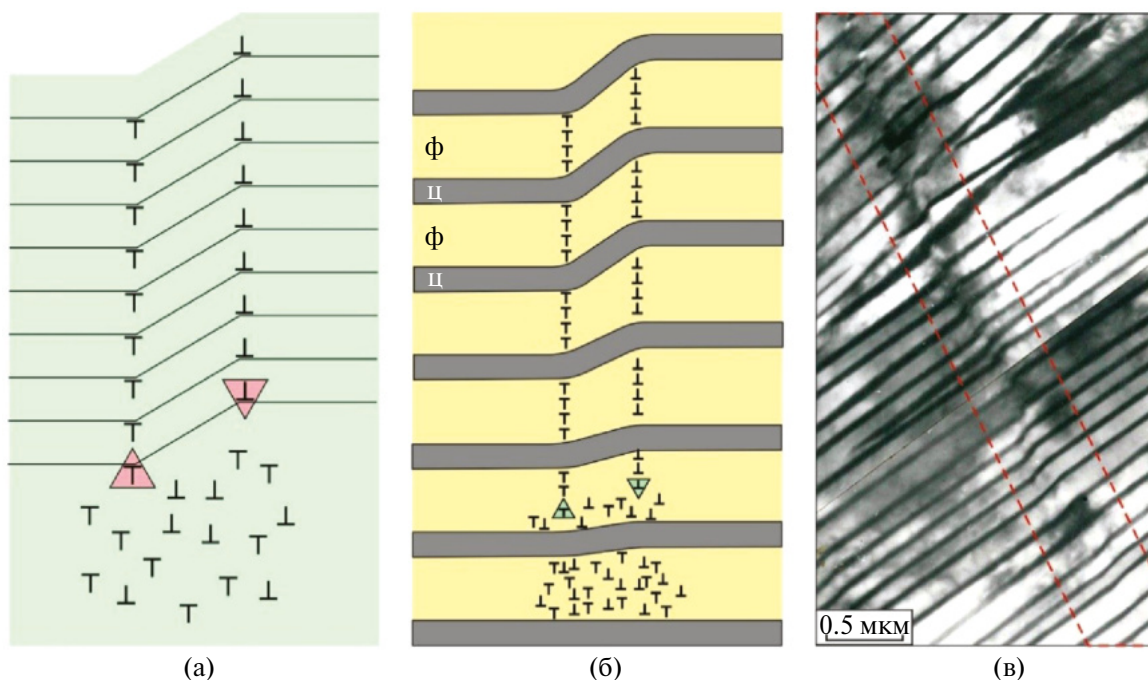


Рис. 21. Модели продвижения диполей частичных дисклинаций в однофазном материале: (а) [83] и в пластинчатом перлите (б) [6]; в — электронно-микроскопический снимок фрагмента незавершенного сдвига цементитных пластин в колонии пластинчатого перлита в направлении из верхнего левого угла к нижнему правому углу; Ф — феррит; Ц — цементит (снимок ПЭМ А.А. Батаева).

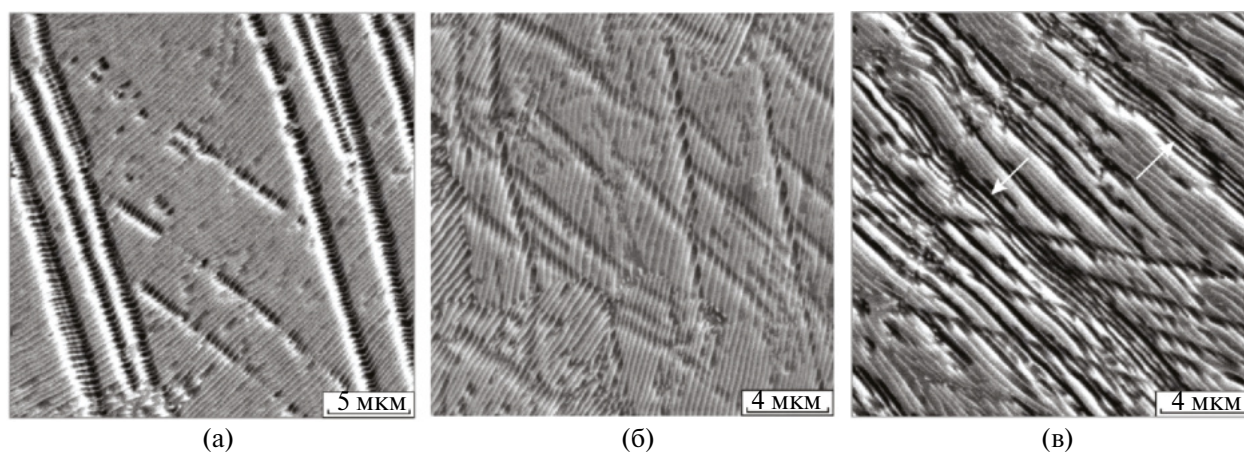


Рис. 22. Полосы сдвига в пластически деформированном пластинчатом перлите: а, б — полосы, пересекающие пластины феррита и цементита; в — семейство полос, ориентированных вдоль ферритных пластин (указаны стрелками). Химическое травление шлифов. РЭМ (снимки И.А. Батаева).

зованием растровой электронной микроскопии, представлен на рис. 22. Формирование темных зон в ферритных промежутках перлита свидетельствует о повышенной дефектности α -фазы.

Схема образования полосы сброса в колонии пластинчатого перлита, представленная в диссертации Pröger (рис. 23), по своей сути соответствует механизму пластического течения, основанному на формировании диполей частичных дисклинаций (рис. 21). В обоих случаях для фор-

мирования построений S-образной формы необходим переизбыток разноименных по знаку дислокаций и возможность разделения их на две части. Авторы работы [85] отмечали, что формирование такого рода дефектов определяется перестройкой дислокаций краевого типа. Следует подчеркнуть, что в модели, которую представил Pröger, в отличие от дисклинационной модели, перегиб пластин обеспечивается более широкими скоплениями дислокаций одного и того же

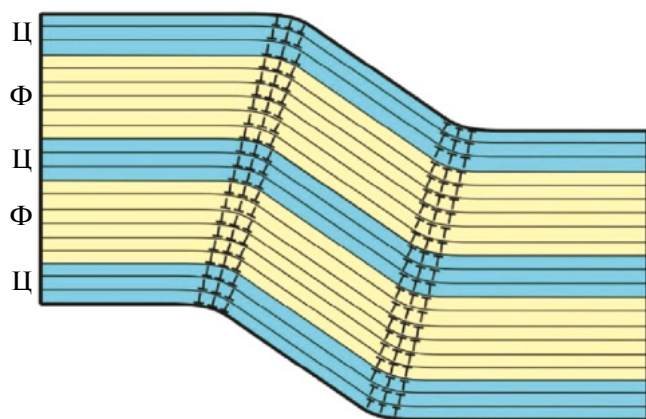


Рис. 23. Модель формирования полосы сброса в пластинчатом перлите [83].

знака. В отличие от двойников, границы полос сброса не являются плоскостями “нулевой” толщины [84].

Термин “полоса сброса” тесно связан с геологическими преобразованиями земной коры, которая, как и пластинчатый перлит, имеет слоистое строение. В геологии сброс означает разрывное нарушение, в соответствии с которым один блок земной коры опускается относительно другого.

По своей сути формирование полосы сброса сопровождается сдвигом одной части деформируемого материала относительно другой. Для описания процессов локализации пластического течения в деформируемых металлических материалах термин “полоса сдвига” применяется чаще чем “полоса сброса”.

Образование полос сброса неразрывно связано с реализацией механизмов ротационной пластичности в деформируемых материалах. В работах [86, 87] на примере высокоуглеродистых сталей, подвергнутых волочению, было показано, что способность пластинчатого перлита пластически деформироваться с образованием полос сброса и развитием ротационной моды пластической деформации связана с характером легирования.

Исследованию полос сдвига в гомогенных материалах, а также в сплавах, содержащих частицы второй фазы глобулярной формы, посвящено множество работ. По сравнению с материалами этого типа достоинством сплавов со слоистой структурой, в том числе и пластинчатого перлита, является характер визуализации, позволяющий делать обоснованные выводы о процессах массопереноса в процессе пластической деформации.

На рис. 24 представлены два типа полос сдвига, существенно отличающихся между собой. В

полосах первого типа (рис. 24а–в) цементитные пластины, несмотря на свою природную хрупкость, изгибаются, удлиняются, становясь при этом значительно тоньше. Методами структурного анализа наблюдаются узкие полосы сдвига, цементитные пластины в которых остаются неразрушенными. Можно полагать, что сохранению их сплошности способствует характер напряженного состояния, имеющего место в зоне деформации перлита. В присутствии сжимающих напряжений склонность к пластической деформации материала без образования трещин возрастает.

Полосы сдвига второго типа (рис. 24г–е) по сравнению с первыми значительно шире. Действующие в зоне сдвига напряжения раздвигают цементитные пластины, результатом чего является расслоение материала вдоль межфазных границ, сопровождающееся потерей сплошности материала. Утонения цементитных пластин в центральных зонах полос этого типа не происходит. В то же время в местах резкого перегиба пластин наблюдается их разрушение.

Следует подчеркнуть, что склонность к пластической деформации материала без разрушения характерна для колоний перлита с более тонкими цементитными пластинами. Если же деформации подвергается грубопластинчатый перлит, высока вероятность хрупкого разрушения цементита с образованием характерных осколков. Напряжения растягивающего типа являются еще одним фактором, инициирующим механизм хрупкого разрушения цементита.

Анализируя особенности процесса пластической деформации перлита, завершающегося образованием мелких трещин и слиянием их в магистральный дефект, следует подчеркнуть роль локализации пластического течения, которая в двухфазной структуре слоистого типа проявляется более ярко по сравнению с пластичными гомогенными металлическими материалами. По изменению формы закономерно чередующихся ферритных и цементитных слоев можно обоснованно судить о характере структурных преобразований материала в условиях внешнего нагружения.

Следует подчеркнуть, что очаги локализации пластического течения, связанные определенным образом с особенностями строения металлических материалов, являются типичными предвестниками процесса их разрушения.

11.4. Двойникование пластинчатого перлита

Двойникование является одним из механизмов пластической деформации сталей. Экспериментально установлено, что в обычных условиях нагружения (комнатная температура, малые ско-

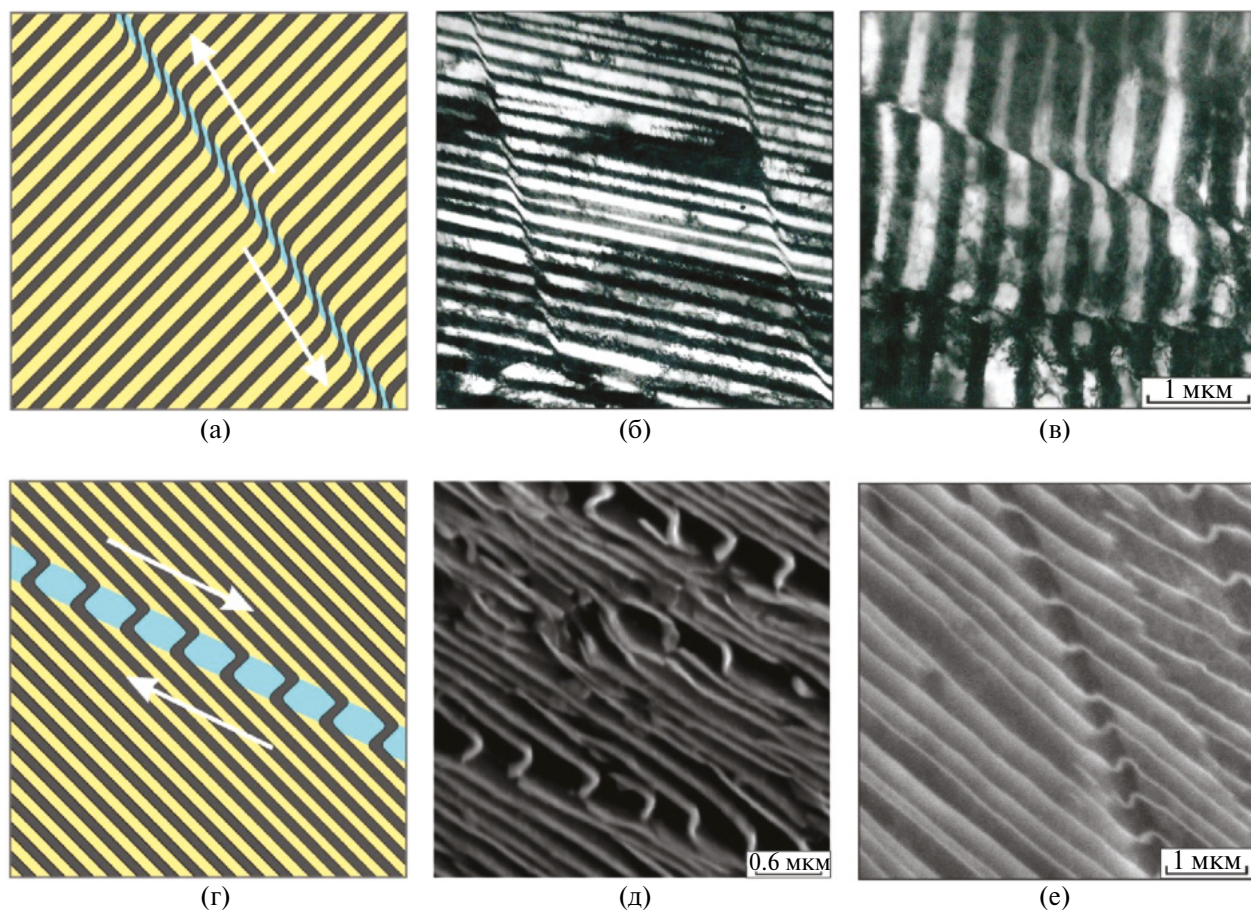


Рис. 24. Полосы сдвига в колониях пластинчатого перлита: (а–в) схема и снимки (ПЭМ) узких полос сдвига, сопровождающихся утонением цементитных пластин без их разрушения; (г, д) схема и снимки (РЭМ) широких полос сдвига, цементитные пластины в которых склонны к разрушению (снимки А.А. Батаева (ПЭМ) и И.А. Батаева (РЭМ)).

рости пластической деформации) феррит, присутствующий в структуре сталей, к двойникованию не склонен. В процессе кристаллизации и термической обработки углеродистых сталей, сопровождающейся формированием структуры феррита, этот тип дефектов также не образуется. В то же время М. Pröger показал, что в процессе пластической деформации со скоростью более 9 м/с при температуре жидкого азота в структуре пластинчатого перлита формируются двойники. Дефекты такого типа он наблюдал, используя обычный световой микроскоп [84]. Ряд сделанных им выводов о поведении цементитных пластин при двойниковании ферритной матрицы перлита, экспериментально не подтвержден. По этой причине к ним следует относиться с осторожностью.

В работе Bowden и Kelly двойники деформационного происхождения изучали при более высоких увеличениях методом просвечивающей электронной микроскопии [88]. Большинство этих дефектов образуется в тех случаях, когда

плоскость двойника пересекает пластины цементита под углом более 45 градусов, т.е. в колониях с минимальной эффективной толщиной карбидов (рис. 25а). В то же время, по данным Pröger [84] возможно формирование двойников, расположенных в ферритных промежутках и не пересекающих цементитные пластины (рис. 25б).

Примеры двойников в структуре пластинчатого перлита, зафиксированные методом ПЭМ Никулиной с соавторами, приведены на рис. 26.

Анализ темнопольного и светопольного изображений позволяет сделать вывод о том, что толщина двойников, наблюдаемых в α -фазе перлита, соизмерима с толщиной цементитных пластин.

Исследуя процессы пластической деформации высокоуглеродистой стали, Pröger отмечал механизм структурных преобразований, при реализации которого двойники, пересекающие колонии перлита в поперечном направлении, продолжают свое движение вдоль пластин со-

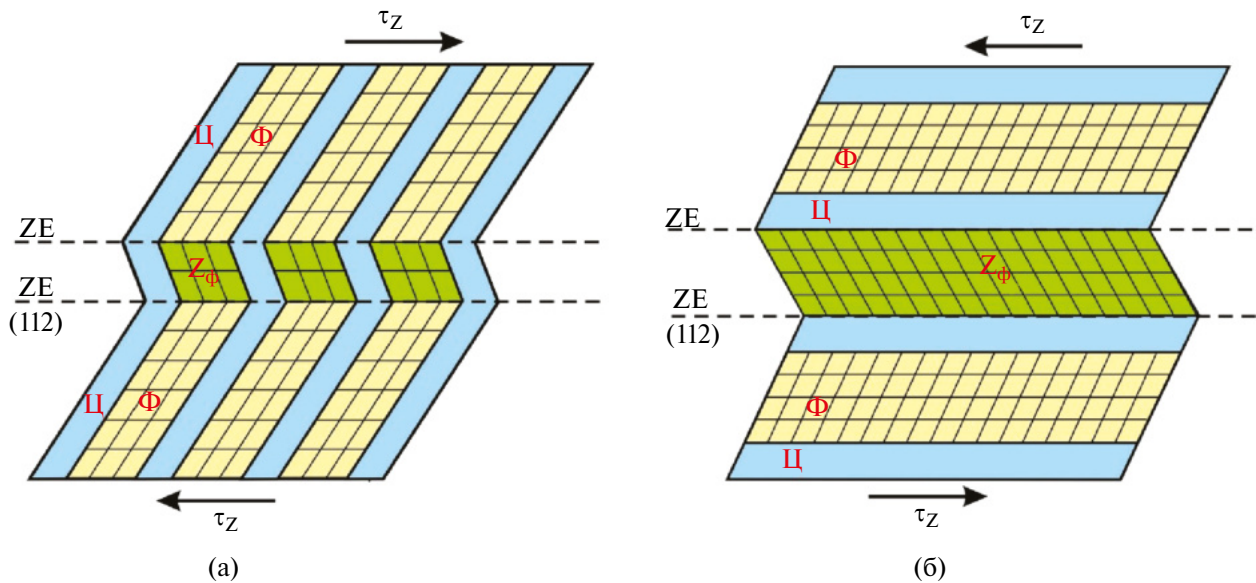


Рис. 25. Схемы образования двойников, ориентированных поперек цементитных пластин (а) и расположенных между цементитными пластинами (б); Φ — феррит, Ψ — цементит, Z_{Φ} — двойник в феррите перлита, ZE — плоскость двойникования в феррите [84].

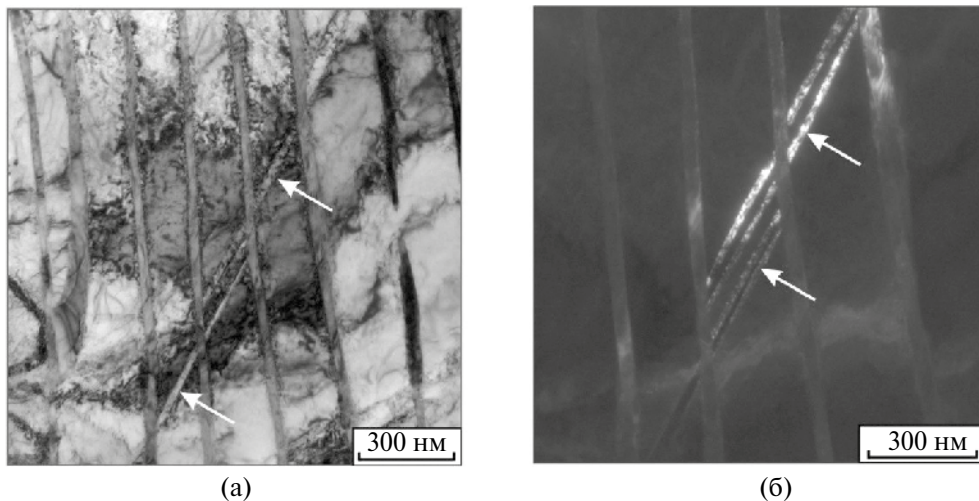


Рис. 26. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения двойников деформационного происхождения (показаны стрелками) в структуре пластинчатого перлита (снимки ПЭМ А.И. Смирнова и А.А. Никулиной).

седней колонии [6, 84]. Схематически результат этого процесса отображен на рис. 27. Причиной, объясняющей такой характер двойникования, по нашим представлениям, может быть единство ферритной матрицы обеих колоний перлита.

11.5. Двойники в феррито-перлитной структуре

Наличие единой ферритной матрицы в смежных колониях перлита позволяет ставить вопрос о принципиальных различиях этих структурных образований: “Всегда ли ферритные матрицы соседних колоний разориентированы?” Прямолнейное распространение двойника при его

выходе из одной колонии и дальнейшее продвижение в соседней колонии указывает на то, что ферритная матрица в этих микрообъемах одна и та же. Подтверждением этой гипотезы является тот факт, что при исследовании перлита методом просвечивающей электронной микроскопии часто на стыках соседних колоний в феррите не наблюдаются границы, свидетельствующие о разориентировке микрообъемов.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что ферритная матрица может быть единой не только для соседних колоний пластинчатого перлита (в сталях эвтектоидного состава),

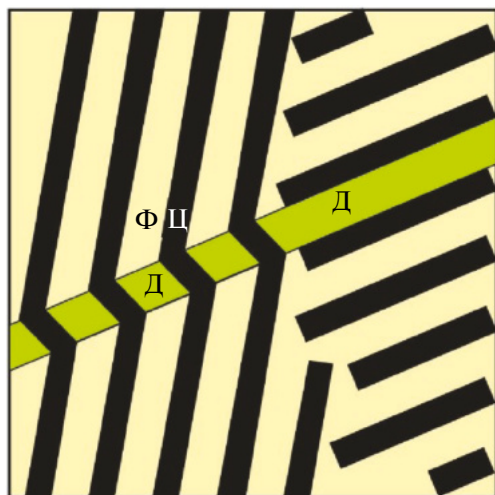
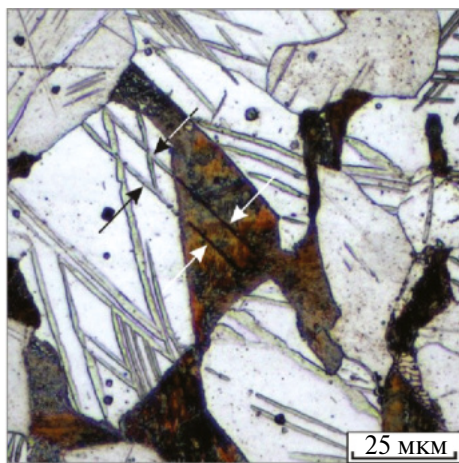


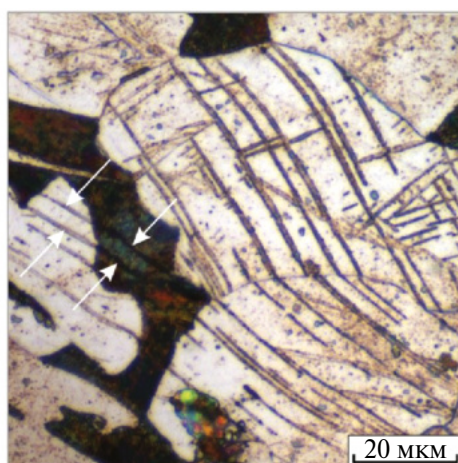
Рис. 27. Формирование прямолинейного двойника в двух колониях пластинчатого перлита, характеризующихся единой ферритной матрицей: Д — двойник; Ц — цементит; Ф — феррит. (По представлениям М. Pröger [84]).

но также и для ферритных зерен и граничащих с ними колоний перлита (в доэвтектоидных сталях). Доказательством этому могут быть снимки, на которых представлена деформированная взрывом сталь 20 с феррито-перлитной структурой (рис. 28). Методами структурного анализа зафиксированы микрообъемы, в которых возникшие при пластической деформации двойники без смены направления пересекают ферритные зерна и граничащие с ним колонии пластинчатого перлита.

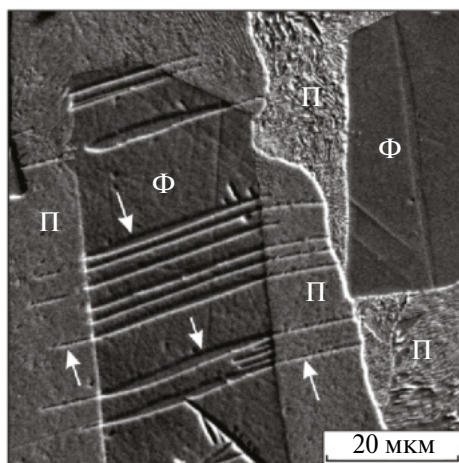
Ранее в работах [89, 90] с использованием метода EBSD было показано, что единая ориентация ферритной составляющей присуща конгломерату из большого числа перлитных колоний в масштабе “бывшего” аустенитного зерна. Полученные авторами указанных работ результаты являются прямым доказательством единства ферритной матрицы в группе смежных колоний, возникших в пределах одного зерна γ -фазы.



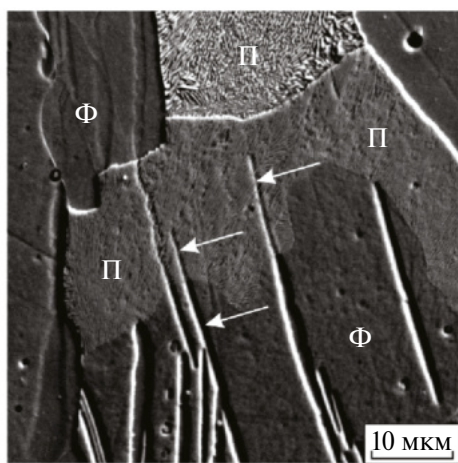
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 28. Двойники, прямолинейно пересекающие ферритное зерно и колонию пластинчатого перлита в деформированной взрывом стали 20 (указаны стрелками): а, б — световая микроскопия; в, г — растровая электронная микроскопия. П — перлит, Ф — феррит (снимки И.А. Батаева).

11.6. Разрушение цементитных пластин

Подробный анализ особенностей разрушения цементита в пластинчатом перлите приведен в работах [6, 16]. Учитывая тип кристаллической решетки цементита, особенности его строения, высокий уровень твердости и отсутствие пластичности при испытании массивных образцов, можно ожидать, что в процессе пластической деформации сталей, находящихся в перлитном состоянии, цементитные пластины будут интенсивно разрушаться. Однако характер поведения цементитной фазы определяется не только ее свойствами, но также и рядом других факторов. Во-первых, следует отметить толщину цементитных пластин. С увеличением этого параметра склонность к разрушению карбидов возрастает.

Второй фактор, определяющий характер разрушения пластинчатого перлита, связан с образованием полос сброса, сопровождающихся перегибом цементитных пластин. Экспериментально установлено, что чем уже полоса, тем выше склонность цементитных пластин к разрушению. Наиболее узкие полосы возникают при деформации сталей по схеме растяжения.

11.7. Сдвиг цементитных пластин вдоль планарных дефектов

Характерные примеры хрупкого разрушения цементитных пластин в пластически деформированном перлите представлены на рис. 29. Возникшие при этом элементы имеют форму осколков, сдвинутых друг относительно друга. Есть убедительные основания полагать, что сдвиг осуществляется вдоль планарных дефектов, возникших на стадии аустенито-перлитного превращения [5, 7].

Значимость отмеченных планарных дефектов определяется не только влиянием на механиче-

ские свойства цементитных пластин, но также тем обстоятельством, что места их выхода на габитусные плоскости цементита определяют локальные зоны растворения карбида железа и оттока углерода в ферритные пластины. Развитие этого процесса, сопровождающегося формированием внутри цементитных пластин ферритных мостиков, приводит к проявлению одного из механизмов преобразования пластинчатого перлита в глобулярный (рис. 30). Важная роль указанных структурных дефектов определяется и тем, что передача деформации из одной ферритной пластины в другую осуществляется через расположенную между ними цементитную пластину по плоскостям $(\bar{1}03)_\text{п} \parallel (\bar{1}01)_\text{ф}$, параллельным планарным дефектам [5].

12. ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРЛИТА

12.1. Прочность пластинчатого перлита

Особенности строения перлита определяют характер его поведения в различных условиях внешнего нагружения. Важнейшей характеристикой сплавов конструкционного назначения, в том числе сталей с перлитной и феррито-перлитной структурой, является уровень их прочностных свойств. Величина предела текучести материалов, используемая при проведении инженерных расчетов, определяет металлоемкость проектируемых конструкций и по этой причине имеет важное прикладное значение.

В настоящее время при описании прочностных свойств металлических материалов доминирует дислокационная теория, учитывающая возможность проявления в сплавах ряда дислокационных механизмов упрочнения. Для описа-

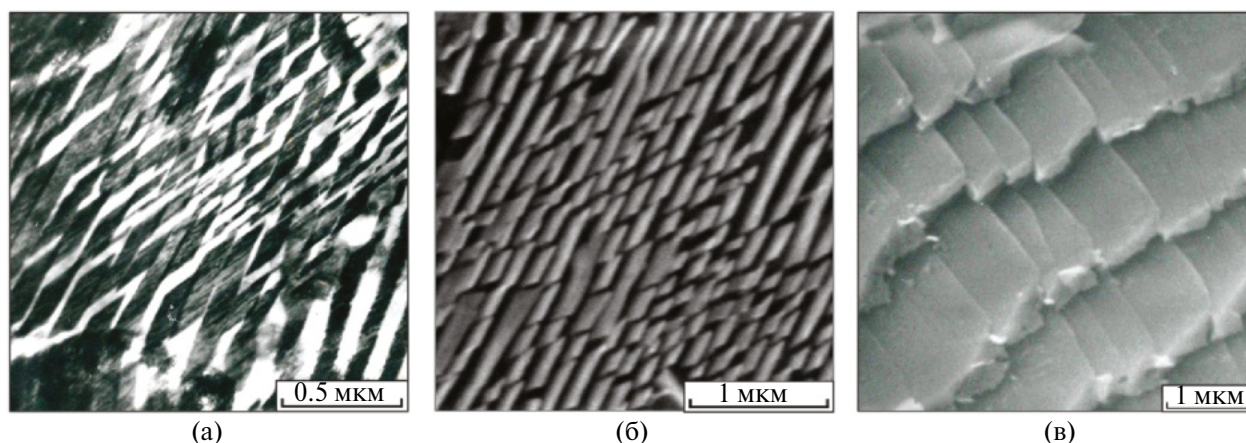


Рис. 29. Раздробленные пластины цементита в пластически деформированном перлите: а — просвечивающая электронная микроскопия; б, в — растровая электронная микроскопия (снимки А.А. Батаева и И.А. Батаева).

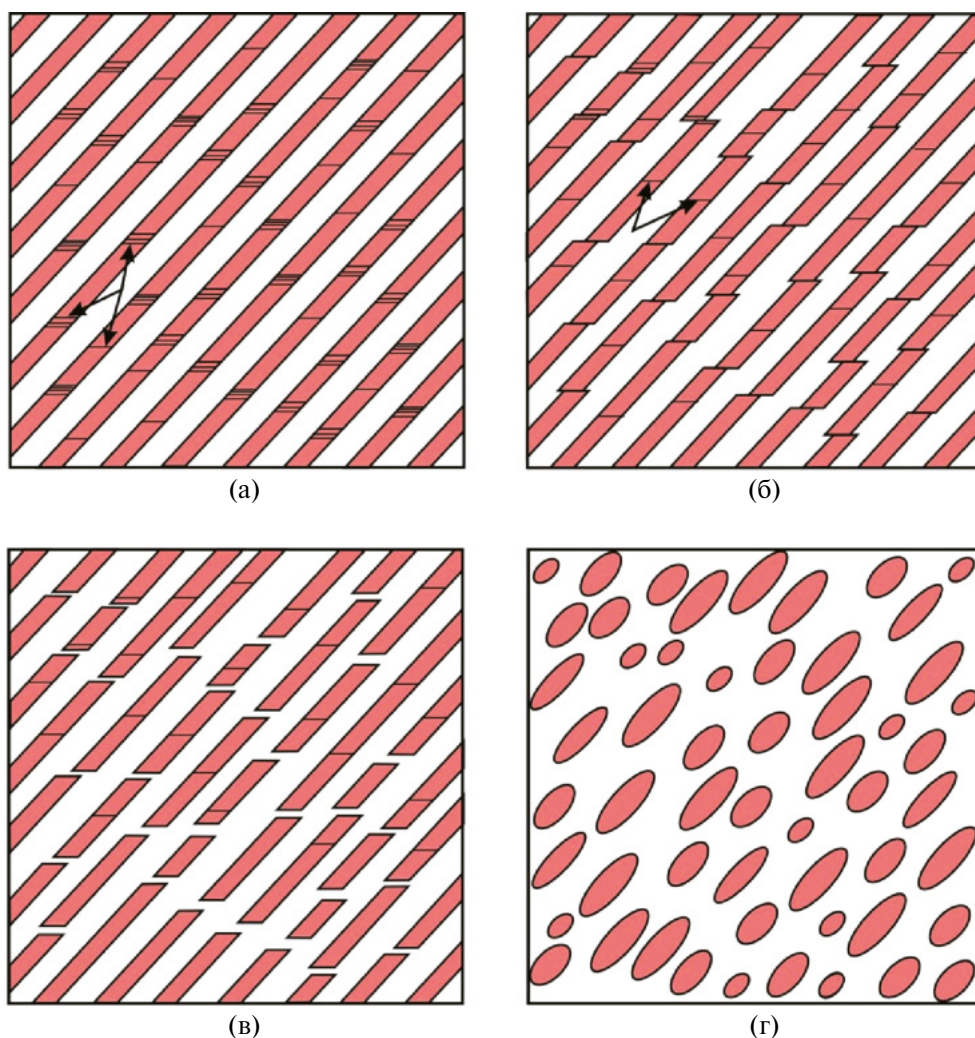


Рис. 30. Влияние планарных дефектов на процесс сфероидизации цемента при отжиге пластически деформированной стали: а — планарные дефекты (указаны стрелками) в группе цементитных пластин; б — стадия инициации сдвига по дефектным плоскостям; в — стадия формирования ферритных мостиков; г — стадия сфероидизации фрагментов цементитных пластин (представление структурных преобразований по работе [5]).

ния предела текучести материалов, находящихся в однофазном состоянии, широко используется зависимость Холла—Петча, имеющая вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k d_3^{-\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где σ_0 — напряжение сопротивления движению дислокаций, обусловленное проявлением механизма Пайерлса — Набарро, присутствием распределенных в матрице дислокаций и влиянием растворенных атомов. Параметр d_3 в указанной зависимости представляет размер зерна сплава, а k — параметр, который характеризует степень блокировки дислокаций границами зерен. Из уравнения (6) следует, что результатом измельчения зеренной структуры однофазного сплава, т.е. увеличения в нем протяженности высокоу-

гловых границ является рост предела текучести материала.

Предел текучести сталей со структурой пластинчатого перлита определяется свойствами наименее прочной из двух фаз — феррита. Функцию границ зерен, препятствующих передвижению дислокаций, а, следовательно, оказывающих упрочняющее воздействие на металлические сплавы, оказывают цементитные пластины [11]. Возникает вопрос: “Какой структурный параметр является аналогом диаметра ферритного зерна в уравнении Холла—Петча?” В соответствии с представлениями Гриднева с соавторами в расчетах необходимо учитывать длину наибольшей плоскости скольжения, возникающей в ферритном промежутке, которая в 4.75 раза больше величины t_ϕ . С учетом этого об-

стоятельства для сталей со структурой пластинчатого перлита зависимость Холла—Петча приобретает вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k(4.75t_\Phi)^{-1/2}. \quad (7)$$

Сравнивая зависимости (6) и (7), можно сделать вывод о том, что фактически речь идет о единстве природы упрочнения железа и сталей со структурой перлита.

В соответствии с исследованиями, выполненными Макаровым с соавторами [91], при испытании образцов из стали со структурой тонкопластинчатого перлита, находящегося в неравновесном состоянии, зависимость Холла—Петча, описывающая связь прочностных свойств с величиной межпластинчатого расстояния, не выполняется.

В общем случае можно выделить три пути, обеспечивающие возможность повышения прочности перлита. Один из них, как отмечено выше, связан с повышением дисперсности феррито-цементитной смеси. Во-вторых, можно усилить механизм твердорастворного упрочнения феррита, растворив в нем кроме углерода иные элементы. В-третьих, перемещение дислокаций в ферритных промежутках перлита можно затруднить, введя в феррит еще более мелкие частицы, например, ϵ -меди. Совершенно очевидно, что в ферритных промежутках толщиной менее 100...200 нм такие частицы могут быть только наноразмерными. Частицы такого типа представляют весьма значимый структурный фактор, оказывающий дополнительное упрочняющее воздействие на ферритную составляющую перлита. Долгое время возможность реализации механизмов упрочнения ферритной составляющей в литературе не обсуждалась. Однако с совершенствованием методов структурного анализа, в частности с улучшением разрешающей способности просвечивающих электронных микроскопов экспериментально была показана возможность практической реализации дополнительного упрочнения ферритной составляющей в пластинчатом перлите.

Для объяснения зависимости Холла—Петча в сталях со структурой пластинчатого перлита используют две дислокационные модели. Одна из них именуется моделью дислокационных скоплений, вторая — моделью деформационного упрочнения. Краткий их анализ, проведенный по аналогии с гомогенными сплавами, представлен в работе [6]. Модель дислокационных скоплений предполагает, что для передачи пластического скольжения из одной ферритной пластины в другую, т.е. для реализации пластического течения в перлите, в одной из них необ-

ходимо сконцентрировать определенное количество дислокаций. Чем меньше величина t_Φ , тем больше уровень напряжений, который позволяет обеспечить необходимое количество дислокаций. Если же в плоскости скольжения количество дислокаций будет меньше критического значения, пластическая деформация в перлите развиваться не будет.

Вторая из отмеченных моделей — модель деформационного упрочнения — связана с количеством дислокаций, генерируемых в процессе внешнего нагружения сталей. Полагают, что источниками дислокаций при деформации пластинчатого перлита являются границы раздела между ферритом и цементитом [92]. Исходя из этого, следует, что чем выше дисперсность феррито-цементитной смеси, т.е. чем больше площадь межфазных границ, тем больше плотность дислокаций, возникающих на этапе нагружения стали, а, следовательно, выше уровень ее предела текучести.

12.2. Прочность глобулярного перлита

Основным фактором, определяющим прочностные свойства перлита глобулярного типа, является межкарбидное расстояние λ , которое, в свою очередь, определяется объемной долей цементита и размерами карбидных частиц. Частицы цементита, характерные для сталей со структурой глобулярного перлита, образующегося при реализации используемых на практике технологических процессов, являются некогерентными по отношению к ферритной матрице. В процессе пластической деформации стали они представляют собой непреодолимые для дислокаций (неперерезаемые) структурные барьеры. В общем виде прирост предела текучести сплава $\Delta\sigma_\Phi$, обусловленный присутствием некогерентных частиц, описывается уравнением Орована, имеющем вид [93]:

$$\Delta\sigma_\Phi = \frac{2\alpha M G b}{\lambda}, \quad (8)$$

где α — коэффициент, равный ~ 0.5 ; M — ориентационный множитель; G — модуль сдвига матрицы; b — вектор Бюргерса матрицы; λ — межчастичное расстояние. В тех случаях, когда размер частиц, выделившихся в матрице $\bar{d}$, соизмерим с межчастичным расстоянием, вместо величины λ в расчетах используют параметр $(\lambda - \bar{d})$.

13. ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЛАСТИНЧАТОГО ПЕРЛИТА

Широкий комплекс триботехнических исследований высокоуглеродистых сталей со струк-

турой перлита выполнен уральскими специалистами [58, 91, 94–98]. В работах Макарова с сотрудниками [95, 96] и Егоровой [97] показано положительное влияние легирования эвтектидной стали кремнием и хромом на стойкость в условиях абразивного изнашивания. Отмечается, что износостойкость перлита, легированного хромом, может превышать аналогичный показатель нижнего бейнита, который, в свою очередь, обладает гораздо более высоким уровнем твердости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что перлит является структурной составляющей, присутствующей во многих сталях, и на глубоком уровне изучается более пятидесяти лет, имеется много неопределенностей, касающихся особенностей его образования и деталей тонкого строения. Анализ многочисленных данных, полученных в отечественных и зарубежных лабораториях, свидетельствует о целесообразности проведения дополнительных исследований с использованием современного аналитического оборудования и привлечением методов моделирования материалов. Особого внимания заслуживают данные о тонком строении цементита, определяющие характер его поведения в различных условиях внешнего нагружения. Зафиксированные экспериментально результаты не позволяют объяснить убедительно процессы утонения цементитных пластин в условиях холодного волочения сталей эвтектидного состава. По мнению авторов представленной работы целесообразно проведение дополнительных исследований, направленных на выявление особенностей фрагментированного состояния цементита. Для объяснения ресурса пластичности сталей, содержащих перлит, необходимы данные о строении межфазных границ, наличии вблизи них дефектов кристаллического строения, в частности дислокаций. Обоснованные экспериментально представления о дефектном состоянии карбидной фазы позволят выявить наиболее рациональные технические решения, обеспечивающие преобразование цементитных пластин в частицы глобулярной формы. Заслуживают внимания исследования, направленные на формирование гетерофазной структуры сталей, содержащих цементитные частицы в форме пластин и глобул субмикронного размера, расположенных в ферритной матрице, которая, в свою очередь, дополнительно упрочнена наноразмерными карбидами. Целесообразно изучение поведения сталей со структурой как пластинчатого, так и глобулярного перлита в условиях высокоскоростного нагру-

жения. Полученные при этом данные позволят расширить представления о механизмах пластической деформации и разрушения гетерофазных материалов. Нет сомнений, что при выполнении отмеченных выше исследований будут получены данные, выходящие за рамки сложившихся представлений о строении пластинчатого перлита и природе этой структурной составляющей.

Работа выполнена в рамках проекта FSUN-2024-0005 “Структурные преобразования в тонких поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальном тепловом и деформационном воздействиях”.

Исследования проведены на оборудовании ЦКП “Структура, механические и физические свойства материалов” НГТУ.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhadeshia H.K.D.H., Honeycombe R.W.K. Steels: Microstructure and Properties. Butterworth-Heinemann, 2017. 461 p.
2. Sorby H.C. On the Microscopical Structure of Iron and Steel // JISI. 1887. № 1. P. 255–289.
3. Мейль Р.Ф., Хагель У.К. Аустенитно-перлитное превращение // Успехи физики металлов. Сб. ст. М.: Металлургиздат, 1960. Вып. III. С. 88–156.
4. Zener C. Kinetics of the Decomposition of Austenite // Trans AIME. 1946. V. 167. P. 550–583.
5. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю., Табатчикова Т.И., Хлебникова Ю.В. Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 312 с.
6. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: Наука, 1993. 278 с.
7. Цементит в углеродистых сталях: коллектив. монография / Под. ред. В.М. Счастливцева. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2017. 380 с.
8. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А. Структурные превращения в перлите при нагреве. 1. Твердорастворное упрочнение ферритной составляющей перлита // ФММ. 1994. Т. 77. № 4. С. 138–148.
9. Hillert M. Solid State Phase Transformations // Jernkontorets Annaler. 1957. V. 141. № 11. P. 757–790.
10. Блантер М.Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. М.: Металлургиздат, 1962. 270 с.
11. Гряднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. Киев: Наукова думка, 1974. 231 с.
12. Sundquist B.E. The edgewise growth of pearlite // Acta Met. 1968. V. 16. № 12. P. 1413–1427.
13. Bramfitt B.L., Marder A.R. A transmission-electron-microscopy study of the substructure of high-pu-

- rity pearlite // Mater. Charact. 1997. V. 39. № 2–5. P. 199–207.
14. *Embury J.D., Fisher R.M.* The structure and properties of drawn pearlite // Acta Metall. 1966. V. 14. P. 147–159.
15. *Бернштейн М.Л., Владимирская Т.Н., Займовский В.А.* Влияние высокотемпературной термомеханической изотермической обработки на структуру и механические свойства стали // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 2. С. 130–139.
16. *Батаев А.А., Тушинский Л.И., Батаев В.А.* Особенности разрушения цементита при деформации сталей со структурой пластинчатого перлита // ФММ. 1995. Т. 80. № 5. С. 148–154.
17. *Mehl R.F.* The Structure and Rate Formation of Pearlite // Metallogr. Microstruct. Anal. 2015. V. 4. P. 423–443.
18. *Изотов В.И., Комков Н.А., Филиппов Г.А.* Кинетика и кристаллогеометрия выделения карбида ванадия на межфазной границе при перлитном превращении стали // ФММ. 2013. Т. 114. № 3. С. 279–289.
19. *Изотов В.И., Комков Н.А., Филиппов Г.А.* Морфология и кристаллогеометрия выделений медьсодержащей фазы и дисперсное упрочнение перлитной стали Fe–C–Mn–Cu и Fe–C–Mn–Cu–V // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 40–50.
20. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 236 с.
21. *Honeycombe R.W.K.* Ferrite // Metal Sci. 1980. V. 14. № 6. P. 201–214.
22. *Fasiska E.J., Jeffrey G.A.* On the Cementite Structure // Acta Cryst. 1965. V. 19. P. 463–471.
23. *Таран Ю.Н., Новик В.И.* О фигурах травления в кристаллах цементита // Кристаллография. 1965. Т. 10. Вып. 6. С. 901–907.
24. *Таран Ю.Н., Новик В.И.* Строение цементита белого чугуна // Литейное производство. 1967. № 1. С. 34–38.
25. *Счастливец В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю.* О возможных положениях атомов углерода в решетке цементита // ФММ. 2003. Т. 96. № 3. С. 75–82.
26. *Koreeda A., Shmitzu K.* Dislocations in Cementite // Philosophical Magazine. 1968. V. 17. № 149. P. 1083–1086.
27. *Levchenko E.V., Evteev A.V., Belova I.V., Murch G.E.* Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite // Acta Mat. 2009. V. 57. № 3. P. 846–853.
28. *Petch N.J.* The interpretation of the crystal structure of cementite // J. Iron Steel Institute. 1944. V. 149. P. 143–150.
29. *Okamoto T., Matsumoto H.* Precipitation of ferrite from cementite // Metal Sci. 1975. V. 9. № 1. P. 8–12.
30. *Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н.* Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969. 416.
31. *Воронин В.И., Бергер И.Ф., Горностырев Ю.И., Урцев В.И., Кузнецов А.Р., Шмаков А.В.* Состав цементита в зависимости от температуры. In-situ нейтронография и результаты ab-initio расчетов // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 3. С. 154–157.
32. *Таран Ю.Н., Мазур В.И.* Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978. 312 с.
33. *Батаев В.А., Кращук Н.В.* Особенности строения избыточного цементита в сталях // Сборник научных трудов НГТУ. 1988. № 3. С. 59–67.
34. *Spanos G., Aaronson H.I.* The interfacial structure and habit plane of proeutectoid cementite plates // Acta Met. Mater. 1990. V. 38. № 12. P. 2723–2732.
35. *Hacney S.A., Shiflet G.J.* Pearlite Growth Mechanism // Acta Metallurgica. 1987. V. 35. № 5. P. 1019–1028.
36. *Белоус М.В., Черепин В.Т., Васильев М.А.* Превращения при отпуске стали. М.: Металлургия, 1973. 231 с.
37. *Парусов В.В., Долженков И.И., Сухомлин В.И.* Превращение аустенита в зернистый перлит в углеродистых и легированных сталях // МИТОМ. 1985. № 6. С. 6–11.
38. *Долженков И.Е., Долженков И.И.* Сфероидизация карбидов в стали. М.: Металлургия, 1984. 142 с.
39. *Узлов И.Г., Парусов В.В., Долженков И.И.* Механизм и кинетика превращения аустенита в зернистый перлит // МИТОМ. 1980. № 5. С. 54–55.
40. *Узлов И.Г., Парусов В.В., Долженков И.И., Евсюков М.Ф.* Исследование кинетики и механизма распада аустенита сталей ШХ15 и 9ХС // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 1. С. 121–124.
41. *Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Урцев В.Н., Дегтярев В.Н., Шмаков А.В.* Природа аномального образования перлита в среднеуглеродистой стали при неравновесных условиях нагрева // ФММ. 2016. Т. 117. № 6. С. 593–599.
42. *How H.M.* Железо, сталь и другие сплавы. Гостехиздат. Бюро иностранной науки и техники. Берлин, 1923. 535 с.
43. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Гос. науч.-тех. изд-во лит-ры по черной и цвет. металлургии, 1963. 456 с.
44. *Салтыков С.А.* Введение в стереометрическую металлографию. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1950. 261 с.
45. *Petch N.J.* The orientation relationships between cementite and α -iron // Acta Crystallographica. 1953. V. 6. № 1. P. 96.
46. *Pitsch W.* Der Orientierungszusammenhang zwischen Zementit und Ferrit in Perlit // Acta Metallurgica. 1962. V. 10. P. 79–81.
47. *Багаряцкий Ю.А.* Вероятный механизм распада мартенсита // ДАН СССР. 1950. Т. 73. № 6. С. 1161–1164.
48. *Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с.
49. *Исайчев И.В.* Ориентация цементита в отпущенной углеродистой стали // ЖТФ. 1947. Т. 17. Вып. 6. С. 835–838.

50. Кутелия Э.Р. О кристаллографических соотношениях решеток аустенита и цементита // ФММ. 1969. Т. 28. № 5. С. 853–857.
51. Turnbull D. Theory of cellular precipitation // Acta Met. 1955. V. 3. № 1. P. 55–63.
52. Fisher J.C. Eutectoid Decompositions / Thermodynamics in Physical Metallurgy. Cleveland, Ohio: ASM. 1950. P. 201–241.
53. Brandt W.H. Solution of the Diffusion Equation Applicable to the Edgewise Growth of Pearlite // J. Appl. Phys. 1945. V. 16. P. 139–146.
54. Миркин И.Л. Исследование эвтектоидной кристаллизации стали / Структура и свойства сталей и сплавов: XVIII сб. тр. Моск. ин-та стали им. И.В. Сталина. М.: Оборонгиз, 1941. С. 5–158.
55. Садовский В.Д. Структурные превращения при закалке и отпуске конструкционных сталей // Тр. ин-та металлофизики и металлургии. Свердловск: УФАН СССР, 1945. Вып. 3. С. 3–68.
56. Никулина А.А., Смирнов А.И., Батаев И.А., Батаев А.А., Попелюх А.И. Особенности роста пластинчатого перлита в зоне сварки разнородных сталей // ФММ. 2016. Т. 117. № 1. С. 58–64.
57. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Заваров А.С. Влияние отпуска на структуру и свойства патентированной стали // ФММ. 1980. Т. 49. № 1. С. 138–144.
58. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Макаров А.В., Егорова Л.Ю., Яковлева И.Л. Влияние твердорастворного упрочнения феррита и сфероидизации цементита на износостойкость эвтектоидной углеродистой стали со структурой тонкопластинчатого перлита // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 94–103.
59. Макаров А.В., Коган Л.Х., Счастливцев В.М., Горкунов Э.С., Табатчикова Т.И., Колобылин Ю.М., Яковлева И.Л. Возможности контроля твердости и износостойкости эвтектоидной углеродистой стали со структурой тонкопластинчатого перлита магнитным и электромагнитным методами // Дефектоскопия. 2000. № 8. С. 3–17.
60. Счастливцев В.М., Садовский В.Д., Морозов О.П., Яковлева И.Л. О существовании низкотемпературного перлита в заэвтектоидных сталях // ФММ. 1981. Т. 51. № 5. С. 991–1001.
61. Морозов О.П. О кинетических и структурных закономерностях превращения аустенита сталей // ФММ. 1984. Т. 57. № 1. С. 142–150.
62. Морозов О.П., Счастливцев В.М. Низкотемпературный перлит в высокоуглеродистых нелегированных сталях // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 910–919.
63. Flüge J., Heller W., Schweitzer R. Gefüge und mechanische Eigenschaften von Schienenstählen // Stahl und Eisen. 1979. Bd. 99. № 16. S. 841–845.
64. Knowles G., Kelly P.M. Elasticmodulus hardening // Effect of second-phase particles on the mechanical properties of steel. London: Iron and Steel Institute, 1972. P. 9–15.
65. Honeycombe R.W.K., Pickering F.B. Ferrite and Bainite in Alloy Steels // Metal. Trans. 1972. V. 3. № 5. P. 1099–1112.
66. Batte A.D., Honeycombe R.W.K. Precipitation of Vanadium Carbide in Ferrite // J. Iron and Steel Inst. 1973. V. 211. № 4. P. 284–289.
67. Батаев И.А., Степанова Н.В., Батаев А.А., Никулина А.А., Разумаков А.А. Особенности выделения наноразмерных частиц ϵ -фазы меди в ферритных промежутках пластинчатого перлита // ФММ. 2016. Т. 117. № 9. С. 932–937.
68. Батаев А.А., Степанова Н.В., Батаев И.А., Канг Й., Разумаков А.А. Особенности выделения фазы ϵ -Cu в чугунах, легированных медью и алюминием // Металловедение и термич. обработка металлов. 2018. № 3. С. 18–25.
69. Stepanova N.V., Bataev I.A., Kang Y., Lazurenko D.V., Bataev A.A., Razumakov A.A., Jorge Junior A.M. Composites of copper and cast iron fabricated via the liquid: In the vicinity of the limits of strength in a non-deformed condition // Materials Characterization. 2017. V. 130. P. 260–269.
70. Батаев И.А., Степанова Н.В., Батаев А.А., Разумаков А.А. Особенности упрочнения феррита и перлита в сталях и чугунах, легированных медью // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 6. С. 86–90.
71. Медь в черных металлах / Под ред. И. Ле Мэя, Л. М.—Д. Шетки: Пер. с англ. Под ред. О.А. Банных. Москва: Металлургия, 1988. 311 с. (*Le May I. and Schetky L. Mc D. Copper in Iron and Steel. New York: Wiley Interscience, 1982.*)
72. Fourlaris G., Baker A.J., Papadimitriou G.D. Microscopic characterization of interphase precipitation of ϵ -Cu in hypereutectoid Fe–Cu–C alloys // Acta Metal. et Mater. 1995. V. 43. № 7. P. 2589–2604.
73. Chairuangsi T., Edmonds D.V. Precipitation of copper in abnormal ferrite and pearlite in hyper–eutectoid steels // Acta Mater. 2000. V. 48. № 15. P. 3931–3949.
74. Salje G., Feller-Knipmeier M. The diffusion and solubility of copper in iron // J. Appl Phys. 1977. V. 48. P. 1833.
75. Горностырев Ю.Н., Карькин И.Н., Карькина Л.Е. Взаимодействие дислокаций с наноразмерными выделениями метастабильной фазы и дисперсионное упрочнение сплава Fe–Cu // ФТТ. 2011. Т. 53. № 7. С. 1317–1324.
76. Сильман Г.И., Камынин В.В., Гончаров В.В. Влияние меди на структуру и свойства высокопрочного чугуна с шаровидным графитом // Заготовительные производства в машиностроении. 2010. № 6. С. 43–48.
77. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.
78. Гряднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Немошкаленко В.В., Прокопенко В.Г., Разумов О.Н. Влияние легирующих элементов на распад цементита при пластической деформации стали // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 857–860.
79. Гряднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М., Полушкин Ю.А. Перераспределение углерода и легирующих элементов при пластической деформации и последующем нагреве стали // ФММ. 1980. Т. 50. № 3. С. 582–587.

80. Wilson D.V. Texture and Structure of Relation of Changes in the Cementite Strains in Steel // *Nature*. 1951. V. 167. № 4257. P. 899–900.
81. Батаев А.А., Тушинский Л.И., Батаев В.А., Зуев Л.Б. Особенности пластической деформации сталей со структурой пластинчатого перлита // *Изв. вузов. Физика*. 1996. № 7. С. 3–10.
82. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
83. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
84. Pröger M. Die Deformations- und Bruchmechanismen des lamellaren Perlits: Diss. – Stuttgart, 1964. 101 S.
85. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия, 1982. 584 с.
86. Терещенко Н.А., Яковлева И.Л., Чукин М.В., Ефимова Ю.И. Развитие ротационной моды пластической деформации при волочении перлитных сталей различных систем легирования // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 3. С. 289–299.
87. Счастливцев В.М., Терещенко Н.А., Яковлева И.Л., Чукин М.В. Формирование аксиальной текстуры при волочении стали с пластинчатой структурой // *ДАН*. 2014. Т. 459. № 5. С. 574–577.
88. Bowden H.G., Kelly P.M. Deformation twinning in shock-loaded pearlite // *Acta Met.* 1967. V. 15. № 1. P. 105–111.
89. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Чукин М.В. Формирование кристаллографически-ориентированной колонии продуктов эвтектоидного распада в процессе пластической деформации стали волочением // *ДАН*. 2012. Т. 447. № 4. С. 387–390.
90. Терещенко Н.А., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А., Чукин М.В., Копцева Н.В. Структурные уровни деформации перлита в углеродистой стали эвтектоидного состава // *ФММ*. 2013. Т. 114. № 5. С. 468–479.
91. Макаров А.В., Саврай Р.А., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Егорова Л.Ю. Механические свойства и особенности разрушения при статическом растяжении высокоуглеродистой стали с перлитными структурами различного типа // *ФММ*. 2007. Т. 104. № 5. С. 542–555.
92. Takahashi T., Nagumo M. Flow stress and work hardening of pearlite steel // *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1970. V. 11. № 2. P. 113–119.
93. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
94. Макаров А.В., Саврай Р.А., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Егорова Л.Ю. Структурные особенности поведения высокоуглеродистой перлитной стали при циклическом нагружении // *ФММ*. 2011. Т. 111. № 1. С. 97–111.
95. Макаров А.В., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Осинцева А.Л., Егорова Л.Ю. Влияние кремния на износостойкость при трении и абразивном воздействии высокоуглеродистой стали со структурами изотермического распада аустенита // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 6. С. 1–7.
96. Макаров А.В., Егорова Л.Ю., Табатчикова Т.И., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Осинцева А.Л. Влияние легирования хромом на структуру и абразивную износостойкость высокоуглеродистых сталей после изотермического превращения аустенита // *Деформация и разрушение материалов*. 2013. № 11. С. 31–38.
97. Егорова Л.Ю. Влияние структурного состояния перлита на физико-механические и коррозионные свойства высокоуглеродистых сталей. Автореф. дисс.к.т.н. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2014. 23 с.
98. Макаров А.В., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Хлебникова Ю.В., Егорова Л.Ю. Износостойкость заэвтектоидных углеродистых сталей со структурой изотермического распада аустенита // *ФММ*. 2004. Т. 97. № 5. С. 94–105.

FINE STRUCTURE OF LAMELLAR PEARLITE IN IRON–CARBON ALLOYS (REVIEW)

A. A. Bataev¹, I. A. Bataev^{1,*}, K. I. Emurlaev¹, and E. D. Golovin¹

¹*Novosibirsk State Technical University (NSTU), Novosibirsk, 630073 Russia*

**e-mail: i.bataev@corp.nstu.ru*

This paper presents a review of studies on pearlite, the most important structural constituent of carbon and low-alloy steels. It mainly focuses on the fine structure of pearlite revealed by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Additionally, the paper highlights the key areas for future exploration to better understand the pearlite transformation in steels and the response of ferrite-cementite mixtures to different external loading conditions.

Keywords: iron-carbon alloys, pearlite, structure, defects, plastic deformation

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 669.295:539.25

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА ПРИ ИМИТАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

© 2024 г. О. Б. Перевалова^{a, *}, А. В. Панин^{a, b}, М. С. Казаченок^a, С. А. Мартынов^a

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический пр., 2/4, Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский политехнический университет, Ленина пр., 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: perevalova52@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии исследованы микроструктура и фазовый состав образцов сплава Ti–6Al–4V, полученных методами проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии (ЭЛАТ) и селективного лазерного сплавления (СЛС), после воздействия электронным лучом, имитирующим электронно-лучевую сварку. Установлено, что в зоне воздействия электронного луча в СЛС-образцах в отличие от ЭЛАТ-образцов происходит увеличение поперечных размеров анизотропных первичных β -зерен и пластин α/α' -фазы, а также образование субмикроструктурных зерен α -фазы и нанокристаллической α' -фазы внутри пластин α/α' -фазы. Разный характер изменения микроструктуры и, соответственно, микротвердости в зоне сварного шва и зоне термического влияния по сравнению с основным металлом обусловлен разной скоростью охлаждения ванны расплава в зонах шва ЭЛАТ- и СЛС-образцов. В СЛС-образце скорость охлаждения ванны расплава меньше, чем в ЭЛАТ образце. Это обусловлено тем, что из-за более мелкодисперсной игольчатой α' -мартенситной структуры теплопроводность в основном металле СЛС-образца меньше, чем в основном металле ЭЛАТ-образца.

Ключевые слова: титановый сплав, проволочная электронно-лучевая аддитивная технология, селективное лазерное сплавление, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав, микроструктура, микрореформация решетки α -фазы, остаточные упругие макронапряжения, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323024070105, EDN: JRFJLZ

ВВЕДЕНИЕ

Легкость, высокая прочность в интервале температур от криогенных (-250°C) до умеренно высоких ($300\text{--}600^{\circ}\text{C}$) и отличная коррозионная стойкость обеспечивают титановым сплавам хорошие перспективы применения в качестве конструкционных материалов во многих областях, в частности, в авиации и отраслях транспортного машиностроения [1]. Одним из широко применяемых в авиастроении (более 50% изделий) сплавов является титановый сплав Ti–6Al–4V [2, 3].

Для сварки прокатанных титановых сплавов, как правило, применяется электронно-лучевая

сварка (ЭЛС) [4–6]. В сварном соединении выделяют три зоны: зону шва сварного (СШ), зону термического влияния (ЗТВ) и зону основного металла (ОМ). В зоне СШ по сравнению с зоной ОМ изменяется фазовый состав, например, в сплаве Ti–6Al–4V образуется структура α' -мартенсита [5, 6] и алюминиды титана $\gamma\text{-TiAl}$ и Ti_3Al . Микротвердость зоны СШ становится больше микротвердости зоны ОМ [5, 6]. В зоне СШ сплава Ti–6Al–4V также возникают упругие макронапряжения растяжения [4]. С удалением от зоны СШ в ЗТВ объемная доля α' -мартенсита уменьшается, и упругие макронапряжения

растяжения заменяются на макронапряжения сжатия [4].

Для сварки изделий из сплава Ti–6Al–4V, полученных аддитивными технологиями, также применяется ЭЛС. При ЭЛС-микроструктура в зоне СШ определяется микроструктурой зоны ОМ [7]. Среди аддитивных технологий электронно-лучевая проволоочная аддитивная технология (ЭЛАТ) является наиболее перспективной в связи с ее экономичностью [8]. Однако предел прочности ЭЛАТ-образцов не превышает 850 МПа. При использовании ЭЛС ширина зоны СШ в ЭЛАТ-образцах больше, чем в исходной ковальной проволоке этого же сплава [9]. Это обусловлено спецификой микроструктуры ЭЛАТ-образцов по сравнению с микроструктурой исходной ковальной проволоки. Микроструктура последней представлена первичными β -зернами, внутри которых имеются пластины α -фазы с зернограничными прослойками β -фазы.

В ЭЛАТ-образцах сплав Ti–6Al–4V имеет пластинчатую структуру как α -, так и α' -фаз [10]. По границам пластин α/α' -фазы располагаются прослойки либо β -фазы, либо двух фаз ($\beta+\alpha''$), либо α'' -фазы [10] в зависимости от локальной концентрации ванадия в этих фазах [11]. Поперечные размеры пластинчатых зерен α/α' -фазы составляют около 1 мкм. При ЭЛС ЭЛАТ-образцов сплава Ti–6Al–4V микроструктура в зоне СШ подобна микроструктуре в зоне ОМ [12]. Отличие в микроструктуре зон СШ и ОМ состоит в том, что поперечные размеры анизотропных первичных β -зерен и пластин α/α' -фазы в зоне СШ меньше, чем в зоне ОМ.

Технология селективного лазерного сплавления (СЛС) позволяет увеличить механические характеристики сплава Ti–6Al–4V. Предел прочности СЛС-образцов этого сплава превышает 1200 МПа [8, 13]. Увеличение предела прочности обусловлено тем, что при СЛС образуются пластины α' -фазы с поперечным размером около 0.1 мкм. При отжиге в СЛС-образцах сплава происходит образование зернограничных прослоек β -фазы по границам пластин α -фазы вследствие фазового превращения $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ [14]. Однако механические характеристики СЛС-образцов остаются высокими из-за того, что средние размеры пластин α/α' -фазы при отжиге не изменяются. В отличие от ЭЛАТ-образцов сплава Ti–6Al–4V влияние ЭЛС на микроструктуру и микротвердость изделий, полученных технологией СЛС, мало изучено. В связи с этим задача исследования микроструктуры, упругих макронапряжений и микротвердости в сварных соединениях образцов сплава Ti–6Al–4V, напечатанных с использованием СЛС-технологий, является актуальной, особенно в сравнении со

сварными соединениями ЭЛАТ-образцов этого же сплава. На первом этапе задачей настоящей работы является исследование воздействия электронного луча, имитирующего ЭЛС, на микроструктуру и микротвердость образцов сплава Ti–6Al–4V, полученных ЭЛАТ- и СЛС-технологиями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3D-печать сплава Ti–6Al–4V осуществляли с использованием ЭЛАТ и технологии СЛС. ЭЛАТ-образцы сплава Ti–6Al–4V в форме параллелепипеда с размерами 25 мм $\times$ 25 мм $\times$ 70 мм были изготовлены на установке для проволоочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Процесс 3D-печати ЭЛАТ заготовок заключался в плавлении проволоки Ti–6Al–4V диаметром 1.6 мм в вакууме 1.3×10^{-3} Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ. Ток пучка варьировали в диапазоне 17–24 мА. Расстояние между электронной пушкой и титановой опорной плитой составляло 630 мм. Подачу проволоки осуществляли со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки. Стратегия печати выполнялась по траектории меандра с зеркальным наплавлением слоев. Расстояние между соседними треками в пределах одного слоя составляло ~ 2 мм. После наплавки каждого слоя опорная плита опускалась на 1.5 мм. После окончания процесса 3D-печати из заготовок Ti–6Al–4V методом электроискровой резки были вырезаны образцы с размерами 10 мм $\times$ 10 мм $\times$ 70 мм.

СЛС-образцы Ti–6Al–4V с размерами 10 мм $\times$ 10 мм $\times$ 100 мм были изготовлены на установке EOSINT M280 (EOS Electro Optical Systems, Мюнхен, Германия) путем послойного плавления порошка Ti–6Al–4V (AP&C, Канада) со средним размером 30 мкм. Селективное лазерное сплавление проводили Yb-волоконным лазером с мощностью излучения 200 Вт в атмосфере аргона (для предотвращения окисления порошка). В качестве подложки использовали титановую пластину толщиной 10 мм. После изготовления СЛС-образцы Ti–6Al–4V подвергали отжигу в вакууме при температуре 600°C в течение 2 ч.

Имитацию ЭЛС в режиме проплавления проводили путем однократного перемещения электронного луча в направлении, перпендикулярном направлению построения ЭЛАТ- и СЛС-образцов. Параметры электронного луча в процессе имитации электронно-лучевой сварки были следующие: сила тока пучка — 60 мА, ускоряющее напряжение — 40 кВ, скорость сварки —

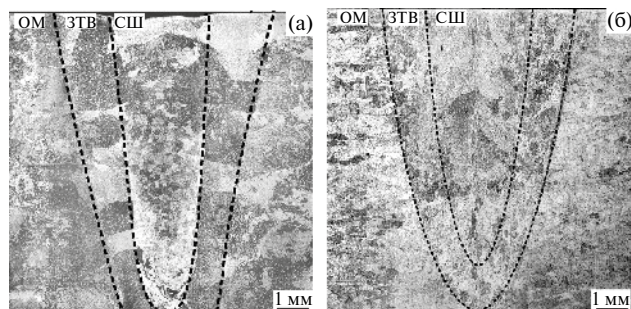


Рис. 1. Оптические изображения структуры имитированных сварных швов в поперечных сечениях образцов, полученных с использованием ЭЛАТ (а) и технологии СЛС (б).

15 мм/с, частота колебаний луча — 1000 Гц, диаметр пятна нагрева — 3 мм, развертка луча в виде спирали.

Упругие остаточные макронапряжения $\sigma_{||}$, параметры кристаллической решетки α/α' -фазы и ее упругую микродеформацию ϵ , а также объемную долю фаз в зонах СШ и ОМ определяли методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Дифрактограммы получали методом симметричной съемки [15] с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Съемку проводили на поперечных сечениях образцов в сварных швах, структура которых представлена на рис. 1.

При оценке остаточных макронапряжений $\sigma_{||}$ и упругой микродеформации ϵ кристаллической решетки α -фазы в качестве эталона принимали образец прокатанного сплава Ti–6Al–4V, отожженного при температуре 600°C в течение 6 часов. Объемную долю β -фазы и оксида TiO_2 оценивали как отношение интегральной интенсивности пиков этих фаз к интегральной интенсивности пиков всех фаз.

Микроструктуру имитированных сварных швов в 3D-напечатанных образцах сплава Ti–6Al–4V изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и электронного микроскопа JEM 2100 в вершине шва. Для металлографических исследований шлифованную и полированную поверхность титановых образ-

цов подвергали предварительному травлению в реагенте Кролла (2% HF, 2% HNO_3 , и 96% H_2O).

Приготовление фольг для исследования микроструктуры методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли ионным утонением на установке Joel Ion Slicer EM-09100 1S. Для идентификации фаз применяли темнопольную методику.

Микротвердость по Виккерсу измеряли с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.4905Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На оптических изображениях микроструктуры имитированных сварных швов можно выделить три зоны: зону СШ, ЗТВ и зону ОМ (см. рис. 1). Ширина зон СШ и ЗТВ в ЭЛАТ и СЛС образцах практически одинакова и составляет 2 мм и 1.4 мм соответственно.

На рис. 2а–в представлены оптические изображения микроструктуры зон СШ, ЗТВ и зоны ОМ в ЭЛАТ образце. В зоне СШ первичные β -зерна имеют изотропную форму и размер ≈ 0.2 мм, в зонах ЗТВ и ОМ — анизотропную форму и поперечный размер зерна ≈ 0.9 мм. Светлая полоса на рис. 2а между зонами СШ и ЗТВ представляет собой зону сплавления.

В СЛС-образце в зонах СШ, ЗТВ и ОМ первичные β -зерна имеют анизотропную форму и поперечный размер ≈ 1 мм в зоне СШ и ≈ 0.3 мм в зонах ЗТВ и ОМ (рис. 3а–в).

Таким образом, в зоне СШ ЭЛАТ-образца происходит уменьшение, тогда как в СЛС-образце — увеличение поперечных размеров первичных β -зерен анизотропной формы по сравнению с зоной ОМ.

Первичные β -зерна имеют внутреннюю пластинчатую (игльчатую) структуру во всех зонах имитированного сварного шва как в ЭЛАТ-образце (рис. 2), так и в СЛС-образце (рис. 3).

Металлографически выявляемая пластинчатая структура в титановых сплавах может быть как двухфазной ($\alpha+\beta$) [10, 11], так и однофазной α' -мартенситной [13].

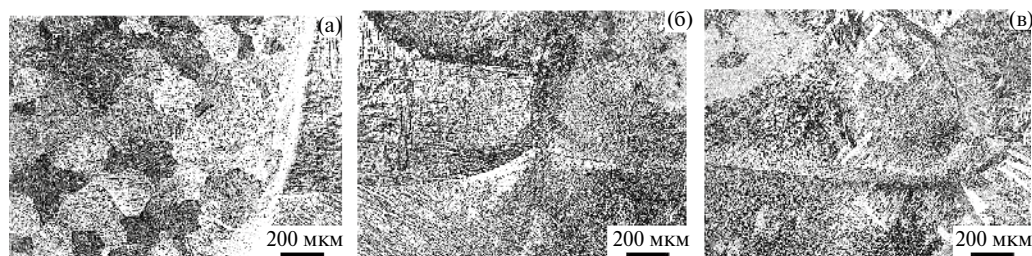


Рис. 2. Оптические изображения микроструктуры первичных β -зерен в зонах СШ (а), ЗТВ (б) и ОМ (в) в образце сплава Ti–6Al–4V, полученного с использованием ЭЛАТ.

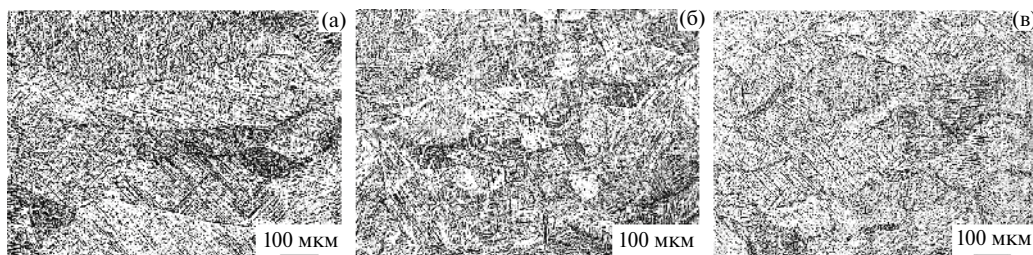


Рис. 3. Оптические изображения микроструктуры первичных β -зерен в зонах СШ (а), ЗТВ (б) и ОМ (в) в образце сплава Ti-6Al-4V, полученного с использованием технологии СЛС.

Известно [16–18], что размер первичных β -зерен в титановых сплавах определяется скоростью охлаждения: чем больше скорость охлаждения, тем меньше размер первичных β -зерен. Таким образом, скорость охлаждения ванны расплава в имитированном сварном шве ЭЛАТ-образца больше, а в шве СЛС-образца — меньше скорости охлаждения исходного образца в процессе 3D-печати (зона ОМ). При этом скорость охлаждения ванны расплава в шве СЛС-образца меньше, чем в шве ЭЛАТ-образца.

Для субмикроструктурного титана в [19] показано, что чем меньше размер зерен, тем меньше теплопроводность. В СЛС-образце в зоне ОМ размеры первичных β -зерен и α/α' -пластин вдвое меньше, чем в зоне ОМ в ЭЛАТ-образце.

Это приводит к тому, что теплопроводность в зоне ОМ в СЛС-образце меньше, чем в ЭЛАТ-образце и, соответственно, скорость охлаждения ванны расплава в СЛС-образце меньше, чем в ЭЛАТ образце.

Дифрактограмма зоны имитированного СШ ЭЛАТ-образца отличается от дифрактограммы зоны ОМ усилением пика 100 α , ослаблением пиков 102 α и 201 α и исчезновением пика 110 α .

Это свидетельствует о появлении текстуры в α/α' -фазе в зоне СШ, отличной от текстуры в зоне ОМ. Оценки показали, что в зоне СШ объемная доля β -фазы уменьшилась вдвое и составила 2% (табл. 1).

На дифрактограмме зоны СШ появились слабые пики оксида TiO₂ (брукита), объемная доля которого не превышает 3% (табл. 1).

Дифрактограмма зоны СШ СЛС-образца практически не отличается от дифрактограммы зоны ОМ по интенсивности пиков α -фазы. Это означает, что в зоне СШ наследуется текстура зеренной структуры зоны ОМ.

Объемная доля β -фазы в зонах СШ и ОМ СЛС-образца составляет 5–6%. Поэтому пластинчатая структура во всех зонах имитированного сварного соединения на оптических изображениях на рис. 3 представляет собой пластины α/α' -фазы с прослойками β -фазы по их границам.

Оценка остаточных упругих макронапряжений σ_{ij} в зонах ОМ и СШ ЭЛАТ- и СЛС-образцов показала, что в зоне СШ ЭЛАТ-образца сжимающие упругие макронапряжения меньше, чем в зоне ОМ (табл. 1), тогда как в зоне СШ СЛС-образца они практически не изменяются по сравнению с зоной ОМ.

В зоне СШ из-за усадки металла при переходе его из жидкого состояния в твердое всегда возникают упругие макронапряжения растяжения. Возникновение в зонах как СШ, так и ОМ имитированных сварных соединений в ЭЛАТ- и СЛС-образцах упругих сжимающих макронапряжений свидетельствует о том, что знак и уровень макронапряжений в сварном соединении определяется не только усадочными термическими напряжениями. Можно полагать, что уменьшение макронапряжений сжатия в зоне СШ ЭЛАТ-образца произошло из-за увеличения объемной доли α' -мартенсита, что обусловлено высокой скоростью охлаждения в процессе воздействия электронным пучком.

Увеличение объемной доли α' -мартенсита в зоне СШ ЭЛАТ-образца сопровождается уменьшением объемной доли β -фазы (см. табл. 1). Аналогичное соотношение между объемными долями α' - и β -фаз наблюдалось в [14]. Как отмечалось выше, в зоне СШ СЛС-образца объемная доля β -фазы увеличивается по сравнению с зоной ОМ. Это является косвенным признаком того, что в зоне СШ объемная доля α' -мартенсита уменьшается.

Упругая микродеформация ϵ кристаллической решетки α -фазы в зоне СШ ЭЛАТ-образца больше, чем в зоне ОМ (см. табл. 1). Увеличение ϵ может быть обусловлено несколькими факторами: увеличением плотности дислокаций [15] из-за высокой скорости охлаждения зоны СШ и увеличением объемной доли α' -фазы [20]. Поскольку параметры решеток α - и α' -фаз в сплаве Ti-6Al-4V имеют близкие значения, то увеличение объемной доли α' -фазы приводит к уширению рентгеновских пиков α -фазы и, соответственно, к увеличению ϵ .

Таблица 1. Микротвердость H_μ , параметры кристаллической решетки α -фазы a и c и их отношение c/a , микродеформация ϵ кристаллической решетки α -фазы, упругие остаточные макронапряжения $\sigma_{//}$, объемная доля δ остаточной β -фазы и оксида титана TiO_2 (брукита) в зонах ОМ и СШ имитированных сварных соединений образцов, полученных с использованием ЭЛАТ и технологии СЛС 3D-печати

Вид 3D-печати	Зона	H_μ , ГПа	Параметры решетки, нм		c/a	ϵ	$\sigma_{//}$, ГПа	$\delta, \%$	
			a	c				β	TiO_2
ЭЛАТ	ОМ	4.5	0.2922	0.4685	1.603	0.0003	−0.8	4	—
	СШ	5.1	0.2919	0.4666	1.598	0.0025	−0.2	2	3
СЛС	ОМ	5.9	0.2924	0.4665	1.595	0.00006	−0.2	5	—
	СШ	5.9	0.2925	0.4666	1.595	−0.0008	−0.3	6	—

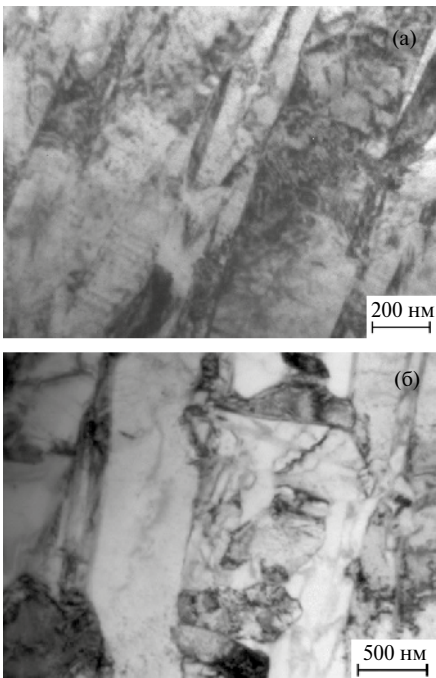


Рис. 4. Светлопольные электронно-микроскопические изображения микроструктуры в зонах ОМ (а) и СШ (б) в СЛС-образце.

Уменьшение параметров решетки α -фазы в зоне СШ по сравнению с зоной ОМ в ЭЛАТ-образце (табл. 1) свидетельствует о том, что концентрация ванадия в α -фазе в зоне СШ больше, чем в зоне ОМ. Известно [21], что легирование ванадием титана приводит к уменьшению параметров решетки α -фазы. Поскольку растворимость ванадия в α' -фазе больше, чем в α -фазе, то увеличение концентрации ванадия в твердом растворе может служить признаком того, что в зоне СШ ЭЛАТ-образца объемная доля α' -фазы больше, чем в зоне ОМ. Уменьшение параметра решетки c в зоне СШ может быть также обусловлено уменьшением концентрации кислорода в твердом растворе. Следует отметить, что уменьшение параметра решетки c и отношения c/a сопровождается образованием оксида TiO_2 .

Ранее проведенное методом ПЭМ исследование [12] микроструктуры зоны СШ сварного соединения ЭЛАТ-образца также выявило уменьшение поперечных размеров пластинчатых зерен α/α' -фаз по сравнению с их размерами в зоне ОМ и нанокристаллические частицы α'' -фазы в этих зернах. Экстинкционные контуры вблизи этих частиц свидетельствуют о наличии упругих полей напряжений в α -фазе [12]. Возникновение α'' -фазы внутри пластинчатых зерен в зоне СШ возможно вследствие распада α' -мартенсита [22].

В ЭЛАТ-образце уменьшение размеров первичных β -зерен в зоне СШ по сравнению с зоной ОМ сопровождается уменьшением поперечных размеров α/α' -пластин [12].

В СЛС-образце средние значения поперечных размеров α/α' -пластин в зоне СШ более чем вдвое больше, чем в зоне ОМ, и составляют 370 нм и 120 нм, соответственно (рис. 4а, б). Таким образом, увеличение размеров первичных β -зерен сопровождается увеличением поперечных размеров α/α' -пластин. Особенностью микроструктуры в зоне СШ является то, что в α/α' -пластинах наблюдаются α -зерна изотропной формы размером 90 нм (рис. 4б) и малоугловые границы с нанокристаллической α'' -фазой (рис. 5). Концентрация ванадия в малоугловых границах составляет более 8 вес.%. Можно предположить, что образование α'' -фазы на малоугловых границах внутри α' -пластин происходит при распаде α' -фазы вследствие фазового превращения $\alpha' \rightarrow \alpha$. Из-за того, что растворимость ванадия в α -фазе меньше, чем в α' -фазе, при росте зародыша α -фазы происходит увеличение концентрации ванадия на тех малоугловых границах, что встречаются на пути фронта фазового превращения $\alpha' \rightarrow \alpha$. Поскольку для образования α'' -фазы достаточной является локальная концентрация ванадия до 6–8 вес.% [11], то на малоугловых границах образуется α'' -фаза. Подобный процесс увеличения концентрации одного из элементов на границах антифазных доменов

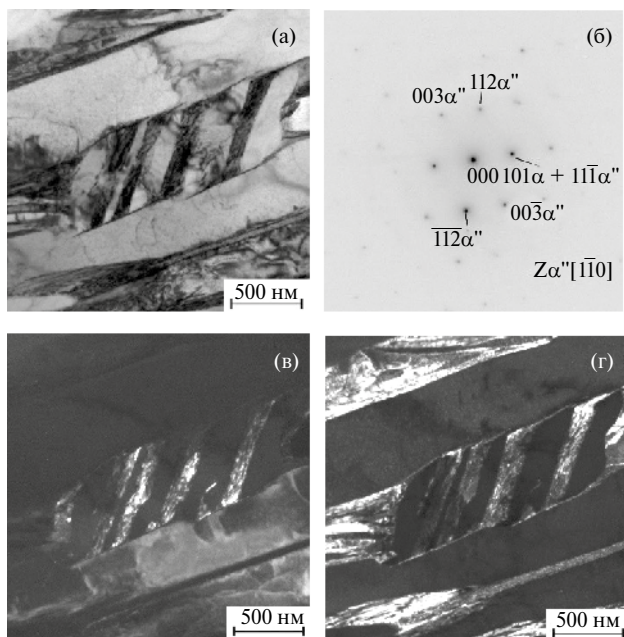


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры СЛС-образца в зоне СШ: а — светлое поле, б — микродифракция, в — темное поле в рефлексе 003 оси зоны $[110]$ α' , г — темное поле в совпадающих рефлексах 111 оси зоны $[110]$ α' и 101 α .

или на границах зерен происходит в бинарных упорядочивающихся сплавах нестехиометрического состава при фазовом превращении порядок-беспорядок [23, 24].

Микродеформация ϵ решетки α -фазы в зоне ОМ СЛС-образца составляет 0.00006 (табл. 1). Полуширина РСА-пигов в зоне СШ меньше, чем в эталоне. Это означает, что упругая микродеформация ϵ решетки α -фазы в зоне СШ имеет отрицательный знак (табл. 1). Уменьшение микродеформации ϵ в зоне СШ по сравнению с зоной ОМ составляет $\Delta\epsilon = 0.00086$. Оценка плотности дислокаций методом ПЭМ показала, что как в зоне СШ, так и в зоне ОМ плотность дислокаций одинакова и составляет $0.8 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Можно полагать, что уменьшение микродеформации ϵ α -фазы в зоне СШ СЛС-образца обусловлено уменьшением объемной доли α' -фазы. Параметры кристаллической решетки α -фазы a и c и их отношение c/a в зонах СШ и ОМ практически одинаковы (табл. 1). Это означает, что концентрация элементов в твердом растворе в зонах СШ и ОМ СЛС-образца не различается, а уменьшение ϵ в зоне СШ обусловлено другими факторами. Следует отметить, что в зоне шва не образуется TiO_2 . Из сравнения данных (табл. 1) можно сделать вывод, что образование TiO_2 в СШ ЭЛАТ образца обусловлено содержанием кислорода в твердом растворе до сварки.

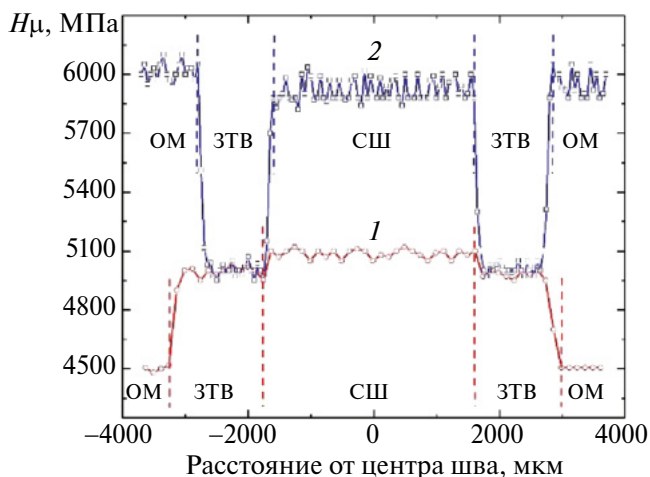


Рис. 6. Распределения микротвердости в поперечных сечениях образцов сплава Ti–6Al–4V, полученных с использованием ЭЛАТ (1) и СЛС (2).

Об этом свидетельствует то, что c/a в зоне ОМ в ЭЛАТ-образце больше, чем в СЛС-образце.

На рис. 6 представлены распределения микротвердости в поперечном сечении ЭЛАТ- и СЛС-образцов. В ЭЛАТ-образце (рис. 6, кривая 1) микротвердость в зонах ЗТВ и СШ больше, чем в зоне ОМ. В СЛС-образце микротвердость в зонах СШ и ОМ одинакова (рис. 6, кривая 2). Увеличение микротвердости в зоне СШ ЭЛАТ-образца обусловлено увеличением объемной доли α' -фазы, уменьшением поперечных размеров α/α' -пластин, увеличением внутренних микронапряжений и образованием нанокристаллической α'' -фазы внутри α/α' -пластин. Одинаковые значения микротвердости в зонах СШ и ОМ в СЛС-образце обусловлены тем, что в микроструктуре зоны СШ происходят изменения, влияющие разнонаправленно на микротвердость. Увеличение поперечных размеров α/α' -пластин и уменьшение внутренних микронапряжений, обусловленных уменьшением ϵ , приводит к уменьшению микротвердости, тогда как образование изотропных зерен α -фазы размером не более 100 нм и нанокристаллической α'' -фазы — к увеличению микротвердости.

ВЫВОДЫ

1. При воздействии электронного пучка, имитирующего сварку, в зоне СШ СЛС-образца происходит увеличение, тогда как в зоне СШ в ЭЛАТ-образце — уменьшение поперечных размеров анизотропных первичных β -зерен и α/α' -пластин по сравнению с зоной ОМ.
2. Изменения в микроструктуре зоны СШ в СЛС-образце имеют как разупрочняющий, так и упрочняющий эффект. Это приводит к тому,

что микротвердость в зоне СШ не изменяется по сравнению с микротвердостью в зоне ОМ.

3. Изменения в микроструктуре зоны СШ в ЭЛАТ-образце имеют упрочняющий эффект.

4. Электронный пучок, имитирующий электронно-лучевую сварку, и электронно-лучевая сварка приводят к одинаковому воздействию на микроструктуру металла шва в ЭЛАТ-образце сплава Ti–6Al–4V.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ИФПМ СО РАН и ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974. 368с.
2. Akula S.P., Ojha M., Rao K.L., Gupta A.K. A review on superplastic forming of Ti-6Al-4V and other titanium alloys // Mater. Today Comm. 2023. V. 34. P. 105343.
3. Zhang T., Liu Ch.-T. Design of titanium alloys by additive manufacturing: A critical review // Adv. Powder Mater. 2022. V. 1. P. 100014.
4. Rae W., Lomas Z., Jackson M., Rahimi S. Measurements of residual stress and microstructural evolution in electron beam welded Ti-6Al-4V using multiple techniques // Mater. Characterization. 2017. V. 132. P. 10–19.
5. Wang S., Wu X. Investigation on the microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy joints with electron beam welding // Mater. Design. 2012. V. 36. P. 663–670.
6. Tsai C.J., Wang L.M. Improved mechanical properties of the Ti-6Al-4V alloy by electron beam welding process plus annealing treatments and its microstructural evolution // Mater. Design. 2014. V. 60. P. 587–598.
7. Xu M., Chen Y., Zhang T., Xie J., Wang S., Yin L. Microstructure evolution and mechanical properties of wrought/wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V joints by electron beam welding // Mater. Characterization. 2022. V. 190. P. 112090.
8. Panin A.V., Kazachenok M.S., Panin S.V., Berto F. Scale levels of quasi-static and dynamic fracture behavior of Ti-6Al-4V parts built by various additive manufacturing methods // Theoret. Appl. Fracture Mechan. 2020. V. 110. P. 102781.
9. Панин А.В., Казаченок М.С., Круковский К.В., Казанцева Л.А., Мартынов С.А. Сравнительный анализ микроструктуры сварных соединений образцов Ti-6Al-4V, полученных прокаткой и методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии // Физическая мезомех. 2023. Т. 26. № 4. С. 64–78.
10. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С. Влияние охлаждения подложки на микроструктуру и фазовый состав изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методами аддитивных технологий // Журнал технич. физики. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 410–418.
11. Panin A., Martynov S., Kazachenok M., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S., Perevalova O., Sklyarova E. Effects of water cooling on the microstructure of electron beam additive-manufactured Ti-6Al-4V // Metals. 2021. V. 11. P. 1742–1757.
12. Боянгин Е.Н., Перевалова О.Б., Панин А.В., Мартынов С.А. Влияние электронно-лучевой сварки на микроструктуру и микротвердость 3D-напечатанных изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. С. 152–158.
13. Kazantseva N., Krakhmalev P., Thuvander M., Yadroitsev I., Vinogradova N., Ezhov I. Martensitic transformations in Ti-6Al-4V (ELI) alloy manufactured by 3D printing // Mater. Characterization. 2018. V. 146. P. 101–112.
14. Xu W., Lui E.W., Pateras A., Qian M., Brandt M. In situ tailoring microstructure in additively manufactured Ti-6Al-4V for superior mechanical performance // Acta Mater. 2017. V. 125. P. 390–400.
15. Горелик С.С., Распоргуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.
16. Gao Yu-kui. Surface modification of TC4 titanium alloy by high current pulsed electron beam (HCPEB) with different pulsed energy densities // J. Alloys Compounds. 2013. V. 572. P. 180–185.
17. Zhang X.D., Zou J.X., Weber S., Hao S.Z., Dong C., Grosdidier T. Microstructure and property modifications in a near α -Ti alloy induced by pulsed electron beam surface treatment // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 295–304.
18. Broderick T.F., Jackson A.G., Jones H., Froes F.H. The effect of cooling conditions on the microstructure of rapidly solidified Ti-6Al-4V // Metal. Trans. A. 1985. V. 16A. P. 1951–1959.
19. Li Z., Zhao S., Wang B., Cui S., Chen R., Valiev R.Z., Meyers M.A. The effects of ultra-fine-grained structure and cryogenic temperature on adiabatic shear localization in titanium // Acta Mater. 2019. V. 181. P. 408–422.
20. Kazantseva N.V., Krakhmalev P.V., Yadroitsava I.A., Yadroitsev I.A. Laser additive 3D printing of titanium alloys: current status, problems, trends // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. № 1. P. 6–25.
21. Прядко Т.В. Особенности гидрирования сплавов системы Ti–V // Металлофизика. Новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 2. С. 243–255.
22. Davis R., Flower H.M., West D.R.F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 712–722.
23. Козлов Э.В., Попов Л.Е. Дислокации, антифазные границы и пластическая деформация упорядоченных сплавов // Изв. Вузов. Физика. 1967. № 10. С. 102–111.
24. Garcia-Gonzalez M., van Petegem S., Baluc N., Dupraz M., Honkimaki V., Lalire F., van Swygenhoven H. Influence of thermo-mechanical history on the kinetics in 18 carat Au alloys // Acta Mater. 2020. V. 191. P. 186–197.

ELECTRON BEAM IMPACT ON MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF Ti–6Al–4V TITANIUM ALLOY PRODUCED BY WIRE ELECTRON-BEAM ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY AND SELECTIVE LASER ALLOYING AT SIMULATION OF ELECTRONIC-BEAM WELDING

O. B. Perevalova^{1,*}, A. V. Panin^{1,2}, M. S. Kazachenok¹, and S. A. Martynov¹

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: perevalova52@mail.ru*

The microstructure and phase composition of Ti–6Al–4V alloy specimens produced by wire electron beam additive manufacturing (EBAM) technology and selective laser melting (SLM) method after exposure to an electron beam, simulating electron-beam welding, have been investigated by X-ray diffraction analysis, optical metallography, and transmission electron microscopy. In the electron beam exposure zone of SLM specimens, in contrast to EBAM specimens, it was observed that the transverse dimensions of anisotropic primary β grains and α/α' phase plates increased and inside α/α' phase plates, submicrocrystalline α phase grains and nanocrystalline α'' phase were formed. The different character of microstructure and, accordingly, microhardness changes in the weld zone and heat-affected zone in comparison with the base metal is caused by the different cooling rate of the melt bath in the weld zones of EBAM and SLM specimens. In the SLM specimen, the cooling rate of the melt bath is less than that observed in the EBAM specimen. This discrepancy can be attributed to the fact that due to the finer needle-like α' martensitic structure, the thermal conductivity in the base metal of the SLM sample is less than that in the base metal of the EBAM sample.

Keywords: titanium alloy, wire electron-beam additive manufacturing technology, selective laser melting, X-ray diffraction analysis, phase composition, microstructure, micro-deformation of α phase lattice, residual elastic macrostresses, microhardness

УДК 669.715

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ С ГИБРИДНОЙ МАТРИЦЕЙ Al/Cu, УПРОЧНЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2024 г. Эсад Кайя^{а, *}, Пелин Чагум Токат Биргин^б^аФакультет машиноведения, Эскишехирский университет Османгази, Эскишехир, 26480 Турция^бФакультет металлургии и металловедения, Университет Кютахья Думлупинар, Кютахья, 43020 Турция

*e-mail: esatkaya@ogu.edu.tr

Поступила в редакцию 14.09.2023 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Алюминий и его сплавы имеют широкий диапазон применения благодаря его низкой плотности, стоимости и высокой удельной прочности. Особенно перспективными являются композиты с матрицей Al–Cu с превосходными микроструктурными и механическими характеристиками. За счет образования интерметаллида, содержащего Cu, свойства сплавов на основе Al были значительно улучшены. В данном исследовании композиты с матрицей из чистого алюминия и Cu, упрочненные керамическими микрочастицами на основе карбида SiC и оксида ZrO₂, были изготовлены методами порошковой металлургии. Исходные смеси Al–Cu трех различных составов были подвергнуты жидкофазному спеканию в трубчатой печи при температурах 380°C и 580°C в течение 4 ч в инертной атмосфере. Согласно результатам, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, все образцы имеют однородную микроструктуру. Было обнаружено, что повышение температуры спекания увеличивает плотность композита. Добавление в композит преимущественно Cu и керамических упрочняющих частиц повысило твердость почти в 2 раза. За счет образования интерметаллидов были получены самые высокие значения твердости, например 173.73 HV, для образцов с большим содержанием Cu. В ходе испытаний на износ было обнаружено, что образцы, спеченные при высоких температурах, имеют лучшие трибологические характеристики. Так, увеличение содержания Cu улучшает фрикционное поведение образцов. Увеличение содержания Cu усиливает образование интерметаллидов в образцах с высоким содержанием Cu, спеченных при более высоких температурах, износостойкость возросла в 2–6 раз. По результатам проведенных испытаний были определены оптимальные химические составы и параметры изготовления.

Ключевые слова: порошковая металлургия (ПМ), интерметаллиды, композиты с матрицей из гибридных металлов

DOI: 10.31857/S0015323024070116, **EDN:** JRCFPC

ВВЕДЕНИЕ

Вторым, наиболее распространенным в земной коре элементом, является алюминий [1]. Поэтому сплавы Al нашли широкое применение для изготовления различных деталей машин с начала индустриальной эпохи и до настоящего времени [2]. Плотность Al и его сплавов варьируется от 2.5 г/см³ до 2.7 г/см³, при этом плотность стали (7.83 г/см³) в три раза выше. Благодаря приемлемой стоимости алюминиевые сплавы являются наиболее востребованными сплавами после стали [1]. Al и его сплавы имеют множество применений, в том числе при работе в тяжелых условиях, где требуется пластичность и способность выдерживать большие

нагрузки, например, внутренние детали автомобилей, поршни двигателей внутреннего сгорания и лопатки компрессоров газовых турбин [1]. Сплавы алюминия широко используются в промышленном секторе благодаря небольшому весу, высокой коррозионной стойкости и исключительным механическим свойствам [2, 3]. В качестве примера можно привести авиационную и автомобильную промышленность и морскую индустрию — во всех случаях приходится иметь дело с воздействием экстремальных факторов окружающей среды [1]. Использование сплавов алюминия позволяет повысить производительность и снизить расход топлива в системах с движущимися частями, в основном за счет сни-

жения их веса [2]. Хотя монолитные сплавы Al обладают приемлемыми механическими свойствами, они не отвечают требованиям к трибологическим характеристикам. Таким образом, простые монолитные сплавы Al нуждаются в улучшении свойств на растяжение, износостойкость, усталость и разрыв [4, 5]. Во многих случаях в промышленности возникает потребность в разработке новых материалов, обладающих одним или несколькими из перечисленных выше свойств [5]. Например, машиностроительные отрасли нуждаются в сплавах Al с более высокими или улучшенными характеристиками. С этой целью были разработаны композиты с алюминиевой матрицей (АМС) [5, 6]. Развивается промышленное изготовление материалов на основе АМС [7]. По литературным данным [5, 8, 9] исследователями были разработаны монолитные традиционные сплавы Al с различными оксидными и карбидными упрочняющими фазами. Однако предельное содержание твердой фазы отрицательно влияет на вязкую матрицу. К полезным свойствам АМС можно отнести повышенную жесткость, электропроводность, коррозионную стойкость, стойкость к тепловому удару, трибологические характеристики и пониженную плотность по сравнению с материалами из монолитного алюминия [5, 10, 11]. Во многих исследованиях использовали различные упрочняющие материалы, такие как оксиды [12], карбиды [13], графен [14], алюминиды [15], интерметаллиды [16] и различные элементы [17]. Исследования показали, что характеристики АМС улучшаются за счет образования алюминатных соединений при добавлении в химический состав сплава чистых элементов [18–21]. Дополнительные упрочняющие фазы улучшают трибологические характеристики полученных АМС. Исследования в основном направлены на повышение прочности, износостойкости, электропроводности и пластичности. К сожалению, в литературе недостаточно исследований и критических замечаний о том, как наиболее часто исследуемые упрочняющие оксиды и карбиды могут быть использованы вместе с интерметаллидами. Лишь в немногих исследованиях сочетают оксидную и карбидную керамику с алюминиевым сплавом. Видно, что не очень типично использовать такие фазы, как керамические частицы на основе оксидов или карбидов, и интерметаллиды, которые легко получать и внедрять в Al матрицу.

В рамках данного исследования в Al матрицу планируется добавлять в основном, чистый элемент Cu, ZrO_2 и SiC в различных количествах. Для получения требуемых химических соединений были использованы методы порошковой

металлургии. Химический состав получаемых образцов и параметры обработки оптимизировали с использованием микроструктурных исследований, механических и трибологических испытаний. В результате проведенных анализов были определены оптимальный химический состав и параметры получения композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных порошков использовали порошок Al (40 мкм, 99.9%, изготовитель Nanokar), порошок Cu (44 мкм, 99.9%, изготовитель Nanokar), SiC (5 мкм, изготовитель Siko UF10), и ZrO_2 (25 мкм 99.99%, изготовитель Metco). В данном исследовании применяли метод порошковой металлургии. Для матрицы Al/Cu были определены три различных состава, приведенные в табл. 1. Содержание упрочняющих добавок поддерживалось неизменным и составляло 2% по объему для SiC и 5% по объему для ZrO_2 . Смеси порошков помещали в полиэтиленовый контейнер для смешивания, содержащий шарики диаметром 10 мм, добавляли спирт и смесь гомогенизировали в мельнице тонкого помола, вращающейся со скоростью 100 об/мин. Образцы формовали в таблетки на гидравлическом осевом прессе (изготовитель Carver) путем приложения давления 8 МПа. Затем таблетки подвергали прессованию на холодном изостатическом прессе (MSE-CIP) при давлении 200 МПа. Полученные образцы помещали в глиноземных тиглях в трубчатую печь с атмосферой Ar. Использовали метод жидкофазного спекания. Спекание трех различных составов выполняли при двух различных температурах: 4 ч при 380°C и 4 ч при 580°C. Плотность спеченных композитов рассчитывали по методу Архимеда.

Температура плавления спекаемых компонентов Al, Cu, ZrO_2 и SiC составляет 660°C, 1085°C, 2730°C и 2715°C, соответственно. Были получены данные о морфологии поверхности, микроструктурные характеристики образцов, определены присутствие и местонахождение добавок (ZrO_2 , SiC и интерметаллидов на основе Cu) в Al матрице, а также общий химический состав и морфология фаз.

Для определения фаз композитных образцов применяли рентгеновский дифрактометр (Rigaku Miniflex), работающий при напряжении 30 кВ и токе 30 мА с использованием излучения Cu K α . Дифрактограммы получали сканированием образцов при углах 2 θ между 20° и 80°, с шагом 2 град/мин. Дифрактограммы идентифицировали с помощью программы Panalytical X'pert high score и программы индексирования.

Исследование микроструктуры выполняли на оптическом микроскопе Nikon Clemex, на скани-

Таблица 1. Химический состав образцов

Образец	Параметры спекания	Al, вес. %	Cu, вес. %	SiC, об. %	ZrO ₂ , об. %
1	380°C, 4 ч	баланс	10	2	5
2			20		
3			30		
4	580°C, 4 ч	баланс	10	2	5
5			20		
6			30		

рующем электронном микроскопе FEI NovaNano-SEM650 и на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре EDAX Trident, с разрешением от 0.8 нм при 15 кВ до 3.5 нм при 100 В.

Твердость образцов оценивали по методу Виккерса. Среднее значение твердости определяли по результатам трех вдавливаний с учетом стандартного отклонения. Измерения выполняли с помощью стандартного устройства Future Tech FM-800 при нагрузке 25 кГс и времени выдержки 10 секунд.

Трибологические характеристики также были проверены с помощью стандартных испытаний на износ. Были выполнены испытания износостойкости согласно стандарту ASTM G99 методом “шарик по диску” с помощью трибометра CSM. В качестве контртела использовался шарик из карбида вольфрама (WC-Co) диаметром 3 мм. Все испытания выполнялись на диске диаметром 6 мм. Нагрузка при испытании составляла 3 Н, скорость вращения 196 об/мин (линейная скорость 3 см/сек). Путь трения составлял 100 метров. Поперечное сечение образовавшейся после экспериментов изношенной поверхности определяли с помощью профилометра для измерения шероховатости Mitutoyo SJ-400. При измерении шероховатости изношенной поверхности использовался фильтр Гаусса. В ходе испытаний регистрировались мгновенные значения коэффициента трения. Для детального исследования трибологических свойств полученных образцов была проведена оценка изношенных поверхностей на сканирующем электронном микроскопе (SEM) и с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDS). Охарактеризован механизм износа.

Теоретическую плотность образцов рассчитывали по правилу смеси, согласно уравнения (1). d_{mmc} и V_{mmc} — это плотность и объемная доля образца, соответственно, d_m — плотность матрицы, d_r — плотность упрочняющей добавки, V_m — объемная доля матрицы и V_r — объемная доля упрочняющей добавки:

$$d_{mmc} \cdot V_{mmc} = (d_m \cdot V_m) + (d_r \cdot V_r). \tag{1}$$

Экспериментальное значение плотности образцов определяли с использованием метода Архимеда по формуле, согласно уравнения (2):

$$\rho = (\rho_1 \cdot W_s) / (W_s - W_a), \tag{2}$$

где W_s и W_a представляют собой массу образцов, взвешенных в воздухе и в воде, соответственно. Так как образцы взвешивали в чистой воде, ρ_1 — плотность чистой воды. Относительное значение плотности рассчитывали как отношение экспериментального значения плотности к теоретическому значению плотности, согласно уравнению (3):

$$\rho_{relative} = \left(\frac{\rho_{experimental}}{\rho_{theoretical}} \right) \cdot 100. \tag{3}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны теоретические, экспериментальные и относительные значения плотности для композитов с гибридной матрицей Al–Cu, изготовленных при двух различных температурах. Влияние температуры спекания оценивали отдельно при 380°C и 580°C; теоретические значения плотности имели тенденцию к увеличению при увеличении объема Cu (при уменьшении объема Al) для всех температур спекания. Если сравнить относительные плотности композитов всех трех составов, то можно сделать вывод, что относительные плотности увеличиваются по мере повышения температуры. При увеличении температуры спекания с 380°C до 580°C плотность образцов могла немного увеличиться из-за возрастания скорости диффузии. В данном исследовании относительная плотность образцов варьируется в пределах от 90 до 93%. Относительная плотность в этом интервале является предельно достижимой для образцов, содержащих два легирующие элемента и две упрочняющие фазы.

На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы изготовленных образцов. Образцы были классифицированы в зависимости от температу-

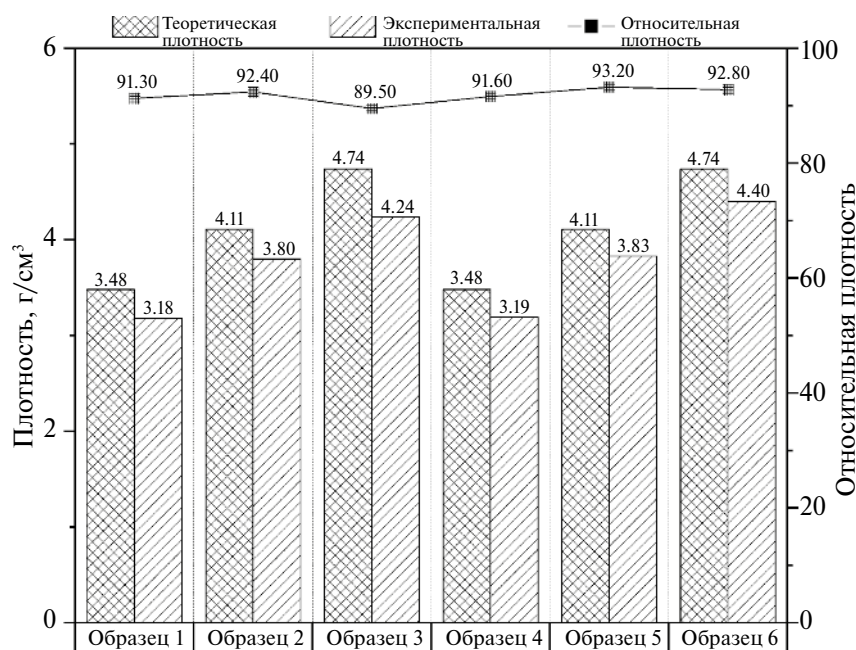


Рис. 1. Значения плотности образцов.

Таблица 2. Данные для пиков с максимальной интенсивностью

Фазы	Температура спекания			
	380°C		580°C	
	Параметр решетки, Å	Плоскости	Параметр решетки, Å	Плоскости
Al	2.3382	(111)	2.0880	(111)
Cu	2.0686	(111)	2.3371	(111)
CuAl ₂	2.1450	(220)	4.2902	(110)
ZrO ₂	2.9515	(101)	2.9465	(101)
SiC	2.6642	(102)	2.6644	(101)

ры спекания. Видно, что ширина пиков уменьшается, а их интенсивность увеличивается с ростом температуры спекания. Для всех образцов были выявлены чистые элементы Al, Cu, упрочняющие оксиды и карбиды, а также сформированная интерметаллидная фаза, содержащая Al и Cu. Как и ожидалось, наиболее интенсивные пики принадлежат Al и Cu, по причине их наибольшего содержания в химическом составе. Также было определено наличие SiC и ZrO₂. Кроме того, наблюдается образование соединения CuAl₂. Интерметаллические соединения обеспечивают улучшение трибологических и механических характеристик. Видно, что интенсивность пиков повышается с увеличением содержания Cu при обеих температурах спекания. Выполненная оценка дифрактограмм согласуется с результатами предыдущего исследования [22–24]. Параметры решетки и кристаллографические плоско-

сти для пиков с максимальной интенсивностью приведены в табл. 2.

На рис. 3 и рис. 4 приведены оптические изображения микроструктуры изготовленных образцов и аналогичные изображения с выделенными интерметаллидами, соответственно. Во всех образцах не наблюдаются разрывы, трещины или пустоты. Это свидетельствует о том, что выбранные параметры изготовления образцов являются вполне приемлемыми. Видно, что образцы становятся более мелкозернистыми при повышении температуры спекания. Повышение температуры спекания способствует образованию межзеренных перешейков, делая структуру зерна более тонкой (рис. 3г, д и е). На рис. 4 показаны выборочно окрашенные фазы, имеющиеся в микроструктуре. Интерметаллическая фаза в микроструктуре изображена красным цветом. Как можно видеть, эта фаза обычно образуется по границам зерен. Границы зерен имеют высо-

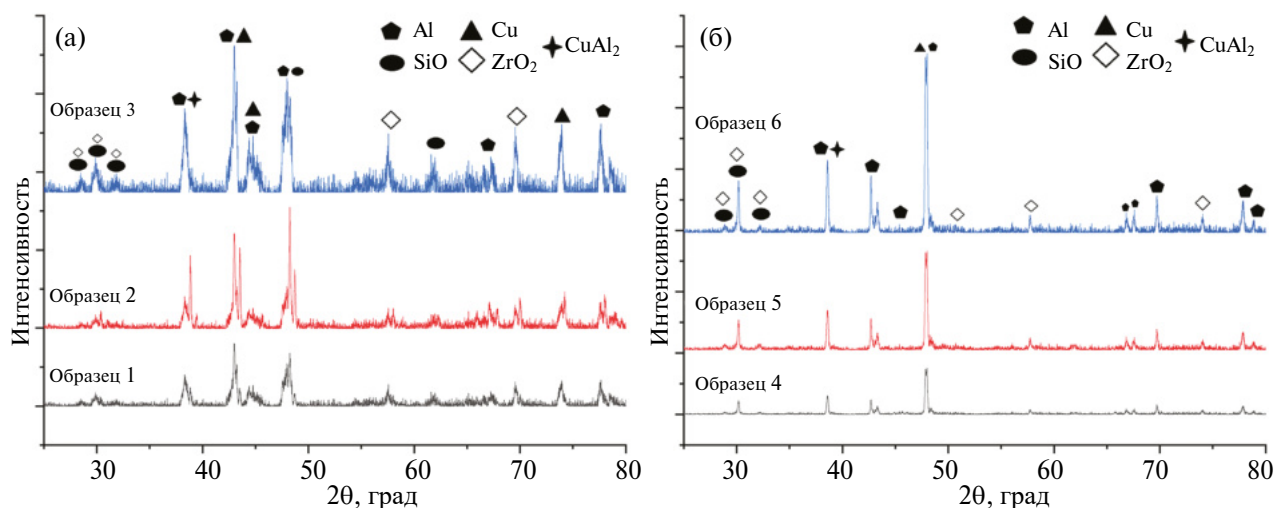


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при различных температурах спекания: (а) 380°C; (б) 580°C. [по оси абсцисс 2θ , град.

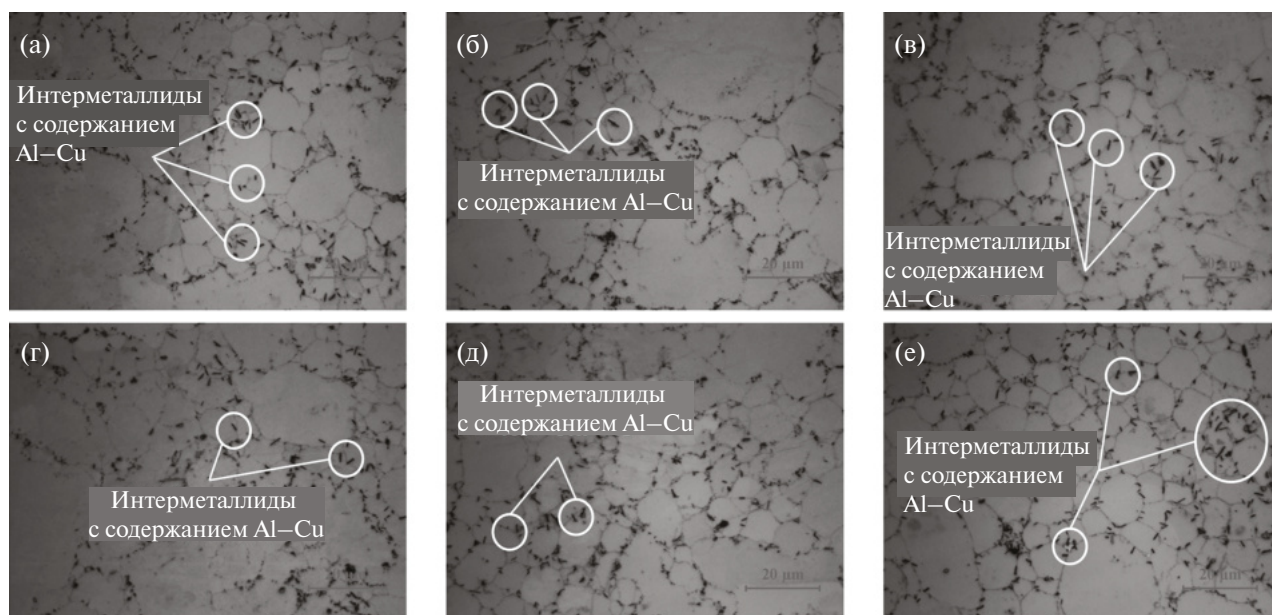


Рис. 3. Оптические изображения микроструктуры изготовленных образцов: (а) образец 1; (б) образец 2; (в) образец 3; (г) образец 4; (д) образец 5; (е) образец 6.

коэнергетическую дислокационную структуру, что стимулирует кинетику образования интерметаллидов. Кроме того, увеличение содержания Cu в композите способствует увеличению количества интерметаллических образований на основе Al–Cu. Соответственно, количество интерметаллидов, образующихся в микроструктуре, в целом повышается.

На рис. 5 приведены полученные на сканирующем электронном микроскопе изображения структуры композитов, спекенных при 380°C и 580°C. На SEM-изображениях структуры спекенных образцов не наблюдалось резких изме-

нений в зависимости от температуры, что касается наличия пустот, разрывов и примесей. Кроме того, на SEM-изображениях структуры образцов, полученных при различном содержании Al/Cu, не наблюдалось различий в распределении зерен по размеру для упрочняющих фаз на основе оксида и карбида. Интерметаллиды алюминий/медь распределены равномерно. На всех образцах выявлено наличие частиц ZrO_2 . Они более светлые, чем матрица и визуально выделяются края частиц. Частицы SiC практически не видны, но однородно распределены по границам зерен матрицы. В то время как границы, на

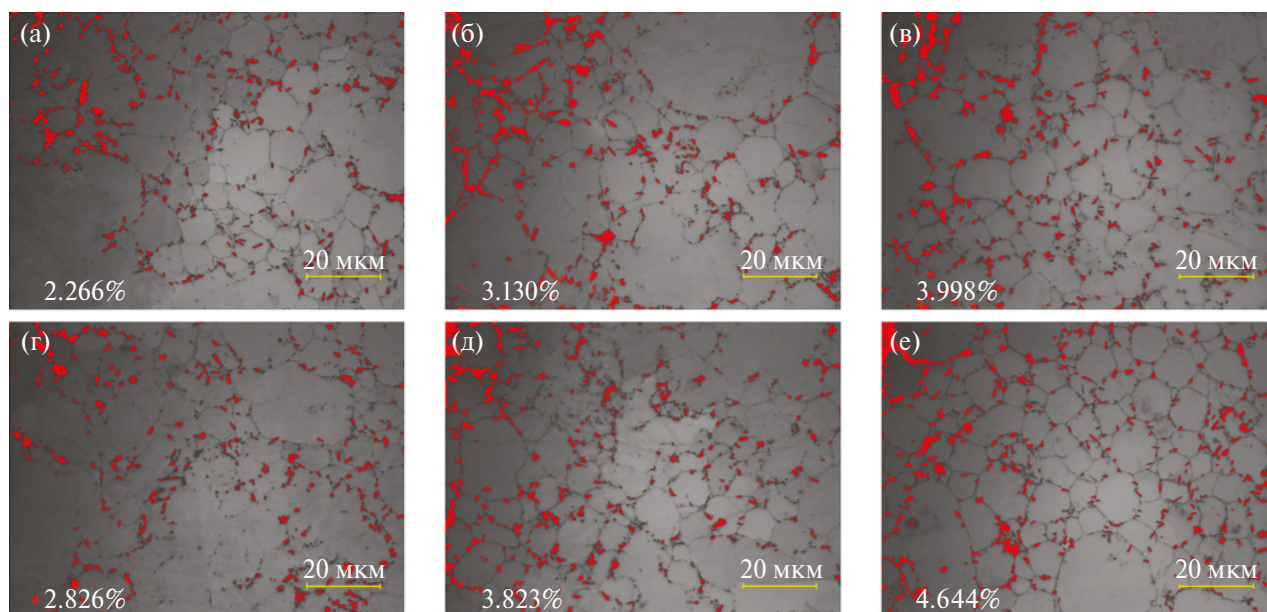


Рис. 4. Предельные оптические изображения интерметаллидов, присутствующих в изготовленных образцах: (а) образец 1; (б) образец 2; (в) образец 3; (г) образец 4; (д) образец 5; (е) образец 6.

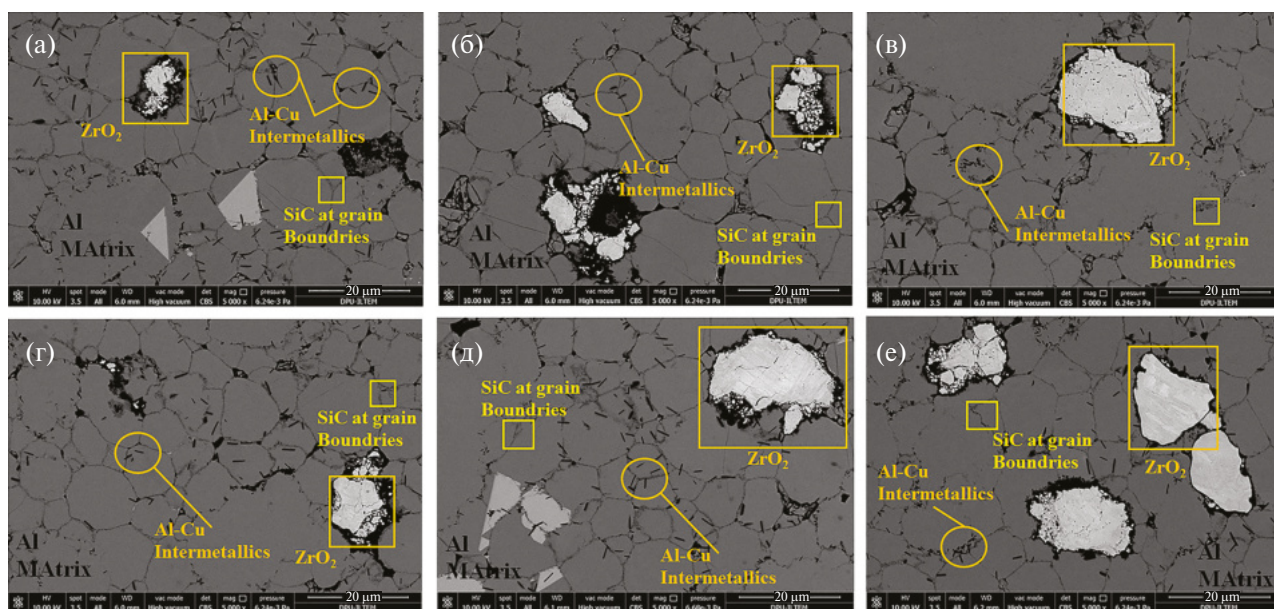


Рис. 5. SEM-изображения структуры изготовленных образцов: (а) образец 1; (б) образец 2; (в) образец 3; (г) образец 4; (д) образец 5; (е) образец 6.

которых выделились интерметаллиды Al/Cu, в большинстве мест имеют четкую линию, линия границ зерен матрицы, где расположены частицы SiC, нечеткая, и очевидно, что присутствует другая фаза. Частицы ZrO_2 не имеют определенного местоположения, например, на границе зерен или внутри. Аналогичная картина наблюдалась и в предыдущих исследованиях. Частицы SiC наблюдались в гибридной матрице и идентифицировались на границах зерен гибридной

матрицы [8]. Для оценки упрочнения внедренным SiC и сформированными интерметаллидами на основе Al—Cu были проведены детальные исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM—EDS). На рис. 6 показаны результаты EDX-анализа образца 6 с наибольшим содержанием интерметаллидов. На рис. 6а анализ для лучшего определения зерна SiC выполнялся при увеличении 1000

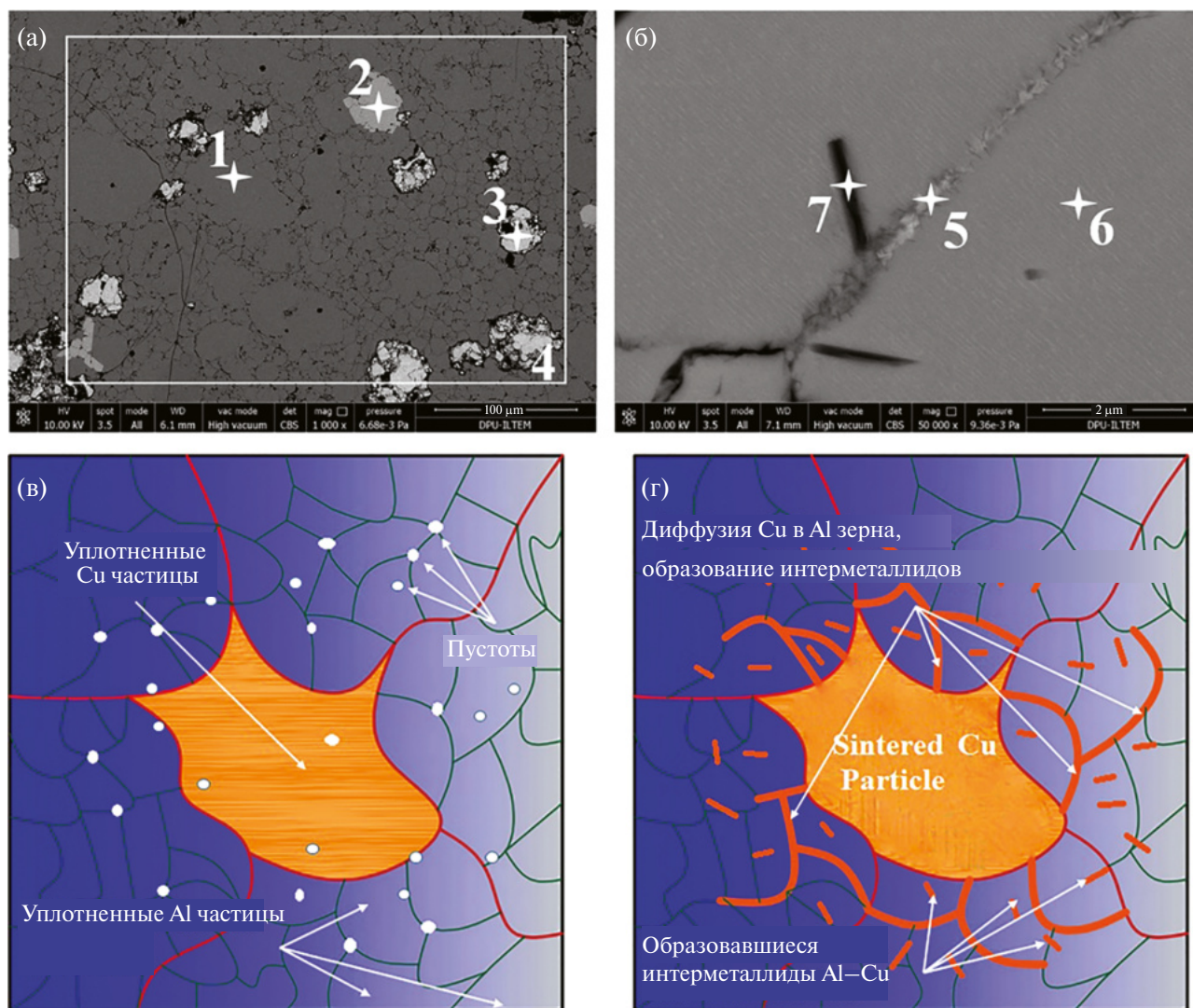


Рис. 6. (а) SEM и (б) EDX-анализы и (в) схематическая иллюстрация механизма компактирования и (г) процесса спекания с формированием интерметаллидов в образце.

крат и EDX-анализ выполнялся при увеличении 50 000 крат (рис. 6б). Химический состав матрицы определялся в точках 1, 2 и 6; среднее содержание Al составляет 56–65%, и среднее содержание Cu составляет 34–42%. EDX-анализ более светлой области показал, что пятно представляет собой интерметаллическое соединение, содержащее Al–Cu. Аналогичным образом исследовалась точка 7 и видно, что в ней образуется интерметаллическое соединение Al–Cu. Показано, что точка 3 является зерном ZrO_2 ; следовательно, она содержит Zr и O. При анализе участка, обозначенного цифрой 4, обнаружены элементы Al, Cu, Zr, O, Si и C, причем их количество соответствует результатам других анализов. Видно, что частицы SiC однородно распределены по матрице Al–Cu. Кроме того, фаза ZrO_2 оста-

лась в структуре нерасплавленной, как видно на рис. 6а.

В отличие от ZrO_2 , упрочняющая фаза SiC содержит растворенные частицы меди, как показано на рис. 6б. Фаза SiC была обнаружена в разбавленном виде в матрице Al с помощью EDX-анализа, смотри табл. 3. Это подтверждает низкий уровень Si, выявленный при EDX-анализе. Расчетный размер частиц SiC составляет 1.55 мкм. Учитывая наличие Al, Cu, Si и C-содержащих образований на границах зерен, видно, что SiC образовал твердорастворную фазу.

На рис. 6в и г показан механизм образования интерметаллидов в процессе спекания. Жидкофазное спекание является частично активным. По мере повышения температуры жидкая фаза проникает через границы зерен. Благодаря ка-

Таблица 3. Результаты EDX-анализа, выполненного согласно рис. 6а и б

Исследуемая точка	Al	Cu	Zr	Si	C	O
1	65.3	34.0				0.7
2	60.2	39.8				
3	1.21	0.9	71.3			26.5
4	55.2	34.3	3.5	2.9	1.6	2.3
5	17.2	8.9		53.6	20.2	
6	55.6	41.7		1.2	0.6	0.7
7	50.4	48.3			1.3	

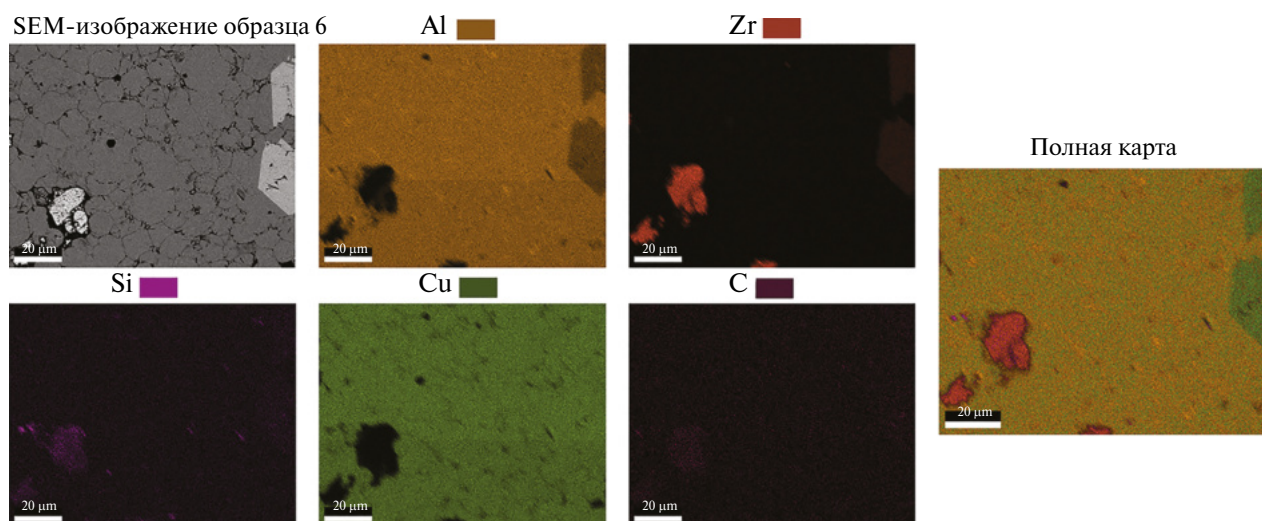

Рис. 7. Полная элементная карта образца 6.

Рис. 8. Измеренные значения микротвердости образцов.

пильяльному эффекту движущиеся жидкие фазы окружают пустоты и уменьшают их объем. При этом разрывы уменьшаются и даже исчезают.

Равномерное перемешивание порошка перед спеканием обеспечивает распределение частиц меди по всей микроструктуре. Несмотря на высокую температуру плавления, на границах зерен Al наблюдаются образования, вызванные интенсивной диффузией атомов. Такая ситуация схематично показана на рис. 6в для микроструктуры образца, изображенной на рисю 6а. Подобные механизмы образования также были обнаружены в различных исследованиях [9, 25, 26].

Однородность распределения Al и Cu подтверждается рис. 3 и рис. 4. Частица ZrO_2 видна на рис. 5. Частицы SiC были обнаружены на границах зерен матрицы Al/Cu на рис. 6а. На рис. 7 приведена элементная карта образца 6 с наибольшим содержанием интерметаллидов. Границы зерен матрицы не видны на элементной карте на рис. 7. Поскольку содержание SiC невелико, можно предположить, что Si распределен равномерно.

На рис. 8 приведены результаты измерения микротвердости образцов. В целом, самые низкие значения микротвердости обнаружены в образцах, спеченных при 380°C (образцы 1, 2 и 3). В этой группе образцов наименьшую твердость

имеет образец с наименьшим содержанием Си (образец 1 — 84.82 HV). Аналогичная ситуация наблюдалась в группе образцов, спеченных при температуре 580°C. Как можно понять, уменьшение содержания Си свидетельствует о снижении количества образовавшихся интерметаллидов и меньшем измельчении зерна. Поэтому можно говорить об увеличении подвижности дислокаций и снижении прочности. Наибольшие значения микротвердости наблюдались в образцах, спеченных при температуре 580°C. Кроме того, это образцы с наибольшим содержанием Си (образец 3 и образец 6). Наибольшую микротвердость имеет образец 6 — 173.73 HV. При сравнительной оценке групп образцов значения микротвердости увеличиваются по мере повышения температуры спекания. Это указывает на то, что повышение температуры спекания повышает эффективность механизма межзеренного жидкостного спекания образца. Поэтому содержание жидкой фазы между зернами увеличивается. Увеличение этих образований приводит к возрастанию плотности образцов. Поэтому образцы с наибольшей относительной плотностью отличаются также высокой микротвердостью (смотри рис. 1 для образца 5 и образца 6, что касается плотности). За счет оптимизации состава сплава и процесса изготовления микротвердость образцов была повышена в 1.3 — 2.1 раза.

Интенсивность изнашивания образцов рассчитывали путем измерения профиля поперечного сечения поверхности, подвернутой износу. В табл. 4 приведены средняя площадь износа и средний коэффициент трения (COF) образцов.

Как можно видеть COF и интенсивность изнашивания изменяются аналогичным образом. Можно сделать вывод, что материалы с большим коэффициентом трения обладают низкими характеристиками изнашивания. Видно, что температура спекания при изготовлении существенно влияет на износостойкость. Повышение температуры спекания уменьшает Интенсивность изнашивания из-за образования межзеренных перешейков. Увеличение содержания Си при низких температурах спекания не оказывало непосредственного влияния на интенсивность изнашивания. Более высокая температура спекания улучшает механические свойства, а также трибологические характеристики. На рис. 9 также показаны интенсивности изнашивания образцов и средние значения COF. Интенсивности изнашивания показаны с основанием 10^{-5} . COF является безразмерной величиной. Наименьшая интенсивность изнашивания обнаружена у образца 6. За этим образцом следуют образцы 4 и 5, соответственно. Такое поведение связано с

Таблица 4. Результаты трибологических испытаний образцов

Номер образца	Средняя площадь износа, 10^{-4}мм^2	COF
1	17.809	0.58
2	11.166	0.33
3	12.278	0.36
4	6.157	0.37
5	3.692	0.29
6	2.993	0.25

температурой спекания. Видно, что износостойкость образцов, полученных при высоких температурах спекания, выше за счет измельчения зерна и образования интерметаллидов и армирования по границам зерен. Кроме того, видно, что износостойкость этой группы образцов улучшается с увеличением содержания Си. При низкотемпературном спекании добавка Си не влияет на износостойкость. В зависимости от температуры спекания и состава сплава интенсивность изнашивания повышается примерно в 1.2–5.9 раза.

На рис. 10 показаны мгновенные изменения COF образцов. Видно, что самые низкие значения COF наблюдались в образцах, спеченных при высоких температурах. Если рассматривать интенсивность изнашивания и COF вместе, то добавление Си и высокотемпературное спекание значительно снизили абразивный износ. С увеличением добавок Си на поверхности образуются легированные медью соединения, которые представляют собой мелкозернистые структуры, повышающие прочность. Поверхности с высокой несущей способностью предотвращают разрушение частиц и косвенным образом обеспечивают стабильность трения и износа. Во время испытаний контролировались мгновенные значения (рис. 10) и видно, что фрикционное поведение остается стабильным на протяжении всего испытания.

Флуктуации COF отсутствуют. Это свидетельствует об отсутствии разрыва частиц на границах раздела. Структуры, образовавшиеся в результате высокотемпературного спекания, содержащие интерметаллиды с высоким содержанием Си и упрочняющие фазы, уменьшают фактическую площадь контакта и препятствуют увеличению значений COF. Как и ожидалось, самые высокие значения COF наблюдались в материалах, полученных при низких температурах спекания и в образцах с низким содержанием Си (образцы 1, 2 и 3), что объясняется слабой силой связи между зернами и недостаточным образованием

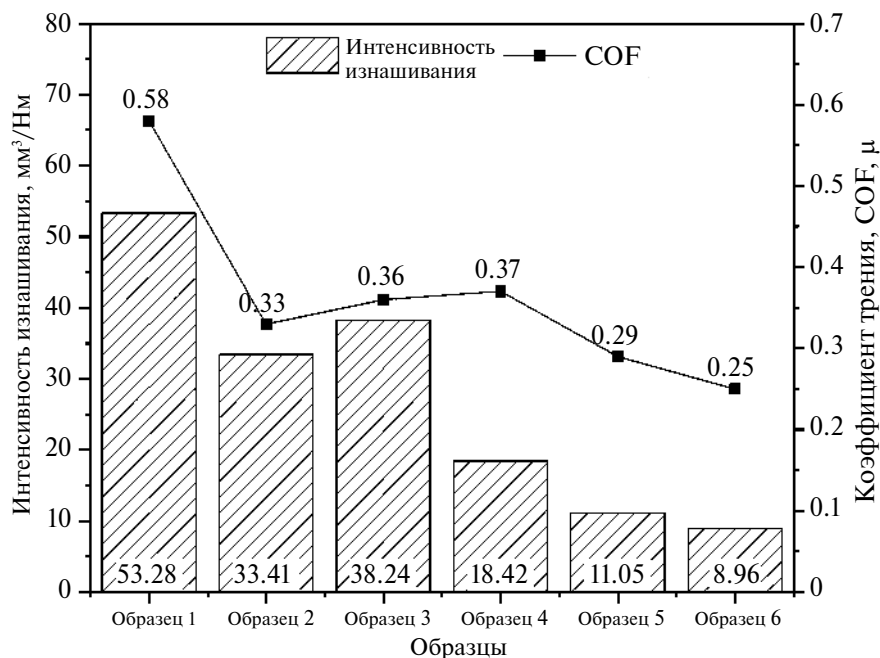


Рис. 9. Интенсивность изнашивания и средний коэффициент трения (COF) образцов.

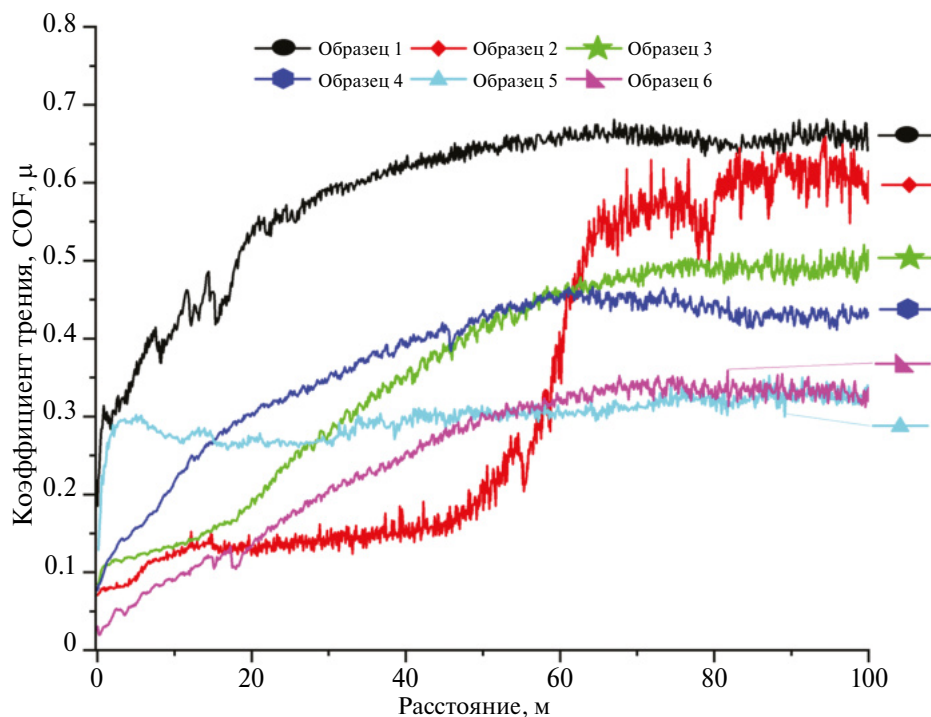


Рис. 10. Изменение COF при износе образцов.

интерметаллидов и упрочняющих фаз. Также аналогичны характеристики COF и износа для образцов, спеченных при низких температурах. При определенном расстоянии наблюдаются

флуктуации. Это свидетельствует о недостаточной несущей способности поверхности и материала матрицы. Эти флуктуации вызваны тем, что остатки, образующиеся при износе и ото-

рвавшиеся от поверхности, остаются на границе раздела и повреждают поверхность. Износ становится по преимуществу абразивным и поэтому является неконтролируемой стадией. Как следствие, образцы 1, 2 и 3 имеют низкую износостойкость и большой коэффициент трения.

На рис. 11 приведены результаты SEM и EDX-анализа поверхностей, подвергнутых износу. Видно, что все образцы имеют каналы на изношенной поверхности, равномерные по ширине. Самые широкие каналы износа наблюдались в образцах 1 и 2. Видно, что эти образцы также имеют самую высокую интенсивность изнашивания. Самые узкие каналы износа наблюдались в образцах 5 и 6. Соответственно, для этих образцов была зафиксирована самая низкая интенсивность изнашивания. Поверхности износа образцов были подвергнуты сравнительному рассмотрению. Следы глубокого абразивного износа выявлены на образцах 1 и 2 (рис. 11а и б, точка 1). Эти царапины образованы в результате контакта с твердым контртелом. EDX-анализ показал наибольшее содержание кислорода в этих образцах. Это указывает на то, что доминирующим механизмом износа является адгезионный. Это свидетельствует о низком химическом сродстве поверхности. Однако трибохимический износ, возникающий на поверхности при увеличении расстояния износа, приводит к тому, что частицы, оторванные от поверхности, становятся абразивом. Поэтому кажущаяся площадь контакта приближается к фактической. Для этих образцов определялось трение и, косвенным образом, наибольшая интенсивность изнашивания. На поверхностях износа образцов 3 и 4 наблюдаются отдельные разрывы (рис. 11в и г). Частично наблюдались фрагменты, отколовшиеся от поверхности из-за недостаточной прочности (рис. 11в точка 2, рис. 1г, точка 3). Это уменьшает фактическую площадь контакта и приводит к некоторому снижению и флуктуации трения, что можно наблюдать на графике COF-расстояние (см. рис. 10). Видно, что эти частицы, оторвавшиеся от поверхности, больше не попадают в зону контакта, что не позволяет износу стать, по преимуществу, абразивным. Износостойкость немного возрастает. Кроме того, видно, что содержание кислорода в этих образцах ниже по сравнению с образцами 1 и 2. Сродство к поверхности немного уменьшилось из-за увеличения содержания меди и температуры спекания. Это свидетельствует о снижении интенсивности трибохимических реакций. Наименьшая расчетная интенсивность изнашивания получена для образцов 5 и 6. Эти образцы спекались при высокой температуре и

содержат большое количество меди. Видно, что каналы износа узкие и поверхностные (рис. 11д и е). Поверхностные царапины и слабое разделение частиц приводят к повреждению поверхности после износа. Такое снижение интенсивности изнашивания объясняется увеличением прочности межзеренного соединения в результате повышения температуры спекания. Высокая прочность сцепления и косвенно повышенная твердость значительно снижают абразивное воздействие при износе. Наибольшая износостойкость наблюдалась у образца 6. Этот образец содержит наибольшее количество Си. Высокая температура спекания и содержание Си привели к увеличению несущей способности поверхности. Кроме того, в этих образцах самое низкое содержание кислорода. Высокая инертность поверхностей значительно снижает интенсивность трибохимических реакций и предотвращает увеличение износа.

Свойства образцов, полученных при двух различных температурах спекания и шести различных химических составах, представлены на рис. 12. Видно, что повышение температуры спекания несущественно влияет на относительную плотность образцов. Увеличение содержания Си повышает микротвердость. Кроме того, образцы имеют высокую износостойкость и низкий уровень трения при увеличении содержания Си. Показатели твердости и износостойкости очень важны при определении оптимального химического состава и параметров изготовления. Видно, что наилучшие характеристики имеют образцы 5 и 6. Поэтому эти образцы могут быть использованы для определения оптимального химического состава и процесса изготовления.

ВЫВОДЫ

В данном исследовании успешно изготовлены образцы с различными химическими составами и параметрами спекания. Проведена оценка микроструктуры, механических и трибологических свойств образцов, определены оптимальные химические составы и параметры изготовления. Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты обобщены следующим образом:

- Минимальная относительная плотность образцов, успешно изготовленных с использованием матрицы Al–Cu, составила почти 90%.
- Наименьшую твердость 84.82 HV имеет образец, содержащий 10% Cu, 2% SiC и 5% ZrO₂ и спеченный при 380°C. Наибольшую твердость 173.73 HV имеет образец, содержащий 30% Cu, 2% SiC и 5% ZrO₂ и спеченный при температу-

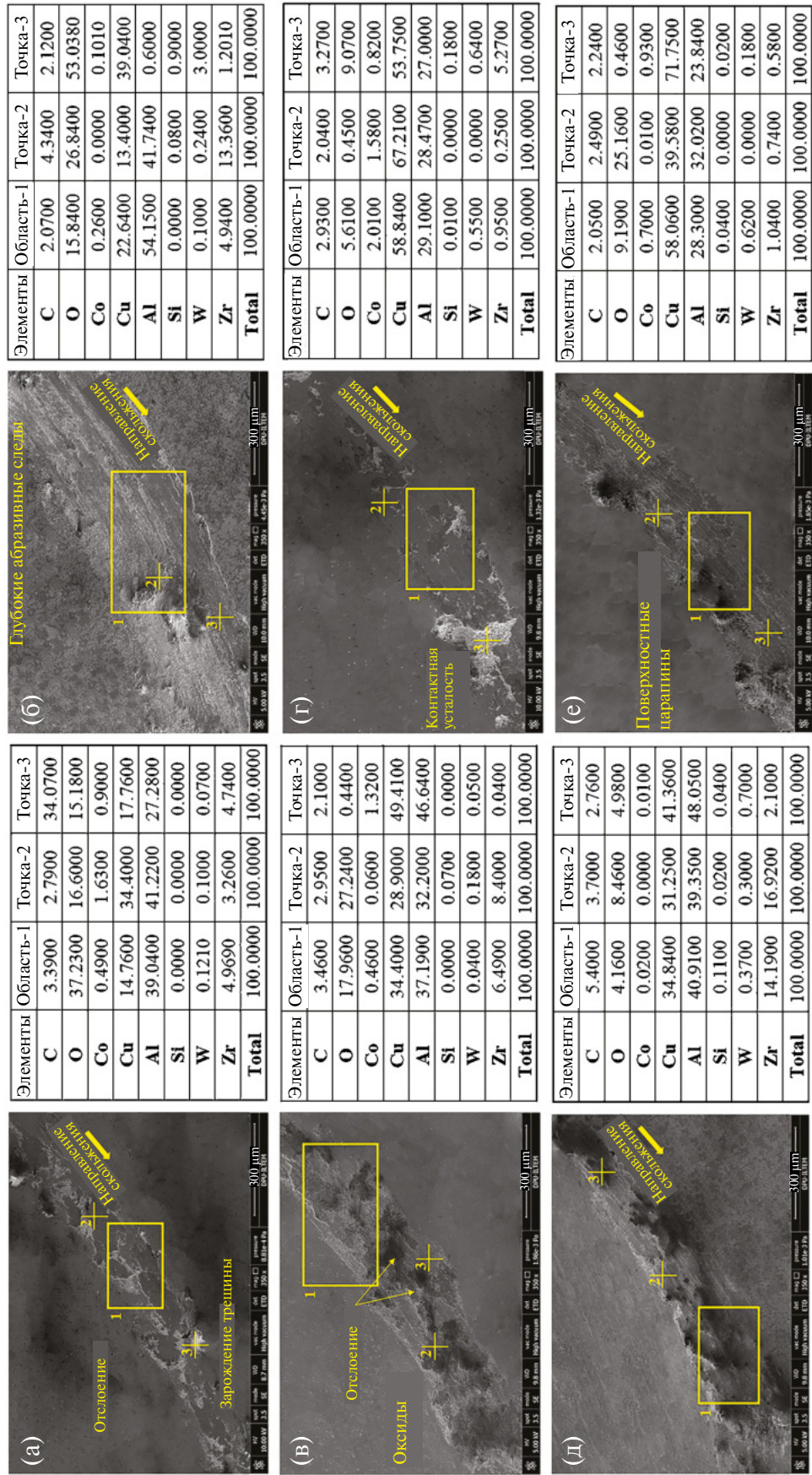


Рис. 11. SEM и EDX-анализ поверхности, подвергнутой износу (а) образец 1; (б) образец 1; (в) образец 2; (г) образец 3; (д) образец 4; (е) образец 5; (ж) образец 6.

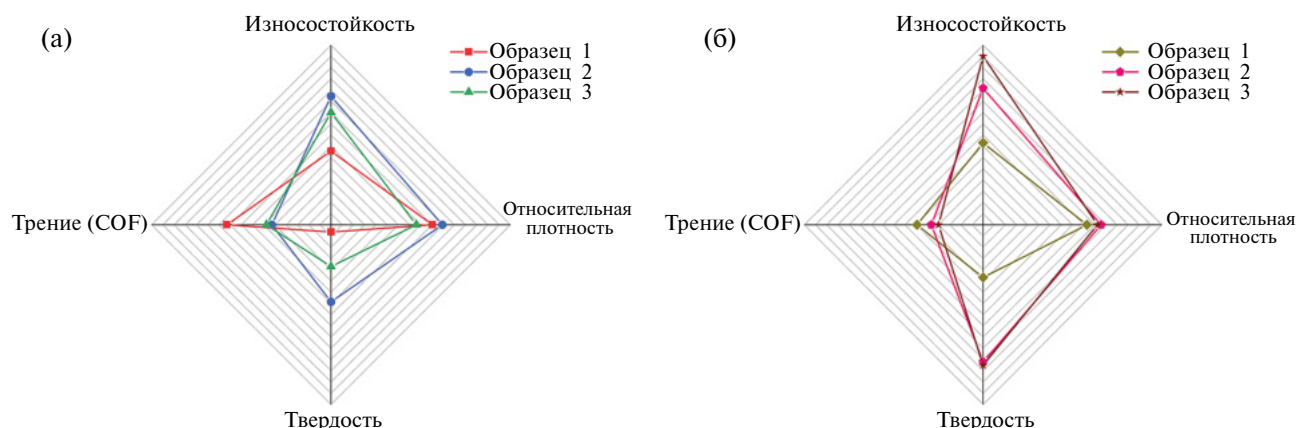


Рис. 12. Сравнение микроструктурных, механических и трибологических характеристик образцов с различным химическим составом: а — спеченных при 380°C, б — спеченных при 580°C.

ре 580°C. Твердость была повышена почти в два раза.

- SEM-изображения структуры образцов показывают, что Al и Cu образуют матрицу как единое целое. Частицы ZrO_2 сохранили свою жесткость в матрице Al–Cu и были однородно распределены. SiC вкраплен по границам зерен Al–Cu. Средние значения содержания элементов, полученные при EDX-анализе, согласуются с исходным составом смеси. Согласно элементной карте Al и Cu распределены равномерно.

- При жидкофазном спекании образуются различные химические соединения, например интерметаллиды на основе Al и Cu. Содержание интерметаллидов в микроструктуре зависит от содержания Cu. Увеличение содержания Cu повышает кинетику образования интерметаллидов.

- Более высокие значения износостойкости наблюдались в образцах, содержащих 20% или 30% Cu, 2% SiC и 5% ZrO_2 , спеченных при температуре 580°C. Более низкие значения износостойкости наблюдались в образцах, содержащих 10% или 20 % Cu, 2 % SiC и 5 % ZrO_2 , спеченных при температуре 380°C. Увеличение содержания Cu и температуры спекания положительно влияет на износостойкость. Износостойкость была повышена в 1.2–5.9 раз с помощью упрочняющих добавок, интерметаллических образований и оптимизации процесса изготовления. Самая высокая износостойкость наблюдалась в образце с наибольшим содержанием Cu, имеющем состав 30% Cu, 2% SiC и 5% ZrO_2 , спеченном при высокой температуре 580°C.

- Более низкие значения COF наблюдались в образцах, содержащих от 10% до 30% Cu, 2% SiC и 5% ZrO_2 , спеченных при температуре 580°C.

Наибольшее значение COF составляет 0.58 для образца, содержащего 10% Cu, 2% SiC и 5% ZrO_2 , спеченного при температуре 380°C и являющегося образцом с самой низкой износостойкостью. Наименьшее значение COF составляет 0.25 для образца, содержащего 30% Cu, 2% SiC и 5% ZrO_2 , спеченного при температуре 580°C и являющегося образцом с самой высокой износостойкостью. В результате сравнения химические составы 20% Cu или 30% Cu, 2% SiC и 5% ZrO_2 и температура спекания 580°C могут быть выбраны в качестве оптимальных для обеспечения высокой износостойкости и низкого значения коэффициента трения в композитах на основе Al.

Авторы не получали поддержки от какой-либо организации при выполнении представленной работы.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vijayakumar K., Prabhu L., Subin B.S., Satheen S., and Vaishnav K. Development of Hybrid Aluminium Metal Matrix Composites for Marine Applications // Iop. Conf. Ser.-Mat. Sci. 2020. V. 993. P. 012016.
2. Srivivas P.D. and Charoo M.S. Role of Reinforcements on the Mechanical and Tribological Behavior of Aluminum Metal Matrix Composites — A Review // Mater. Today-Proc. 2018. V. 5. P. 20041–20053.
3. Salleh M.S. Influence Of Short Heat Treatment On The Microstructures And Mechanical Properties Of Thixoformed Aluminum Alloy Composite // Malaysian Tribology Society. 2021. V. 28. P. 96–104.
4. Siva Prasad D. and Shoba C. Hybrid composites — a better choice for high wear resistant materials // J. Mater. Res. 2014. V. 3. P. 172–178.

5. Nagaral M., Shivananda B.K., Jayachandran, Aurali V., and Kori S.A. Effect of SiC and Graphite Particulates Addition on Wear Behaviour of Al2219 Alloy Hybrid Composites // *Iop. Conf. Ser.-Mat. Sci.* 2016. V. 149. P. 012108.
6. Ghosh Sh., Sahoo P., Sutradhar G. Wear Behaviour of Al-SiCp Metal Matrix Composites and Optimization Using Taguchi Method and Grey Relational Analysis // *Jom.-J. Min. Met. Mat. S.* 2012. V. 11. P. 1085–1094.
7. Radhika R.S.N., Venkat Prasat S. Tribological Behaviour of Aluminium/Alumina/Graphite Hybrid Metal Matrix Composite Using Taguchi's Techniques // *Jom.-J. Min. Met. Mat. S.* 2011. V. 10. P. 427–443.
8. Rahman M.H. and Rashed H.M.M.A. Characterization of Silicon Carbide Reinforced Aluminum Matrix Composites // *Procedia Engineer.* 2014. V. 90. P. 103–109.
9. Ogel B. and Gurbuz R. Microstructural characterization and tensile properties of hot pressed Al–SiC composites prepared from pure Al and Cu powders // *Mat. Sci. Eng. A.* 2001. V. 301. P. 213–220.
10. Ramanathan A., Krishnan P.K., and Muraliraja R. A review on the production of metal matrix composites through stir casting — Furnace design, properties, challenges, and research opportunities // *J. Manuf. Process.* 2019. V. 42. P. 213–245.
11. Ashebir D.A., Mengesha G.A., Sinha D.K., and Mohan D.G. An Insight into Mechanical and Metallurgical Behavior of Hybrid Reinforced Aluminum Metal Matrix Composite // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 2022. P. 1–31.
12. Yang L.J. The transient and steady wear coefficients of A6061 aluminium alloy reinforced with alumina particles // *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. P. 575–583.
13. Shorowordi K.M., Haseeb A.S.M.A., and Celis J.P. Velocity effects on the wear, friction and tribochemistry of aluminum MMC sliding against phenolic brake pad // *Wear.* 2004. V. 256. P. 1176–1181.
14. Shirinkina I.G., Brodova I.G., Rasposienko D.Y., Muradymov R.V., Elshina L.A., Shorokhov E.V., Razorenov S.V., and Garkushin G.V. The Effect of Graphene Additives on the Structure and Properties of Aluminum // *Phys. Met. Metal.* 2021. V. 121. P. 1193–1202.
15. Brodova I.G., Volkov A.Y., Shirinkina I.G., Kalonov A.A., Yablonskikh T.I., Astaf'ev V.V., and Elokhiina L.V. Evolution of the Structure and Properties of Al/Cu/Mg Ternary Composites during Thermomechanical Treatment // *Phys. Met. Metal.* 2019. V. 119. P. 1210–1216.
16. Volkova E.G., Antonov B.D., Zavalishin V.A., Knyazev Y.V., Gavrilova A.A., and Volkov A.Y. The Structure of Cast Al2Au Intermetallic Compound with Added Cu // *Phys. Met. Metal.* 2023. V. 124. P. 544–550.
17. Volkov A.Y., Kalonov A.A., Zavalishin V.A., Glukhov A.V., Komkova D.A., and Antonov B.D. The Influence of Interfaces on the Physicomechanical Properties of Cu/Mg Composites // *Phys. Met. Metal.* 2020. V. 121. P. 568–574.
18. Wang Y., Rainforth W.M., Jones H., and Lieblisch M. Dry wear behaviour and its relation to microstructure of novel 6092 aluminium alloy–Ni3Al powder metallurgy composite // *Wear.* 2001. V. 251. P. 1421–1432.
19. Awotunde M., Adegbenjo A., Ayodele O., Okoro M., Shongwe M., and Olubambi P. Effects of carbon nanotube weight fraction on the fracture toughness of spark plasma sintered nickel aluminide–NiAl3 // *Mater. Today-Proc.* 2020. V. 28. P. 625–629.
20. Volkov A.Y., Kalonov A.A., Komkova D.A., and Glukhov A.V. Structure and Properties of Cu/Mg Composites Produced by Hydrostatic Extrusion // *Phys. Met. Metal.* 2018. V. 119. P. 946–955.
21. Deryagina I.L., Popova E.N., Valova-Zaharevskaya E.G., and Patrakov E.I. Structure and Thermal Stability of High-Strength Cu–18Nb Composite Depending on the Degree of Deformation // *Phys. Met. Metal.* 2018. V. 119. P. 92–102.
22. Kim D., Kim K., and Kwon H. Investigation of Formation Behaviour of Al–Cu Intermetallic Compounds in Al–50vol%Cu Composites Prepared by Spark Plasma Sintering under High Pressure // *Materials.* 2021. V. 14. P. 266.
23. Zheng H., Zhang R., Xu Q., Kong X., Sun W., Fu Y., Wu M., and Liu K. Fabrication of Cu/Al/Cu Laminated Composites Reinforced with Graphene by Hot Pressing and Evaluation of Their Electrical Conductivity // *Materials.* 2023. V. 16. P. 622.
24. Khisamov R.K., Khalikova G.R., Kistanov A.A., Korznikova G.F., Korznikova E.A., Nazarov K.S., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Timiryayev R.R., Yumaguzin Y.M., and Mulyukov R.R. Microstructure, microhardness and work function of in-situ Al–Cu composite processed by mechanical alloying by means of high-pressure torsion // *Continuum Mech. Therm.* 2022. V. 35. P. 1433–1444.
25. Ortiz E.L., Osório W.R., Bortolozo A.D., and Padilha G.S. Alternative Liquid-Assisted Sintering of Al/Cu Composites Using Selected Powders of As-Cast Al–Zn Alloy // *Metals.* 2022. V. 12. P. 962.
26. Satizabal L.M., Caurin H.F.N., Meyer Y.A., Padilha G.S., Bortolozo A.D., and Osório W.R. Distinct heat treatments and powder size ratios affecting mechanical responses of Al/Si/Cu composites // *J. Compos. Mater.* 2021. V. 55. P. 3589–3605.

MICROSTRUCTURAL, MECHANICAL, AND TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF CERAMIC REINFORCED Al/Cu HYBRID MATRIX COMPOSITES

Esad Kaya^{1,*}, Pelin Çağm Tokat Birgin²

¹*Department of Mechanical Engineering, Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, 26480 Türkiye*

²*Department of Metallurgy and Material Engineering, Kütahya Dumlupınar University, Kütahya, 43020 Türkiye*

**e-mail: esatkaya@ogu.edu.tr*

Al and its alloys have a wide range of applications thanks to their low density, cost, and superior specific strength. Especially Al–Cu matrix composites are promising alloys with superior microstructural and mechanical performance. Thanks to the formation of the intermetallic due to the contained Cu, they significantly improve the properties of their Al-based alloys. In this study, Pure aluminum reinforced mainly with Cu and SiC and ZrO₂ oxide and carbide-based ceramic particles were prepared by powder metallurgy. Three different values were determined for the Al–Cu content of the compositions, and these were produced in tube furnaces at 380°C and 580°C for 4 hours under an inert atmosphere using liquid phase sintering. According to the data of SEM and EDS analyses, microstructures formed in all samples were homogeneous. It was found that increasing sintering temperature increased microstructural densification. Adding mainly Cu and ceramic reinforcements to the microstructure significantly improved the hardness up to 2.05 times. Due to their intermetallic formation, the highest hardness values were determined in the samples containing high amounts of Cu, such as 173.73 HV. In the wear tests, it was observed that the samples sintered at high temperatures showed superior tribological performance. Also, the high Cu content improved the samples' friction behavior (COF). Since the increasing Cu content enhances intermetallic formation, superior wear resistance was observed in the samples containing a high amount of Cu sintered at higher temperatures up to 1.59 and 5.94 times. Optimum production parameters and chemical compositions were determined per the tests performed.

Keywords: powder metallurgy (PM), intermetallics, hybrid metal matrix composites