

Том 125, Номер 8

ISSN 0015-3230
Август 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 8, 2024

Электрические и магнитные свойства

Распределение намагниченности в монокристаллах железокремнистых сплавов <i>Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукишина, А. В. Тимофеева</i>	925
Моделирование пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке методом Монте-Карло в чистом и разбавленном режимах <i>Г. Я. Атаева, А. Б. Бабаев, А. К. Муртазаев</i>	934
Структура и магнитотранспортные свойства многослойных наноструктур $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ с эффектом гигантского магнитосопротивления <i>И. А. Найданов, М. А. Миляев, В. В. Пролядо, В. В. Устинов</i>	940

Структура, фазовые превращения и диффузия

Кристаллографическая теория и механизм полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в монокристалле циркония <i>В. М. Гундырев, В. И. Зельдович, Ю. В. Хлебникова</i>	947
Мартенситные фазы в метастабильных сплавах на основе Cu–Zn с эффектом памяти формы <i>Н. Н. Куранова, В. Г. Пушин, А. Э. Свирид, Д. И. Давыдов</i>	956
Влияние деформации на диффузионные свойства β -Zr при высоких температурах <i>Д. А. Конов, К. П. Сиднов, Р. И. Синяков, М. П. Белов</i>	964
Влияние соотношения Sc:Zr на коррозионную стойкость литых сплавов Al–Mg <i>Н. А. Козлова, А. В. Нохрин, В. Н. Чувильдеев, Я. С. Шадрина, А. А. Бобров, М. К. Чегуров</i>	974
Особенности структуры и механические свойства метастабильного ($\alpha + \beta$)-сплава Cu–39.5 мас.%Zn с эффектом памяти формы, подвергнутого механотермической обработке <i>А. Э. Свирид, В. Г. Пушин, Н. Н. Куранова, С. В. Афанасьев, Д. И. Давыдов, Л. А. Сташкова</i>	986
Влияние добавки Са на фазовый состав и свойства низколегированных сплавов системы Al–Mn–Fe <i>Н. О. Короткова, С. О. Черкасов, Н. Н. Авксентьева</i>	995
Структурные дефекты сверхпроводящей сердцевинки одноволоконного композита $\text{MgB}_2/\text{Nb}_3\text{Cu}$ <i>Е. И. Кузнецова, Т. П. Криницина, Ю. В. Блинова, М. В. Дегтярев, П. В. Коновалов, К. К. Дихтневская, И. М. Абдюханов, А. С. Цаплева</i>	1003
Кристаллографические особенности сдвигового превращения в мартенситных и мартенситно-ферритных нержавеющей сталях <i>М. Л. Лобанов, А. А. Гусев, Л. А. Лобанова, В. Ю. Ярков</i>	1012
Фазовые превращения при кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ <i>П. А. Ужакин, В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин</i>	1020

Ориентационная зависимость циклической стабильности сверхэластичности монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии

И. В. Киреева, Ю. И. Чумляков, А. В. Выродова, А. А. Сараева, З. В. Победенная, Е. С. Марченко

1029

Прочность и пластичность

Трещиностойкость мартенситносталяющей стали при циклическом нагружении

Ю. Н. Симонов, М. Ю. Симонов, Ю. В. Калетина, А. Ю. Калетин

1039

Структурные исследования и сценарий схождения оболочки из магниевого сплава Mg–Zn–Zr

И. Г. Ширинкина, И. Г. Бродова, В. В. Астафьев, С. М. Долгих, К. В. Гаан, В. В. Новоселов

1048

Contents

Vol. 125, No. 8, 2024

Electrical and Magnetic Properties

- Magnetization Distribution in Single-Crystal of Iron-Silicon Alloys
N. V. Ershov, N. M. Kleinerman, V. A. Lukshina, and A. V. Timofeeva 925
- Simulation of the Five-Component Potts Model on Triangular Lattice by the Monte Carlo Method in Pure and Diluted Modes
G. Ya. Ataeva, A. B. Babaev, and A. K. Murtazaev 934
- Structure and Magnetotransport Properties of Multilayer $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ and $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ Nanostructures with the Giant Magnetoresistance Effect
I. A. Naidanov, M. A. Milyaev, V. V. Proglyado, and V. V. Ustinov 940
-

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

- Crystallographic Theory and Mechanism of the Polymorphic $\beta \rightarrow \alpha$ Transition in a Zirconium Single Crystal
V. M. Gundyrev, V. I. Zel'dovich, and Yu. V. Khlebnikova 947
- Martensite Phases in Cu–Zn Metastable Alloys with the Shape Memory Effect
N. N. Kuranova, V. G. Pushin, A. E. Svirid, and D. I. Davydov 956
- Effect of Deformation on the Diffusion Properties of β -Zr at High Temperatures
D. A. Konov, K. P. Sidnov, R. I. Sinyakov, and M. P. Belov 964
- The Effect of a Sc:Zr Ratio on the Corrosion Resistance of Cast Al–Mg Alloys
N. A. Kozlova, A. V. Nokhrin, V. N. Chuvil'deev, Ya. S. Shadrina, A. A. Bobrov, and M. K. Chegurov 974
- Structure Features and Mechanical Properties of Metastable Cu–39.5 wt % Zn ($\alpha + \beta$) Alloy with Shape Memory Effect Subjected to Thermomechanical Treatment
A. E. Svirid, V. G. Pushin, N. N. Kuranova, S. V. Afanasyev, D. I. Davydov, and L. A. Stashkova 986
- Effect of Ca Addition on the Phase Composition and Properties of Low-Alloyed Al–Mn–Fe Alloys
N. O. Korotkova, S. O. Cherkasov, and N. N. Avksent'eva 995
- Structural Defects of Superconducting Core of the Single Fiber $\text{MgB}_2/\text{Nb,Cu}$ Composite
E. I. Kuznetsova, T. P. Krinitsina, Yu. V. Blinova, M. V. Degtyarev, P. V. Kononov, K. K. Dikhtiyevskaya, I. M. Abdyukhanov, and A. S. Tsapleva 1003
- Crystallographic Features of Shear Transformation in Martensitic and Martensitic–Ferritic Stainless Steels
M. L. Lobanov, A. A. Gusev, L. A. Lobanova, and V. Yu. Yarkov 1012
- Phase Transformations upon Crystallization of an $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ Amorphous Alloy
P. A. Uzhakin, V. V. Chirkova, N. A. Volkov, G. E. Abrosimova, and A. S. Aronin 1020
- Orientation dependence of cyclic stability of superelasticity of $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ alloy single crystals under compression
I. V. Kireeva, Yu. I. Chumlyakov, A. A. Vyrodova, A. A. Saraeva, Z. V. Pobedennaya, and E. C. Marchenko 1029
-

Strength and Plasticity

Crack Resistance of Maraging Steel at Cyclic Loading

Yu. N. Simonov, M. Yu. Simonov, Yu. V. Kaletina, and A. Yu. Kaletin

1039

Structural Studies and Convergence Scenario for a Shell Made of Mg–Zn–Zr Magnesium Alloy

I. G. Shirinkina, I. G. Brodova, V. V. Astafjev, S. M. Dolgih, K. V. Gaan, and V. V. Novoselov

1048

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. Н. В. Ершов^{а, *}, Н. М. Клейнерман^а, В. А. Лукшина^а, А. В. Тимофеева^а

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

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

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 14.04.2024 г.

Распределение намагниченности в монокристаллах кремнистого железа после закалки из парамагнитного состояния и после отжига в ферромагнитном состоянии определено методом мёссбауэровской спектроскопии. Образцы, содержащие 5, 6 и 8 ат. % кремния, имели кубическую ($\{100\}\langle 001\rangle$) и госсовскую ($\{011\}\langle 100\rangle$) ориентации кристаллографических осей. Предложен оригинальный способ вычисления относительных долей намагниченности, ориентированной вдоль осей легкого намагничивания, в том числе в плоскости монокристаллического образца или под углом к этой плоскости. Используются параметры, полученные в результате их дискретной аппроксимации мёссбауэровских спектров. Показано, что после закалки из парамагнитного состояния намагниченность ориентируется примерно равновероятно вдоль трех осей $\langle 100\rangle$, а после ферромагнитного отжига она перераспределяется вдоль направлений $\langle 100\rangle$, лежащих в плоскости образца.

Ключевые слова: железокремнистые сплавы, монокристаллы, эффект Мёссбауэра, распределение намагниченности, оси легкого намагничивания

DOI: 10.31857/S0015323024080011 EDN: JXAZTU

ВВЕДЕНИЕ

Железокремнистые сплавы с высоким содержанием железа являются базовыми для получения электротехнических сталей. Для кристаллических магнитомягких сплавов железа с кремнием характерна магнитокристаллическая анизотропия. В кристаллах железа и магнитомягких сплавов железо–кремний имеются оси легкого намагничивания (ОЛН), которые совпадают с кристаллографическими осями тетрагонального типа $\langle 100\rangle$, вдоль которых работа намагничивания образца до насыщения, производимая внешним магнитным полем, минимальна. Если внешнее поле на образец не действует, то намагниченность в отдельных областях — доменах (размером порядка 10^{-2} см³) направлена вдоль одной из ОЛН (спонтанная намагниченность). Домены разделены доменными стенками, толщина которых оценивается в пределах 10–100 нм.

В отличие от чистого железа, в его сплавах замещения (например, с кремнием или алюминием) имеет место наведенная магнитная анизотропия, которая формируется за счет диффузии примесных атомов при повышенных темпера-

турах в ферромагнитном состоянии [1]. Наведенная при термической обработке магнитная анизотропия накладывается на кристаллографическую анизотропию и существенно меняет характер зависимости магнитных свойств от направления в кристалле. Для объяснения эффекта наведения магнитной анизотропии в твердых растворах замещения в результате термомагнитной обработки около пятидесяти лет назад была предложена гипотеза о направленном упорядочении примесных атомов [2–4]. Предполагалось (Неель [2], Танигучи и Ямомото [3]), что анизотропия локальных свойств в твердых растворах замещения с кубической решеткой может быть обусловлена одноосными дефектами, представляющими собой пары однотипных атомов (например, Si–Si), преимущественно ориентированные вдоль одного из кристаллографических направлений $\langle 100\rangle$ [4]. При температурах, достаточных для протекания диффузии, но ниже точки Кюри (T_C) пары атомов будут занимать позиции в решетке, обеспечивающие минимальный угол между осью пары и вектором намагниченности образца. Направленное упорядочение после охлаждения до комнатной температуры

будет «заморожено» ввиду низкой диффузионной подвижности атомов. Возникнет одноосная анизотропия, ось которой совпадает с направлением внешнего магнитного поля, действовавшего при отжиге. Гипотеза Нееля блестяще объяснила возникновение и температурную стабильность наведенной магнитной анизотропии. Кроме того, она имела ряд следствий, которые неоднократно подтверждены экспериментально. Например, то, что парное упорядочение отсутствует в чистых металлах и сплавах с изотропным дальним порядком, а также то, что температура обработки должна быть ниже T_C , но достаточной для диффузии атомов. Быстрая закалка от температуры выше T_C или отжиг во вращающемся магнитном поле должны подавлять направленное упорядочение [4].

Наведенную магнитную анизотропию (НМА) можно формировать, менять ее тип, степень остроты в процессе отжига, например, в магнитном поле. При отжиге и охлаждении кристалла ферромагнитного сплава в постоянном магнитном поле, приложенном вдоль одной из ОЛН, в нем можно получить направление наилегчайшего перемагничивания. Вдоль этого направления перемагничивание облегчается, магнитомягкие свойства улучшаются, в поперечных направлениях перемагничивание затрудняется. В сплаве формируется полосовая доменная структура: магнитные домены вытягиваются (выстраиваются) вдоль оси наилегчайшего перемагничивания.

Атомная структура и свойства магнитомягких сплавов на основе железа интенсивно исследовали на протяжении многих лет [5–17]. Однако не было экспериментальных работ, которые подтверждали или опровергали теорию направленного упорядочения. Поэтому прямые структурные исследования с целью подтвердить или опровергнуть существование одноосных анизотропных дефектов в ОЦК-монокристаллах магнитомягкого сплава железо–кремний, имеющих в результате обработки наведенную магнитную анизотропию, были актуальными [18]. Результаты таких исследований, выполненных методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии на монокристаллических образцах сплавов железа с кремнием, опубликованы в работах [19–26].

Методом рентгеновской дифракции было обнаружено ближнее упорядочение атомов в виде кластеров $B2$ -фазы, состоящих из двух состыкованных гранями $B2$ -ячеек (структура CsCl),

окруженных растянутыми ячейками α -железа [19–23]. С помощью дискретной аппроксимации мессбауэровских спектров сплавов несколькими секстетами было показано [25, 26], что в ближайшем окружении части атомов железа имеются пары атомов кремния, оси которых направлены вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$. Атомы пары являются вторыми ближайшими соседями, что соответствует ближнему порядку $B2$ -типа. Было установлено, что доля атомов кремния, образующих $B2$ -пары, увеличивается от $\sim 2/3$ при 5 ат. % до $\sim 9/10$ при 8 ат. % кремния [26]. Локальное упорядочение $B2$ -типа формируется при высоких температурах и сохраняется после охлаждения, при отжиге в ферромагнитном состоянии сплава, содержащего 8 ат. % Si, появляются области $D0_3$ -фазы [27]. Они увеличиваются в размерах и объемной доле при отжиге и при увеличении концентрации кремния до 10 ат. % [24].

С помощью прямых методов наблюдения доменных структур установлено [28], что в монокристаллических образцах с «госсовской» ориентацией (GO – Goss orientation, $\{011\}\langle 100 \rangle$) кристаллических осей намагниченность преимущественно направлена вдоль одной легкой оси $\langle 100 \rangle$, лежащей в плоскости образца. Наблюдается полосовая доменная структура, параллельная этой оси, разделяемая 180-градусными границами. В образцах с кубической текстурой (CO – cubic orientation, $\{100\}\langle 001 \rangle$ – две оси $\langle 100 \rangle$ лежат в плоскости диска образца) домены примерно в равном количестве ориентированы взаимно-перпендикулярно вдоль легких осей и разделены между собой 180- и 90-градусными границами. Эффект «формы образца» приводит к тому, что намагниченность в большей своей доле лежит в плоскости образца и вращается в тонких доменных границах, имеющих весьма незначительную долю в объеме. Отклонения от плоскости или ориентация намагниченности вдоль других осей имеют место в замыкающих доменах.

Параметры мессбауэровских подспектров содержат информацию об ориентации намагниченности относительно направления распространения γ -лучей. Поэтому для монокристаллических образцов Fe–Si-сплава дополнительно к результатам анализа ближнего порядка в расположении атомов предполагается установить, какая доля намагниченности ориентируется преимущественно вдоль ОЛН, лежащих в плоскости образца, и как на нее влияют условия

предварительных термических обработок. Предполагается выделить отношение относительных площадей линий секстета A_2/A_1 (или A_3/A_6). Рассчитать распределение намагниченности в направлении ОЛН $\langle 100 \rangle$ в монокристаллических образцах сплавов и объяснить полученные результаты в соответствии с современными представлениями о формировании структуры и свойств железокремнистых сплавов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящем исследовании объектами служили монокристаллические образцы сплавов α -FeSi ($C_{Si} = 0.05, 0.06$ и 0.08), которые использовали для проведения рентгеноструктурного анализа [19, 20, 23, 24, 27] и мёссбауэровских исследований ближнего порядка в расположении атомов кремния в решетке α -Fe [25, 26]. Монокристаллические образцы в виде тонких дисков (толщина 0.3 мм, диаметр 8–9 мм) с СО-плоскости (100) вырезали из монокристаллов (5 и 8 ат.% Si), выращенных по методу Бриджмена, а образцы (толщина 0.35 мм, диаметр 10 мм) с ГО-плоскости (110) вырезали из зерен рекристаллизации листовой промышленной стали (6 ат.% Si). Для рафинирования и снятия напряжений все образцы проходили отжиг в вакууме 5×10^{-6} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение 6 ч, после которого содержание углерода не превышало 0.005 вес.% [30].

Затем монокристаллические образцы FeSi-сплавов были подвергнуты термическим обработкам табл. 1. Три образца с разным содержанием кремния закаливали в воду после 10-минутной выдержки в парамагнитном состоянии при температуре 850°C ($T_{an} > T_C$) со скоростью охлаждения около $400^\circ\text{C}/\text{с}$. Два образца: один с ГО и 6 ат.% Si и один с СО и 8 ат.% Si отжигали в течение часа в ферромагнитном состоянии при температуре 450°C ($T_{an} < T_C$), после чего медленно охлаждали в печи.

Таблица 1. Содержание кремния, ориентация и термические обработки исследованных монокристаллических образцов сплавов железо–кремний

Содержание Si, ат.%	Ориентация образца	Термическая обработка
6	{011}<100>	закалка от 850°C
6	{011}<100>	отжиг при 450°C
5	{100}<100>	закалка от 850°C
8	{100}<100>	закалка от 850°C
8	{100}<100>	отжиг при 450°C

После термических обработок толщину образцов уменьшали механической и химической полировкой до оптимальной для мёссбауэровских исследований. Мёссбауэровские спектры измерены на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных скоростей. Источником служил ^{57}Co в матрице Cr. Количество каналов на спектр составляло 512.

Спектры всех образцов были приведены ранее в работах [25, 26], для полноты изложения здесь на рис. 1 показаны спектры двух монокристаллических образцов с «госсовской» ориентацией плоскости (ГО), содержащих 6 ат.% Si.

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, ширина линии поглощения, относительные площади подспектров. Предполагали равенство вероятностей эффекта Мёссбауэра для всех ядер ^{57}Fe в различных неэквивалентных позициях (окружениях), однородность ближнего порядка в расположении атомов, отсутствие корреляции БП с магнитной текстурой.

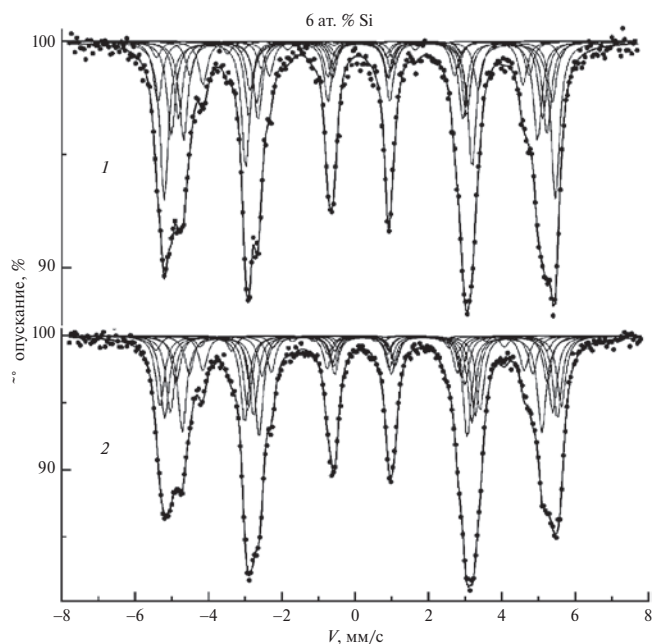


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры и их разложение на подспектры закаленного (1) и отожженного (2) монокристаллических образцов сплава железо–кремний, содержащих 6 ат.% кремния.

Результаты математической обработки спектров были представлены в виде гистограмм распределения относительных площадей отдельных подспектров по сверхтонким полям [25, 26]. Интерпретация результатов обосновывается данными о зависимости СТП от количества атомов кремния в ближайших координационных сферах атома железа [31, 32].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры образцов сплавов Fe–Si и определенные из них параметры ближнего порядка в виде вероятностей определенных конфигураций из атомов кремния в первых координационных сферах атома железа приведены в работах [25, 26]. На рис. 1 показаны спектры двух монокристаллических образцов, содержащих 6 ат. % Si (см. табл. 1). Оказалось, что для ближнего порядка во всех сплавах характерна довольно большая доля координации 6:2, которая соответствует двум атомам кремния в первой координационной сфере атома железа. Пару Si–Si составляют атомы кремния, расположенные по ребру ОЦК-ячейки, вдоль ОЛН $\langle 100 \rangle$ и являющиеся вторыми ближайшими соседями, что соответствует ближнему порядку $B2$ -типа.

Перестройка ориентации пар Si–Si не происходит спонтанно, требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига в ферромагнитном состоянии. После термической обработки в монокристаллах железокремнистых сплавов обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ -типа [22]. За счет преимущественной ориентации $B2$ -кластеров протяженность областей $B2$ -фазы вдоль оси НМА больше, а в поперечном направлении меньше, что является прямым доказательством направленного упорядочения пар атомов кремния в Fe–Si-сплавах, объясняющее возникновение и стабильность одноосной магнитной анизотропии [27].

Для анализа распределения намагниченности в образцах сплавов в виде отношений A_2/A_1 и A_5/A_6 имеет значение угловая зависимость интенсивности ядерных переходов. Так, если θ представляет собой угол между направлением потока гамма-квантов и направлением магнитного поля, то различным переходам соответствуют следующие угловые зависимости интенсивностей – площадей под соответствующими пиками [33]: для крайних линий $A_1 = A_6 = \frac{3}{4} (1 + \cos^2\theta)$; для средних линий $A_2 = A_5 = \sin^2\theta$ и для внутрен-

них линий $A_3 = A_4 = \frac{1}{4} (1 + \cos^2\theta)$. Независимо от величины угла θ отношения внутренних и крайних линий (A_3/A_1 или A_4/A_6) равно $\frac{1}{3}$, а отношения A_2/A_1 и A_5/A_6 меняются с углом: при $\theta = 0^\circ$ $A_2/A_1 = A_5/A_6 = 0$, при $\theta = 90^\circ - 1.33(3)$ и при $\theta = 45^\circ - 0.44(4)$. Здесь перечислены только такие углы θ , которые соответствуют возможным ориентациям осей $\langle 100 \rangle$ изучаемых монокристаллов относительно пучка гамма-квантов.

В любом монокристаллическом образце сплава железа с кремнием, имеющем ОЦК-решетку, имеется три ОЛН $\langle 100 \rangle$, вдоль которых стремится ориентироваться спонтанная намагниченность. Более того, в пределах одного домена намагниченность ориентируется вдоль одной из таких осей. На границах доменов имеются доменные стенки, в пределах которых происходит разворот намагниченности и возможны другие ориентации локальной намагниченности. Но их влиянием на среднюю намагниченность в данном рассмотрении можно пренебречь из-за их относительной тонкости (10–100 нм при ширине домена около 10^6 нм) и, следовательно, из-за их малой доли в общем объеме образца.

Положим, что v_1, v_2 и v_3 – относительные доли объемов образца, которые намагничены параллельно ОЛН $[100]$, $[010]$ и $[001]$ соответственно. Ориентация образца относительно кристаллографических осей схематически показана на рис. 2.

Естественно, что доли v_1, v_2 и v_3 подчинены условию – сумма всех трех долей составляет весь объем образца:

$$v_1 + v_2 + v_3 = 1.$$

В случае GO-кристаллографических осей ОЛН $[001]$ лежит в плоскости образца, две другие оси $[100]$ и $[010]$ составляют углы около 45° с плоскостью образца, имеющего форму тонкого

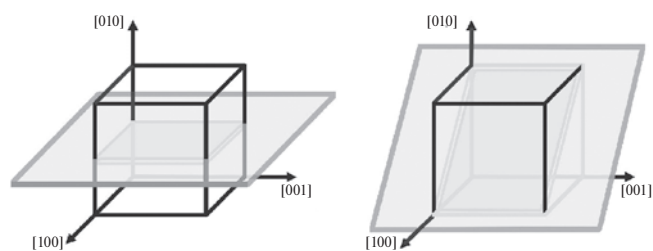


Рис. 2. Ориентация плоскости тонкого монокристаллического образца (показана серой плоскостью) относительно кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ и кубической элементарной ячейки (показана кубом из широких черных линий) в случае СО образцов – слева и в случае GO – справа.

диска. Распределение намагниченности вдоль осей [100] и [010] является равновероятным, если образец не подвергался специальным обработкам под влиянием внешних воздействий, которые могут привести к асимметрии распределения намагниченности, тогда:

$$v_1 = v_2 \text{ или } v_1 + v_2 = 1 - v_3.$$

Если гамма-излучение при измерении ЯГР-спектра падает на образец нормально к его поверхности, то возможно наблюдать следующие соотношения интегральной интенсивности крайних пиков в секстетах: $\frac{A_2}{A_1}$ или $\frac{A_5}{A_6}$. Если:

1 – намагниченность ориентирована только вдоль оси [001], которая лежит в плоскости образца, тогда

$$\alpha_3 = \frac{A_2}{A_1} = \frac{4}{3} \approx 1.33(3);$$

2 – намагниченность ориентирована только вдоль осей [100] и [010], тогда

$$\alpha_2 = \alpha_1 = \frac{A_2}{A_1} = \frac{4}{9} \approx 0.44(4).$$

Соотношение $\frac{A_2}{A_1}$ или $\frac{A_5}{A_6}$ не может принимать значения, меньше, чем 0.44 (или 4/9), потому что у образцов с ГО нет легких осей, ориентированных перпендикулярно к поверхности образца, вдоль которых можно собрать существенную долю намагниченности. Такие распределения могли бы вносить вклад в отношение

$$\frac{A_2}{A_1} = 0.0.$$

Незначительной долей, которая может быть при разворотах намагниченности в доменных границах, пренебрегаем из-за их относительной тонкости и, следовательно, из-за их малой доли в общем объеме.

Суммарный эффект формируется аддитивно из вкладов от трех вариантов распределения намагниченности вдоль трех осей легкого намагничивания, а именно:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{A_2}{A_1} = \alpha_3 v_3 + \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 = \\ &= \alpha_3 v_3 + \alpha_1 (v_1 + v_2) \end{aligned}$$

или

$$\alpha = \frac{A_2}{A_1} = \alpha_3 v_3 + \alpha_1 (1 - v_3).$$

Если из экспериментального спектра определить отношение интегральных интенсивностей $\frac{A_2}{A_1}$, то можно легко вычислить относительную долю областей образца, которые намагничены вдоль оси [001], лежащей в плоскости образца с ГО:

$$v_3 = \frac{A_2 - \alpha_1}{\alpha_3 - \alpha_1}$$

или

$$v_3 = \frac{\alpha - \alpha_1}{\alpha_3 - \alpha_1}.$$

Вдоль других осей:

$$v_1 = v_2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{(\alpha - \alpha_1)}{(\alpha_3 - \alpha_1)} \right] \text{ или } v_1 = v_2 = \frac{1 - v_3}{2}.$$

В случае «кубической» ориентации осей в образце: ОЛН [100] и [001] лежат в плоскости образца, третья ось [010] является нормальной к плоскости образца, имеющего форму тонкого диска (рис. 2). Определим относительные доли объемов образца v_1 , v_2 и v_3 , которые соответственно намагничены параллельно ОЛН [100], [010] и [001]. Доли v_1 , v_2 и v_3 подчинены следующим условиям:

1. Сумма всех трех долей составляет весь объем образца (если не учитывать разворот намагниченности в доменных стенках):

$$v_1 + v_2 + v_3 = 1.$$

2. Распределение намагниченности вдоль осей [100] и [001] является равновероятным, если образец не подвергался специальным обработкам под влиянием внешних воздействий, которые могут привести к асимметрии распределения намагниченности, то

$$v_1 = v_3 \text{ или } v_1 + v_3 = 1 - v_2.$$

Если гамма-излучение при измерении ЯГР-спектра падает на образец нормально к его поверхности, то возможно наблюдать следующие соотношения интегральной интенсивности крайних пиков в секстетах: $\frac{A_2}{A_1}$ или $\frac{A_5}{A_6}$. В случае, когда:

1 – намагниченность ориентирована только вдоль осей [100] и [001], которые лежат в плоскости образца, тогда

$$\alpha_1 = \frac{A_2}{A_1} = \frac{4}{3} \approx 1.33(3);$$

2 – намагненность ориентирована только вдоль оси [010], тогда

$$\alpha_2 = \frac{A_2}{A_1} = 0.$$

Суммарный эффект формируется аддитивно из вкладов от трех вариантов распределения намагненности вдоль трех ОЛН, а именно:

$$\alpha = \frac{A_2}{A_1} = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_3 v_3$$

или

$$\alpha = \frac{A_2}{A_1} = \alpha_1 (v_1 + v_3) + \alpha_2 v_2.$$

Если из экспериментального спектра определить отношение интегральных интенсивностей $\frac{A_2}{A_1}$, то можно вычислить относительную долю областей образца, которые намагнены вдоль осей [100] и [010], лежащих в плоскости образца с СО:

$$v_1 + v_3 = \frac{A_2}{A_1} \times \frac{1}{\alpha_1}, \text{ а } v_2 = 1 - (v_1 + v_3)$$

или

$$v_1 = v_3 = \frac{1}{2} \times \frac{A_2}{A_1} \times \frac{1}{\alpha_1}; v_2 = 1 - \frac{A_2}{A_1} \times \frac{1}{\alpha_1},$$

где $\alpha_1 = 1.33$.

Сумма $v_1 + v_3$ показывает, какова доля намагненности, лежащая в плоскости образца.

Параметры ЯГР-спектров $A_2/A_1 = A_5/A_6$ исследованных образцов и результаты вычислений долей v_1 , v_2 и v_3 приведены в табл. 2. В закаленном образце с ГО-кристаллографических (легких) осей распределение намагненности по легким осям примерно равновероятное (с уче-

том погрешности 1.6%). При 6 ат.% кремния 32–35% вдоль одной из осей. При 5 ат.% Si и СО кристаллографических (легких) осей от 2×30% в плоскости образца (вдоль двух осей) и до 39% вдоль легкой оси, нормальной к этой плоскости (погрешность 1.3%). При 8 ат.% Si – от 2×33% в плоскости и до 35% для третьей легкой оси – нормальной к плоскости образца (погрешность 1%). Наблюдаемое примерно равновероятное распределение намагненности в образцах сплава после закалки в воду из парамагнитного состояния, по-видимому, объясняется тем, что в парамагнитном состоянии магнитные моменты на атомах железа ориентируются равновероятно по всем направлениям, при закалке такое примерно равновероятное распределение замораживается. При этом формируются домены, намагненность в каждом из которых сворачивается к одной из ОЛН, что дает примерно равновероятное распределение в объеме образца. Имеются наблюдения, которые показывают, что в результате быстрого охлаждения образцов FeSi-сплава, содержащего 3–4 вес.% (6–8 ат.%) Si, улучшаются их мягкие магнитные свойства, что является следствием дестабилизации доменной структуры (ДС) и облегчения последующих процессов намагничивания и перемагничивания [34–35].

Следует отметить, что после перемагничивания ДС может изменять свой вид, и форма образца в виде тонкого плоского диска не склоняет намагненность преимущественно в его плоскость.

Отжиг в ферромагнитном состоянии приводит к перераспределению намагненности в направлении осей легкого намагничивания, лежащих в плоскости образца. В образце сплава, содержащем 6 ат.% Si (ГО), в плоскости сосре-

Таблица 2. Распределение намагненности по направлениям (в процентах). В образцах с ГО v_3 – доля намагненности вдоль ОЛН, лежащей в плоскости образца, v_1 и v_2 – доли намагненности вдоль ОЛН, направленных под углом 45° к плоскости образца. В образцах с СО v_1 и v_3 – доли намагненности вдоль ОЛН, лежащих в плоскости образца, v_2 – доля намагненности вдоль ОЛН, направленных под углом 90° к плоскости образца

Ориентация	C_{Si} , ат.%	Обработка	$\frac{A_2}{A_1}$ или $\frac{A_5}{A_6}$	v_1	v_2	v_3
ГО	6	закалка	0.76(4)	32.5(1.6)	32.5(1.6)	35.0(1.7)
ГО	6	отжиг	0.99(4)	19.1(0.9)	19.1(0.9)	61.9(2.8)
СО	5	закалка	0.81(3)	30.4(1.0)	39.3(1.3)	30.4(1.0)
СО	8	закалка	0.87(2)	32.6(0.9)	34.9(0.9)	32.6(0.9)
СО	8	отжиг	1.05(6)	39.2(2.2)	21.5(1.2)	39.2(2.2)

дотачивается около 62% намагниченности (погрешность 2.8%), вдоль двух других осей по 19% (погрешность 1%). При СО легких осей и содержания кремния 8 ат.% в плоскости вдоль двух осей по 39% (погрешность 2%), в сумме 78%. Вдоль третьей оси, нормальной к плоскости образца, – 22% (погрешность 1.2%). В образце с СО осей доля намагниченности в плоскости образца на 10–20% больше, чем при ГО. В результате ферромагнитного отжига доля намагниченности, лежащей в плоскости образца, увеличивается до 60–80%. Выходящие из этой плоскости легкие оси содержат примерно одинаковую долю намагниченности около 20%. Сформировавшаяся при отжиге доменная структура стабилизирована 90-градусными границами, поэтому после перемагничивания она возвращается к исходному виду [36–37].

В структуре железокремнистых сплавов при 5–10 ат.% Si имеются пары атомов кремния ($B2$ -кластеры), оси которых в кристаллах могут ориентироваться только вдоль ОЛН [19, 22, 24]. Во время отжига в ферромагнитном состоянии под действием спонтанной намагниченности происходит диффузионное перераспределение осей $B2$ -пар вдоль локального магнитного поля. После охлаждения сложившийся направленный ближний порядок сохраняется. Именно направленное упорядочение Si–Si-пар является ответственным за стабилизацию доменной структуры с преимущественной ориентацией намагниченности в плоскости образца [27]. При ГО осей ДС стабилизируется в виде полосовой доменной структуры с 180-градусными границами, при СО – в виде взаимно замыкающих доменов с 90-градусными границами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя чувствительность метода мессбауэровской спектроскопии к ориентации намагниченности относительно направления распространения пучка гамма-квантов, наблюдали изменения объемных долей по-разному намагниченных областей Fe–Si-сплавов, которые происходят под влиянием таких термических обработок, как закалка из парамагнитного состояния и отжиг в ферромагнитном состоянии. Для объяснения эффектов термических обработок использованы современные представления о закономерностях формирования структуры и свойств магнитомягких железокремнистых сплавов.

При замещении атомов железа в ОЦК-решетке атомами кремния формируется ближний порядок $B2$ -типа. Независимо от условий обработки в сплавах образуются кластеры, состоящие из двух состыкованных гранями $B2$ -элементарных ячеек. $B2$ -кластеры имеют анизотропную форму – они более вытянутые вдоль одной из ОЛН $\langle 100 \rangle$, и центрированы парой атомов Si–Si, являющихся вторыми соседями. При отжиге в магнитном поле или в поле спонтанной намагниченности $B2$ -кластеры преимущественно ориентируются параллельно локальным магнитным моментам. После охлаждения сложившееся в результате термической обработки упорядочение сохраняется и является ответственным за магнитную доменную структуру и распределение намагниченности в объеме образца.

Во время выдержки в парамагнитном состоянии (при температурах $T_{an} > T_C$) ориентация $B2$ -кластеров становится разупорядоченной (равновероятной) из-за разупорядочения магнитных моментов атомов железа. После быстрого охлаждения с помощью закалки в воду разупорядочение $B2$ -кластеров сохраняется, и локальная намагниченность равновероятно распределяется вдоль трех ОЛН. Доменная структура получается дестабилизированной.

При ферромагнитном отжиге ($T_{an} < T_C$) в каждом домене происходит ТМО в поле спонтанной намагниченности, для которой из-за дисковой формы образцов энергетически выгоднее ориентироваться в их плоскости. А $B2$ -кластеры преимущественно выстраиваются вдоль локального магнитного поля. Поэтому после охлаждения основная доля намагниченности лежит в плоскости образца – при ГО кристаллических осей около 60% и около 80% при СО. Доменная структура стабилизируется.

Ориентация намагниченности и ее изменения при термических обработках объясняются разупорядочением или, наоборот, направленным упорядочением кластеров $B2$ -типа, центрированных парами атомов кремния (Si–Si пары Нееля), что лежит в основе современных представлений о формировании структуры и свойств железокремнистых сплавов. Предложенный метод определения ориентации магнитных моментов, использующий параметры мессбауэровских секстетов, является весьма перспективным для оценки влияния термических обработок на магнитные свойства монокристаллических образцов сплавов железа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Магнит», Г. р. № 122021000034-9), 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. *Лесник А.Г.* Наведенная магнитная анизотропия Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
2. *Neél L.* Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation // *J. Phys.-Paris.* 1954. V. 15. № 4. 225–239.
3. *Taniguchi S., Yamamoto M.* A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions // *Sci. Rep. Res. Tohoku A.* 1954. V. 6. P. 330–332.
4. *Кекало И.Б., Самарин Б.А.* Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: Учебник для ВУЗов. М.: Металлургия, 1989. 496 с.
5. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: Иностранная литература, 1956. 784 с.
6. *Kubaschewski O.* Phase Diagrams of Binary Fe-based Systems. Berlin: Springer-Verlag, Heidelberg, 1982. 185 p.
7. *Meinhardt D., Krisement O.* Fernordnung in system eisen-silizium // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1965. V. 36. № 4. P. 293–297.
8. *Pepperhoff W., Ettwig H.-H.* Über die spezifischen Warmen von Eisen-Silizium-Legierungen // *Z. Angew. Phys.* 1967. V. 22. № 6. P. 496–499.
9. *Papadimitriou G., Genin J.M.* Mössbauer Effect Evidence of an Ordered Fe₁₅Si Solid Solution and Hyperfine Field Interpretation of Ordered Fe-Si Alloys // *Phys. Stat. Solid. A.* 1972. V. 9. № 1. P. K19–K23.
10. *Haggstrom L., Grånäs L., Wäppling R., Devanarayanan S.* Mössbauer Study of Ordering in FeSi Alloys // *Phys. Scripta.* 1973. V. 7. № 3. P. 125–131.
11. *Rixecker G., Schaaf P., Gonser U.* On the interpretation of the Mössbauer spectra of ordered Fe-Si alloys // *Phys. Stat. Solid. A.* 1993. V. 139. № 2. P. 309–320.
12. *Ros T., Ruiz D., Houbaert Y., Vandenberghe R.E.* Study of ordering phenomena in high silicon electrical steel (up to 12.5 at.%) by Mössbauer spectroscopy // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 242–245. № 1. P. 208–211.
13. *Hilfrich K., Kölker W., Petry W., Scharpf O., Nembach E.* The states of order and the phase diagram of Fe_{1-x}Si_x, 0.06 ≤ x ≤ 0.20, investigated by neutron scattering // *Acta. Metall. Mater.* 1994. V. 42. № 3. P. 743–748.
14. *Hilfrich K., Koelker W., Petry W., Scharpf O., Nembach E.* Revision of the Fe-Si-phase diagram: No B2-phase for 7.6 at.% ≤ C_{Si} ≤ 10.2 at.% // *Scripta. Metall. Mater.* 1990. V. 24. № 1. P. 39–44.
15. *Nembach E., Hilfrich K., Ebel Th., Scharpf O.* Order in commercial grain-oriented iron-silicon sheets // *Physica B.* 1992. V. 180–181. № 1. P. 49–50.
16. *Hilfrich K., Scharpf O., Nembach E.* The state of order of grain-oriented iron-silicon transformer sheets investigated by neutron scattering // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 4. P. 2354–2358.
17. *Власова Е.Н., Молотилов Б.В.* Влияние примесей внедрения на тонкую структуру железокремниевое твердого раствора / Прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1979. № 5. С. 71–78.
18. *Neurath P.W.* Magnetic Annealing and Directional Ordering // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. № 4. P. 1315–1316.
19. *Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лушкина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В.* Ближний порядок в монокристаллах α-Fe-Si // *ФММ.* 2001. Т. 92. № 2. С. 95–100.
20. *Chernenkov Yu.P., Fedorov V.I., Lukshina V.A., Sokolov B.K., Ershov N.V.* Short-range order in α-Fe-Si single crystals // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 254–255. P. 346–348.
21. *Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лушкина В.А., Соколов 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.
22. *Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshina 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.
23. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лушкина В.А., Федоров В.И.* Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe-Si в α-области фазовой диаграммы // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 3. С. 417–422.
24. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лушкина В.А., Федоров В.И.* Структура сплавов α-FeSi с 8 и 10 ат.% кремния // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
25. *Ершов Н.В., Клейнерман Н.М., Лушкина В.А., Пилюгин В.П., Сериков В.В.* Особенности локальной атомной структуры сплава Fe-Si в α-области фазовой диаграммы // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 6. С. 1165–1171.
26. *Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Лушкина В.А., Ершов Н.В.* Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x (x=0.05–0.08) с наведенной магнитной анизотропией // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 2. С. 316–322.

27. Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лушкина 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.
28. Hubert A., Schäfer R. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures. Berlin: Springer Heidelberg, 2014. 696 p.
29. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. 438 с.
30. Старцева Е.В., Шулика В.В. Связь эффективности термомагнитной обработки и формы кривой температурной зависимости начальной проницаемости железокремнистых сплавов // ФММ. 1974. Т. 37. № 1. С. 98–106.
31. Stearns M.B. Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundances of the Various Fe Sites in FeSi Alloys // Phys. Rev. 1963. V. 129. № 3. P. 1136–1144.
32. 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. № 2. P. 439–453.
33. Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения. М.: Мир, 1966. 250 с.
34. Шулика В.В., Старцева И.Е., Шур Я.С. Влияние дестабилизации доменной структуры, вызванной быстрым охлаждением на магнитные свойства кремнистого железа // ФММ. 1981. Т. 51. № 5. С. 1073–1076.
35. Startseva I.E., Shulika V.V., Lukshina V.A. Effect of quenching destabilization on domain structure on magnetic properties of silicon iron // J. Magn. Mater. 1984. V. 41. № 1. P. 292–294.
36. Старцева И.Е., Шур Я.С. Термомагнитная обработка монокристаллов кремнистого железа и ее влияние на доменную структуру // ФММ. 1967. Т. 23. № 5. С. 849–856.
37. Старцева И.Е., Шулика В.В., Шур Я.С. Влияние индуцированной магнитной анизотропии на магнитные свойства и доменную структуру нетекстурированной трансформаторной стали // Изв. АН СССР. 1972. Т. 36. № 7. С. 1597–1601.

MAGNETIZATION DISTRIBUTION IN SINGLE-CRYSTAL OF IRON-SILICON ALLOYS

N. V. Ershov^{1,*}, N. M. Kleinerman¹, V. A. Lukshina¹, and A. V. Timofeeva¹

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

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

The magnetization distribution in a single-crystalline silicon iron following quenching at the paramagnetic state and after annealing in the ferromagnetic state has been determined by Mössbauer spectroscopy. The specimens containing 5, 6, and 8 at % of silicon had cubic ($\{100\}\langle 001\rangle$) and Goss ($\{011\}\langle 100\rangle$) orientations of crystallographic axes. An original method of calculating the relative fractions of magnetization oriented along the magnetic easy axes, including in the plane of a single-crystal specimen or at an angle to this plane, was proposed. The parameters obtained as a result of discrete approximation of the Mössbauer spectra were used. It is shown that following quenching at the paramagnetic state the magnetization is oriented approximately equidistantly along the three $\langle 100\rangle$ axes, while after ferromagnetic annealing it redistributes along the $\langle 100\rangle$ directions lying in the specimen plane.

Keywords: iron-silicon alloys, single-crystals, Mössbauer effect, magnetization distribution, magnetic easy axes

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО В ЧИСТОМ И РАЗБАВЛЕННОМ РЕЖИМАХ

© 2024 г. Г. Я. Агаева^{а, *}, А. Б. Бабаев^а, А. К. Мургазаев^а

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

*e-mail: ataeva20102014@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Методом Монте-Карло проведено моделирование пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах. Рассмотрены системы с линейными размерами $L \times L = N$, $L = 20 \div 120$ в единицах межатомной длины при концентрации спинов $p = 1.00, 0.90$. Полученные численные данные свидетельствуют о том, что в пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке наблюдается фазовый переход первого рода в соответствии с теорией. Внесение незначительного немагнитного беспорядка в рассматриваемую модель приводит к фазовому переходу второго рода. Методом кумулянтов Биндера четвертого порядка и гистограммным анализом данных уточнено значение локализации для температуры T_l фазового перехода первого рода в неразбавленном режиме.

Ключевые слова: кумулянты Биндера, модель Поттса, метод Монте-Карло, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0015323024080028 EDN: JWXSM

ВВЕДЕНИЕ

Использование новейших алгоритмов методов Монте-Карло, позволяющих имитировать поведение систем при различных условиях и взаимодействиях, а также возросшие вычислительные возможности современных компьютеров позволяют исследователям получить углубленное понимание фазовых переходов (ФП) и критических явлений в различных системах, проверить и уточнить теоретические модели [1]. Модель Поттса, основываясь на методах статистической механики, позволяет исследовать различные аспекты физических явлений, предсказать поведение сложных систем в зависимости от условий, анализировать их структуру и динамику, исследовать магнитные и критические свойства материалов. Интерес к модели Поттса обусловлен тем, что она служит основой теоретического описания широкого ряда разнообразных объектов и явлений в физике конденсированных сред [2]. К их числу относятся сложные магнетики, сегнетоэлектрики, многокомпонентные сплавы и жидкие смеси, а также адсорбция благородных газов на адсорбентах типа графита. Модель Поттса проста, но не три-

виальна в содержании и полностью отвечает основополагающему требованию, позволяющему изучать фазовые переходы и мультикритические явления [3]. Теория предполагает [2, 4], что в пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке должен наблюдаться ФП первого рода при температуре $T_l = 1.3445$. Однако справедливость этого значения T_l до настоящего времени для этой модели не была проверена. Кроме того, на этой модели можно проверить влияние немагнитного беспорядка на фазовый переход первого рода и изучить его особенности. В связи с этим основной целью настоящей работы является проверка справедливости теоретического предположения о роде и локализации температуры T_l ФП в пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах.

СЛАБО РАЗБАВЛЕННАЯ ПЯТИКОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ПОТТСА НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

В настоящей работе рассматривается слабо разбавленная пятикомпонентная ферромагнитная модель Поттса на треугольной решетке.

При построении этой модели необходимо иметь в виду следующие особенности [3]:

1. В узлах рассматриваемой решетки расположены спины S_i , которые могут ориентироваться в q -симметричных направлениях гипертетраэдра с размерностью $q-1$, так что углы между любыми двумя направлениями спинов равны.

2. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях (безразлично, в каких именно) или хотя бы в одном узле размещен немагнитный атом, и равна $|J|$, если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях (опять же, все равно, в каких именно). С учетом этих особенностей гамильтониан пятикомпонентной модели Поттса может быть представлен в следующем виде [3, 4]:

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, \quad (1)$$

где J – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших спинов, P_i – число различных состояний спина S_i , ρ_i – случайная величина, равная 1, если узел i занят магнитным атомом, и 0, если узел занят немагнитной примесью. Суммирование в выражении (1) ведется по ближайшим соседям. При компьютерном моделировании нами использован кластерный алгоритм Вольфа метода Монте-Карло [5]. Начальные конфигурации задавали таким образом, чтобы все спины находились в одинаковых состояниях. Для вывода системы в равновесное состояние отсекали неравновесный участок длиной τ_0 для системы с линейным размером L . Этот неравновесный участок отбрасывали. В каждой цепи усреднение проводили по участку марковской цепи длиной до $\tau=500\tau_0$. Для самой большой системы $L=120$, $\tau_0=1.8 \times 10^5$ МК шагов/спин в неразбавленном режиме и $\tau_0=2.2 \times 10^5$ МК шагов/спин в слабо разбавленном режиме при концентрации спинов $p=0.90$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для наблюдения за температурным ходом внутренней энергии U , намагниченности m , магнитного вклада в теплоемкость C и магнитной восприимчивости χ использованы следующие соотношения [6, 7]:

$$U = [\langle U \rangle] = \frac{1}{N} [\langle H \rangle], \quad (2)$$

$$m = \frac{\left[q \left(\frac{N_{\max}}{N} \right) - 1 \right]}{q - 1}, \quad (3)$$

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

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

где $K=|J|/k_B T$, $N_{\max} = \max \{N_1, N_2, N_3, N_4, N_5\}$, N_i – число спинов в состоянии с P_i , $N=pL^2$ – число магнитных узлов, угловые скобки означают термодинамическое усреднение. На рис. 1 представлены температурные зависимости внутренней энергии для пятикомпонентной модели Поттса для спиновых систем с линейными размерами $L \times L$, где $L=120$. Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превосходит размеров символов, используемых для обозначения зависимости. Как видно из рис. 1 для чистой системы ($p=1.0$) в области ФП наблюдается конечный скачок внутренней энергии, что характерно для ФП первого рода. Наличие незначительного беспорядка подавляет ФП первого рода.

На рис. 2, рис. 3 и рис. 4 представлены температурные зависимости теплоемкости C , восприимчивости χ и намагниченности m для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах соответственно.

Как видно из рис. 2 и рис. 3, в зависимостях теплоемкости C и восприимчивости χ от температуры T в однородной системе, описываемой пятикомпонентной моделью Поттса, в точке фазового перехода проявляются “всплески”, характерные для фазового перехода первого рода. Внесение в систему немагнитных примесей приводит к уменьшению максимумов восприимчи-

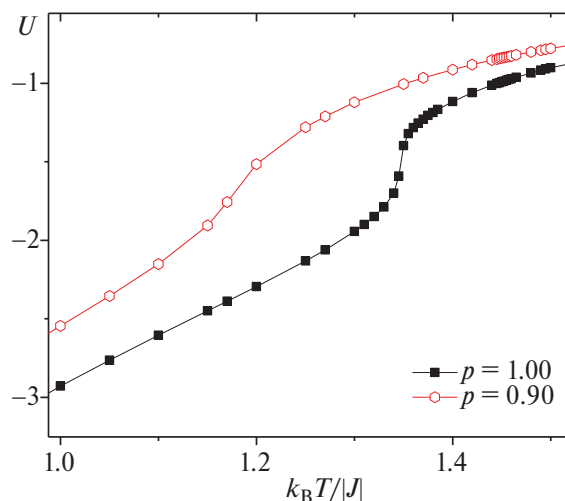


Рис. 1. Температурная зависимость внутренней энергии для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах.

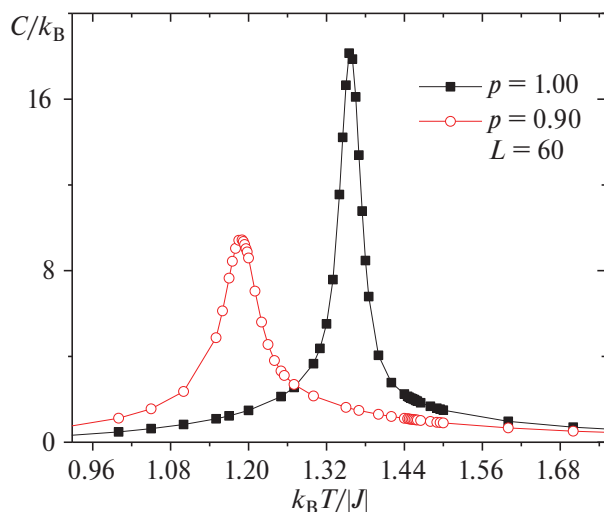


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах.

ности и теплоемкости и их смещению в сторону низких температур. Температурные зависимости намагниченности m для двух значений p приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, наблюдается монотонное уменьшение намагниченности с ростом температуры и смещение их спада в сторону низких температур с внесением слабого беспорядка.

При компьютерном моделировании спиновой системы, для определения температуры фазового перехода T_l часто используют метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [8]:

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

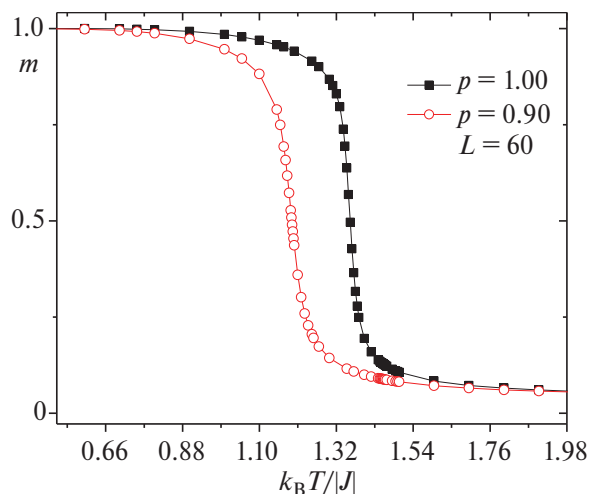


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности m для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах.

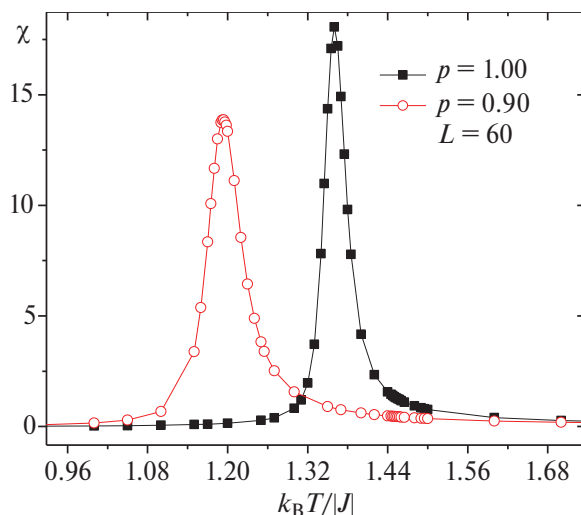


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости χ для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в чистом и разбавленном режимах.

$$U_L(T, p) = 1 - \frac{\langle m^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle m^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (7)$$

где E — энергия и m — намагниченность системы с линейным размером L . Выражения (6) и (7) позволяют определить T_l с большой точностью для фазовых переходов первого и второго рода соответственно. Также данный метод хорошо зарекомендовал себя и при определении рода ФП. Анализ численных данных с применением этого метода представлен в работах [9–11]. Отличительные черты, характерные для ФП первого рода [12]: величина $V_L(T)$ стремится к некоторому нетривиальному значению V^* согласно выражению:

$$V(T, p) = V^* + bL^{-d}, \quad (8)$$

при $L \rightarrow \infty$ и $T = T_l(L)$, где V^* отлична от $2/3$, что и продемонстрировано на рис. 5, вставка, для пятикомпонентной модели Поттса в неразбавленном режиме. Кроме того, из рис. 5 также видно, что положение минимумов кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ также стремится к значению $T_l = 1.344(1)$. Это значение в рамках погрешности находится в хорошем приближении с теоретическим значением $T_l = 1/K_c = 1.3445$, приведенным в работе [3]. Характерные зависимости кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ для пятикомпонентной модели Поттса от температуры для систем с разными линейными размерами L приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, кумулянты Биндера не имеют ярко выраженной точки пере-

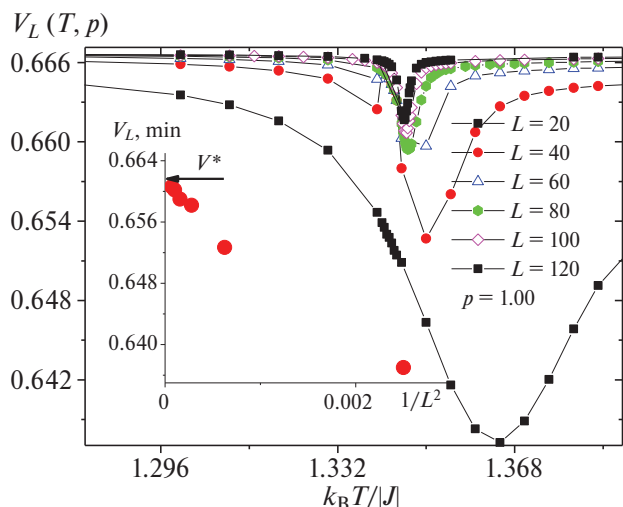


Рис. 5. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке при $p=1.0$.

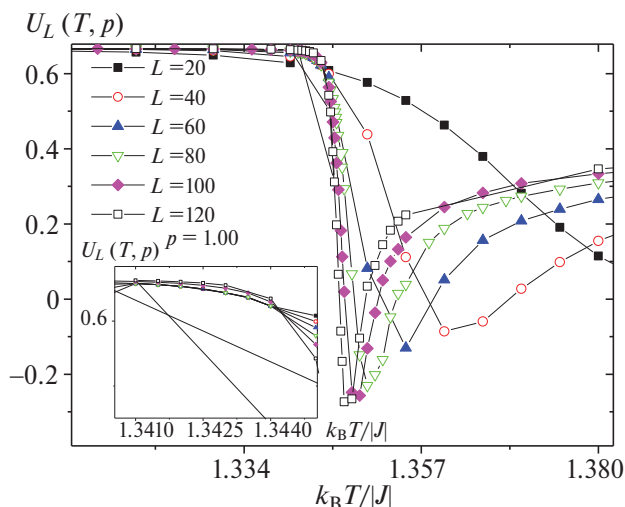


Рис. 6. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке при $p=1.0$.

сечений в области фазового перехода, что свойственно для ФП первого рода.

Зависимости кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ для пятикомпонентной модели Поттса от температуры для систем с разными линейными размерами L при наличии примесей $p=0.90$ приведены на рис. 7. Как видно из рисунка (см. вставку), все температурные зависимости $U_L(T, p)$ в критической области пересекаются в одной точке T_i , что является характерным для ФП второго рода.

Независимо от метода кумулянтов Биндера четвертого порядка нами проведен гистограмм-

ный анализ данных [7] для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке. Использование этого метода позволяет не только оценить надежность и достоверность результатов, полученных методом кумулянтов Биндера четвертого порядка, но и определить ряд других критически важных параметров. В частности, минимальное значение величины L , которое необходимо использовать в вычислительном эксперименте для правильного определения рода фазового перехода.

Гистограммный анализ данных, проведенный для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке вблизи T_p , свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Это продемонстрировано на рис. 8. Как видно из рисунка, бимодальность в распределении энергии наблюдается для систем с $L \geq 80$ и отсутствует для систем с $L=20$ и $L=40$, что говорит о целесообразности гистограммного анализа данных для систем, линейные размеры которых не меньше $L=80$. Наличие бимодальности в распределении энергии свойственно для фазового перехода первого рода. Отдельно проведен гистограммный анализ данных также для трех различных значений температуры вблизи T_i для системы с достаточно большим линейным размером $L=180$. Как видно из рис. 9, на зависимости вероятности P от энергии системы E наблюдается два ярко выраженных пика для всех рассмотренных значений температур.

Гистограммный анализ данных был проведен для пятикомпонентной модели Поттса в слабо

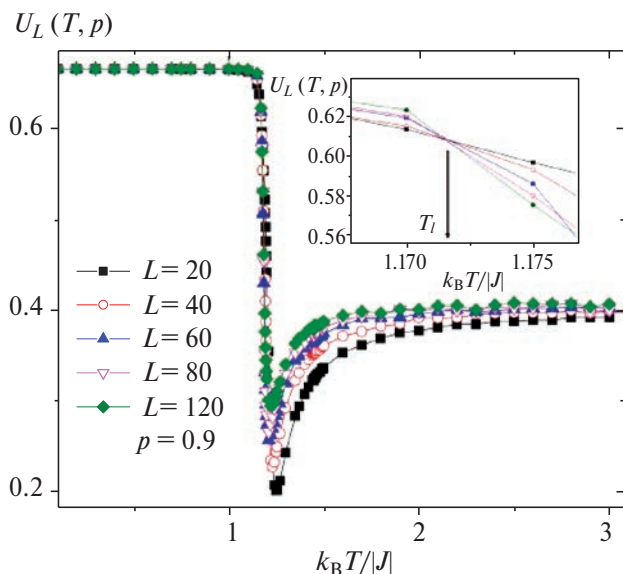


Рис. 7. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ для слабо разбавленной пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке при $p=0.9$.

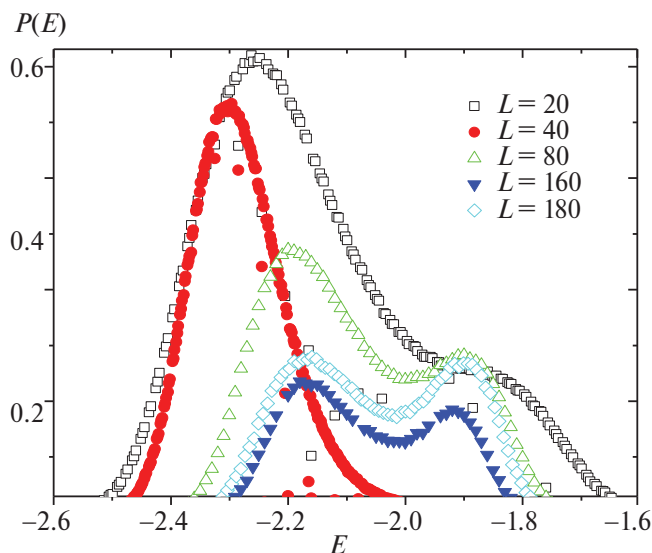


Рис. 8. Гистограмма распределения энергии для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке для различных размеров решетки L при $p=1.0$.

разбавленном режиме при концентрации спинов $p=0.90$. При этом бимодальность в распределении энергии обнаружить не удалось (рис. 10).

Таким образом, результаты моделирования пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке демонстрируют, что в ней наблюдается фазовый переход первого рода в чистом режиме. При этом с применением кумулянтов Биндера четвертого порядка уточнено значение температуры T_l для фазового перехода первого

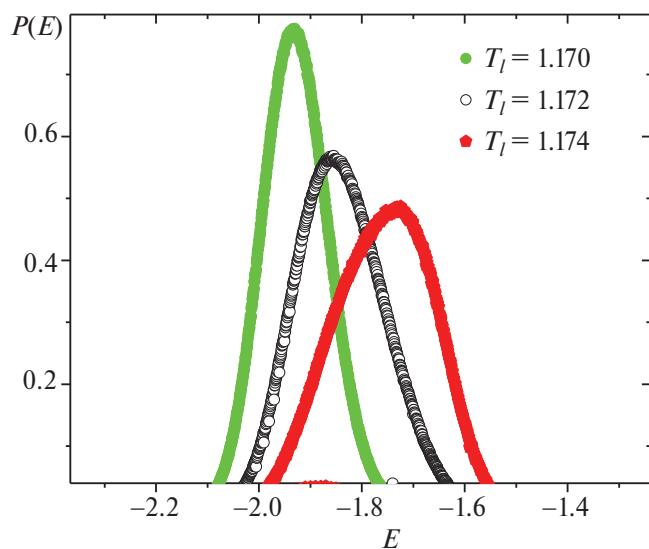


Рис. 10. Гистограмма распределения энергии для слабо разбавленной пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке для различных значений температур вблизи T_l при $p=0.9$.

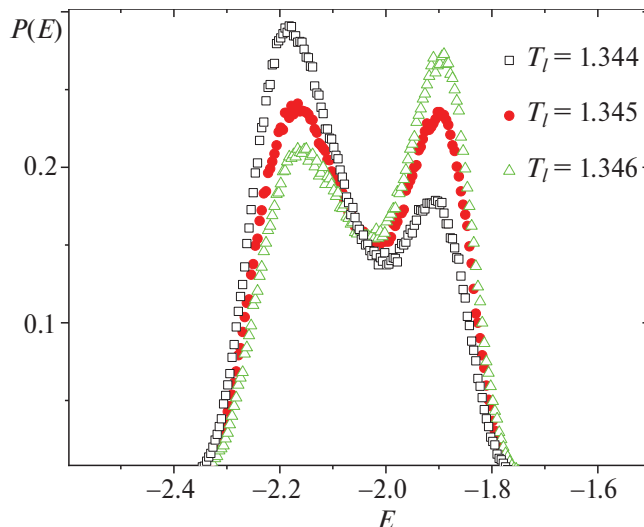


Рис. 9. Гистограмма распределения энергии для пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке для различных значений температур вблизи T_l при $p=1.0$.

рода. Внесение незначительного немагнитного беспорядка в рассматриваемую модель Поттса приводит к фазовому переходу второго рода. Показано, что гистограммный анализ данных является незаменимым инструментом для определения минимальных значений L и других критически важных параметров моделирования, позволяющих правильно определить род фазового перехода в пятикомпонентной модели Поттса.

Исследование термодинамических свойств пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке в широком интервале разбавления и выяснение причины смены фазового перехода первого рода на фазовый переход второго рода в этой модели будет являться предметом отдельного рассмотрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с соблюдением единой методики на основе метода Монте-Карло исследованы термодинамические свойства чистой пятикомпонентной модели Поттса на треугольной решетке и фазовые переходы в различных режимах разбавления. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в рассматриваемой неразбавленной модели Поттса на треугольной решетке наблюдается фазовый переход первого рода в соответствии с предсказаниями аналитических теорий [3, 4, 14]. При этом уточнено значение температуры T_l для фазового перехода первого рода. Показано, что внесение слабого немагнитного беспорядка приводит к смене фа-

зового перехода первого рода на фазовый переход второго рода.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шур Л.Н.* Вычислительная физика и проверка теоретических предсказаний // УФН. 2012. 182. Т. 7. С. 787–792.
2. *Wu F.Y.* Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics. London: World Scientific, 2009. 660 p.
3. *Ермилов А.Н.* Аналитический метод исследования стохастической модели Поттса // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1989. Т. 20. Вып. 6. С. 1479–1544.
4. *Wu F.Y.* The Potts model // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 235–268.
5. *Wolff U.* Collective Monte Carlo Updating for spin systems // Phys. Lett. 1989. V. 62. P. 361–364.
6. *Peczac 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. 6087–6093.
7. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б.* Вычислительная физика и проблемы фазовых переходов. М.: Физматлит, 2023.
8. *Eichhorn K., Binder K.* Monte Carlo investigation of the three-dimensional random-field three-state Potts model // J. Phys.: Cond. Matter. 1996. V. 8. P. 5209–5227.
9. *Murtazaev A.K., Babaev A.B.* The critical behavior of the two-dimensional three-state Potts model on a triangular lattice with quenched disorder // Materials Letters. 2019. V. 238. P. 321–323.
10. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Атаева Г.Я.* Влияние замороженных немагнитных примесей на фазовые переходы в двумерной трехвершинной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке // ФТТ. 2015. Т. 57. № 7. С. 1410–1412.
11. *Бабаев А.Б., Ризванова Т.Р., Муртазаев А.К.* Термодинамические и магнитные свойства трехвершинной модели Поттса на треугольной решетке с учетом взаимодействия вторых ближайших соседей // ФТТ. 2017. Т. 59. № 12. С. 2416–2419.
12. *Loison D. and Schotte K.D.* First and second order transition in frustrated XY systems // Euro. Phys. J. B. 1998. 5. P. 735–743.
13. *Alves N.A., Berg B.A. and Villanova R.* Ising-model Monte Carlo simulations: Density of states and mass gap // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 383–394.
14. *Бектеп P.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.

SIMULATION OF THE FIVE-COMPONENT POTTS MODEL ON TRIANGULAR LATTICE BY THE MONTE CARLO METHOD IN PURE AND DILUTED MODES

G. Ya. Ataeva^{1,*}, A. B. Babaev¹, and A. K. Murtazaev¹

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

*e-mail: ataeva20102014@mail.ru

The Monte Carlo method is used to simulate the five-component Potts model on a triangular lattice in pure and diluted modes. Systems with linear dimensions $L \times L = N$ and $L = 20 \div 120$ in units of interatomic length are considered at spin concentration $p = 1.00$ and 0.90 . The obtained numerical data show that a phase transition of the first kind is observed in the five-component Potts model on a triangular lattice according to the theory. Introduction of an insignificant nonmagnetic order into the considered model leads to the phase transition of the second kind. The fourth-order method of Binder cumulants and the histogram analysis are used to refine the value of localization of the temperature T_l of phase transition of the first kind in the undiluted mode.

Keywords: Binder cumulants, Potts model, Monte Carlo method, phase transition

СТРУКТУРА И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ И $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ С ЭФФЕКТОМ ГИГАНТСКОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2024 г. И. А. Найданов^{а, *}, М. А. Миляев^а, В. В. Проглядо^а, В. В. Устинов^а

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

*e-mail: naydenus@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 09.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Исследованы структурные и магниторезистивные свойства многослойных наноструктур $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ с количеством магнитных слоев и немагнитных прослоек от 1 до 11. Показано, что в наноструктурах с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ формируются острая аксиальная текстура $\langle 111 \rangle$, более совершенные интерфейсы и наблюдается относительно малый гистерезис магнитосопротивления. Методом атомно-силовой микроскопии оценены шероховатость поверхности и размер кристаллитов в исследуемых образцах. Обнаружено, что с увеличением числа слоев в образцах на основе сплава $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ размер кристаллитов от слоя к слою изменяется слабо в интервале 18–22 нм, в то время как в образцах на основе меди наблюдается значительное увеличение размеров кристаллитов. В сверхрешетках с прослойками Cu обнаружен эффект десятикратного уменьшения магнитосопротивления при малом увеличении толщины слоев $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6$ от 1.5 до 2 нм.

Ключевые слова: сверхрешетки, гигантский магниторезистивный эффект, $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$, малый гистерезис, шероховатость интерфейсов

DOI: 10.31857/S0015323024080038 EDN: JWQSSA

ВВЕДЕНИЕ

Исследование сверхрешеток, в которых наблюдается эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС), представляет интерес с практической точки зрения. Такие наноструктуры находят свое применение в различных приложениях, например, в датчиках магнитных полей. Для этого сверхрешетки помимо большого магнитосопротивления (МС) и высокой чувствительности к магнитному полю также должны обладать минимальным гистерезисом, что позволяет установить однозначное соответствие между величиной сопротивления и напряженностью магнитного поля.

Использование в качестве магнитного материала для сверхрешеток тройных ГЦК-сплавов Co-Fe-Ni позволяет получить малый гистерезис и малые поля насыщения при толщинах медных прослоек, соответствующих второму максимуму межслойного антиферромагнитного взаимодействия [1, 2]. В работах [3, 4] показано, что в сверхрешетках CoFeNi/Cu при оптимально подобранном числе магнитных слоев и их толщин можно получить МС около 30% в магнит-

ных полях 200–300 Э. Наибольшее МС 33% при комнатной температуре получено на сверхрешетках на основе сплава $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6$ [3]. По этой причине данный сплав был выбран для проведения текущих исследований. Ранее также было показано, что использование двойного буферного слоя состава $\text{Ta}/(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}$ позволяет получить сверхрешетки с высокой степенью совершенства аксиальной текстуры $\langle 111 \rangle$, что способствует существенному уменьшению гистерезиса магнитосопротивления [5, 6].

Выбор материала немагнитных прослоек оказывает значительное влияние на функциональные характеристики сверхрешеток. В ГМС-сверхрешетках в качестве немагнитных разделительных слоев наиболее часто используют Cu и сплавы CuAgAu [7, 8]. В работе [9] предложено использовать немагнитные прослойки на основе сплава $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$ вместо медных слоев. Было показано, что при увеличении содержания индия до 5 ат.% в сверхрешетках $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$ наблюдается многократное снижение гистерезиса на магниторезистивной кривой. Данный эффект связан с уменьшением размеров кристалли-

тов в сравнении с прослойками Cu. В работе [9] также было показано, что при оптимизации композиции сверхрешеток $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ можно получить величину ГМС-эффекта более 25% в сочетании со слабым гистерезисом магнитосопротивления в несколько эрстед.

В настоящей работе представлены результаты исследования морфологии поверхности многослойных наноструктур серий $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$, полученных при последовательном увеличении числа ферромагнитных слоев и немагнитных прослоек, а также результаты исследования их магнитотранспортных и структурных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые образцы получены методом магнетронного напыления на установке ULVAC MPS-4000-C6. Напыление выполняли при комнатной температуре на стеклянные подложки с двойным буферным слоем $\text{BL} = \text{Ta}(5 \text{ нм})/(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}(5 \text{ нм})$. Мощность магнетронного испарителя и давление аргона составляло 100 Вт и 0.1 Па соответственно. Число чередующихся ферромагнитных (FM) и немагнитных (NM) слоев в композиции многослойных наноструктур изменяли от 1 до 11, начиная с первого ферромагнитного слоя. В результате наноструктура из 11 слоев представляла собой сверхрешетку $[\text{FM}/\text{NM}]_5/\text{FM}$, где $\text{FM} = \text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6$ и $\text{NM} = \text{Cu}$ или $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$. В качестве защитного слоя использован слой Ta(5 нм). Толщину ферромагнитных слоев и немагнитных прослоек, приведенную далее в скобках в нанометрах, подбирали таким образом, чтобы получить наибольшую величину МС в наноструктурах с максимальным количеством слоев $N = 11$. Для серии образцов с прослойками Cu были подобраны толщины слоев $t_{\text{FM}} = 1.5 \text{ нм}$ и $t_{\text{NM}} = 2.2 \text{ нм}$ (серия I), а для серии с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ (серия II) $t_{\text{FM}} = 2 \text{ нм}$ и $t_{\text{NM}} = 2 \text{ нм}$. Также были подготовлены дополнительные образцы с $\text{NM} = \text{Cu}$ и $N = 11$ с толщиной ферромагнитных слоев 1.5 и 1.8 нм.

Исследование структуры пленок проведено методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CoK}\alpha$. Степень совершенства текстуры $\langle 111 \rangle$ в образцах определена методом кривых качания. Также из анализа данных рентгеновской рефлектометрии произведена качественная оценка совершенства интерфейсов многослойных наноструктур.

Исследование морфологии поверхности образцов проведено на атомно-силовом микроскопе (АСМ) SOLVER-NEXT. По изображениям рельефа поверхности образцов была выполнена оценка среднего размера кристаллитов и шероховатости при усреднении данных по 3–6 сканам на участках размером $1 \times 1 \text{ мкм}^2$. Съемка выполнена в полуконтактном режиме с использованием зонда серии HA_NC. Цифровая обработка АСМ-изображений и оценка физических параметров поверхности выполнена при помощи программного обеспечения Image Analysis (NT-MDT). Измерение электросопротивления образцов размерами $2 \times 8 \text{ мм}^2$ выполнено четырехконтактным методом при протекании тока в плоскости слоев. Магнитосопротивление образцов рассчитывали как $\Delta R/R(H) = [(R(H) - R_s)/R_s] \times 100\%$, где R_s – сопротивление образца в поле насыщения. Значение гистерезиса магнитосопротивления ΔH определяли на полувысоте магниторезистивной кривой, измеренной при прямом и обратном направлении магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] было показано, что увеличение концентрации индия до 5 ат. % в сверхрешетках $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$ приводит к уменьшению гистерезиса магнитосопротивления ΔH в несколько раз по сравнению со сверхрешетками $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$. Подобное изменение гистерезиса было обнаружено в текущих исследованиях наноструктур с тройным ферромагнитным сплавом $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6$. На рис. 1 для образцов

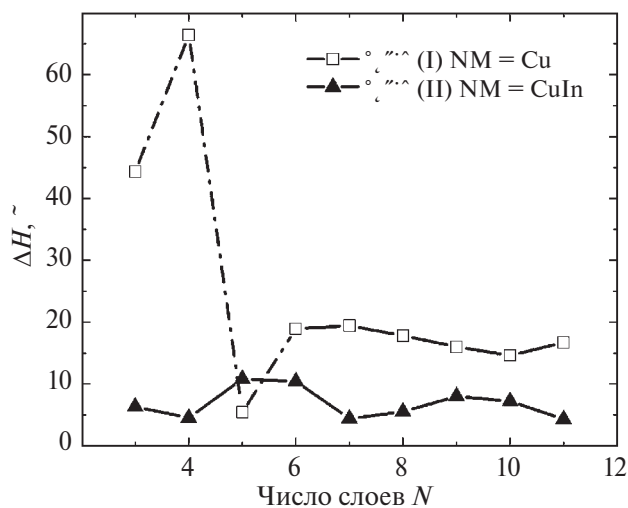


Рис. 1. Зависимость гистерезиса ΔH от числа магнитных и немагнитных слоев для сверхрешеток $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ (серия I) и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ (серия II).

$\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ (серия I) и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ (серия II) показаны экспериментальные зависимости гистерезиса МС от числа слоев N . Видно, что в образцах с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ величина ΔH в 2–4 раза меньше, чем в образцах с прослойками меди. Наибольшее отличие наблюдается в образцах с малым числом слоев $N = 3, 4$.

При анализе магниторезистивных кривых с $N = 3, 4$ серии (I) обнаружено, что величина МС составляет менее 2%, в то время как для аналогичных образцов серии (II) МС достигает 14%. На рис. 2 в качестве примера представлены магниторезистивные кривые для $N = 3$. В образцах с медными слоями, по всей видимости, в нулевом магнитном поле не формируется антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов соседних ферромагнитных слоев, что приводит к уменьшению МС и увеличению ΔH . Для выяснения причин появления обнаруженных особенностей МС указанных образцов необходимо провести дополнительные исследования.

На рис. 3 представлен график изменения среднего размера кристаллитов от числа слоев N . Оценка размера выполнена с помощью АСМ. Отметим, что в структурах с прослойками меди получен более значительный разброс экспериментальных точек. Монотонные кривые на рис. 3 отражают лишь тенденцию изменения среднего размера кристаллитов для двух серий образцов. Видно, что в наноструктурах с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ наблюдается меньший размер кристаллитов, чем в образцах с прослойками

Cu. Следует также отметить, что у двух серий образцов набор слоев при $N = 1$ является одним и тем же — $\text{Ta}/\text{NiFeCr}/\text{CoFeNi}/\text{Ta}$. Отличие имеется лишь в толщине слоев $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6$ на 0.5 нм. Средние размеры кристаллитов в двух наноструктурах, соответствующих случаю $N = 1$, близки друг к другу, как можно было ожидать. Данные, соответствующие случаю $N = 2$, указывают на то, что добавление слоя Cu привело к заметному росту размера кристаллитов, в то время как в структуре с дополнительным слоем $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ размер кристаллитов почти не изменился. Таким образом, увеличение размера кристаллитов в исследованных наноструктурах с прослойками меди начинается уже на первом слое Cu.

Известно, что коэрцитивная сила H_c в поликристаллических ферромагнитных материалах зависит от размеров кристаллитов D как $H_c \sim D^n$, где показатель n зависит от размерности объекта [10, 11]. Для пленочных образцов $n = 2$. Из данных моделей следует, что чем меньше размер кристаллитов в ферромагнетике, тем меньше может быть коэрцитивная сила. Такая корреляция между средними размерами кристаллитов и гистерезисом МС и была обнаружена в исследованных наноструктурах (рис. 1 и рис. 3).

Рентгенографические исследования структуры проведены на наноструктурах с прослойками Cu и $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ и наибольшим числом слоев: BL/ $[\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(1.5)/\text{Cu}(2.2)]_5/\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(1.5)/\text{Ta}(5)$ (образец 1) и BL/ $[\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(2)/\text{Cu}_{96}\text{In}_4(2)]_5/\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(2)/\text{Ta}(5)$ (образец 2). К периодиче-

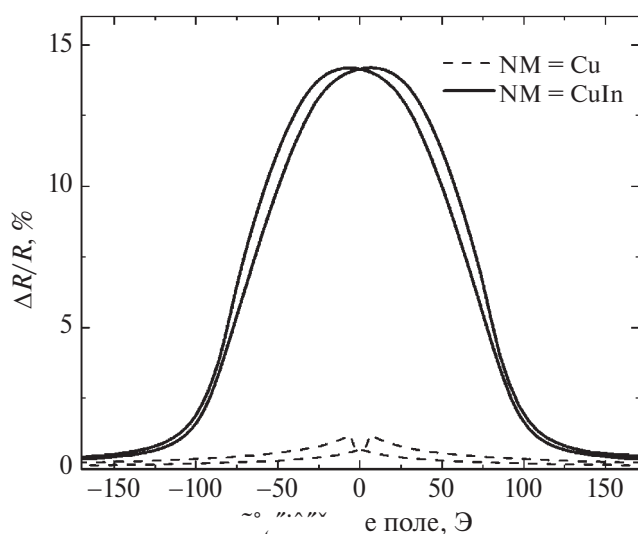


Рис. 2. Кривые магнитосопротивления образцов BL/ $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(1.5)/\text{Cu}(2.2)/\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(1.5)/\text{Ta}(5)$ (серия I, NM — Cu) и BL/ $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(2)/\text{Cu}_{96}\text{In}_4(2)/\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(2)/\text{Ta}(5)$ (серия II, NM — $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$).

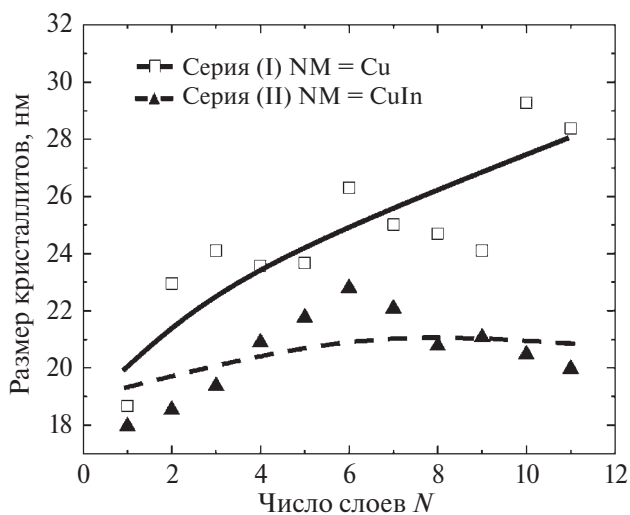


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллитов от числа слоев для многослойных наноструктур $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ (серия I) и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ (серия II).

ским наноструктурам с большим числом пар слоев может быть применимым термин «сверхрешетка». На рис. 4 показаны дифрактограммы для сверхрешеток с числом слоев $N = 11$. Для обоих образцов наблюдаются рефлексы (111) и (222), что указывает на формирование в сверхрешетках ГЦК-структуры. Присутствие только двух брегговских рефлексов свидетельствует о наличии в образцах текстуры $\langle 111 \rangle$, ось которой направлена перпендикулярно плоскости пленок. Для оценки степени совершенства текстуры были измерены кривые качания вокруг рефлекса (111) (на вставке рис. 4). Видно, что кривая качания сверхрешетки с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ обладает большей интенсивностью, а также меньшей шириной на полувысоте. Таким образом, сверхрешетка $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ обладает более совершенной текстурой $\langle 111 \rangle$, чем сверхрешетка $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$. Отметим, что формирование совершенной текстуры и малых размеров кристаллитов способствует уменьшению гистерезиса, что находится в соответствии с данными, приведенными на рис. 1.

Качественная информация о шероховатости межслойных границ (интерфейсов) в исследуемых наноструктурах получена методом малоугловой рентгеновской дифракции. На рис. 5 приведены рефлектограммы, полученные на образцах серий (I) и (II) с числом слоев: $N = 3$ и $N = 11$. На рефлектограммах сверхрешеток с $N = 11$ наблюдаются осцилляции с большим периодом. Данные осцилляции обусловлены

дифракцией рентгеновского излучения на слоях тантала, и они не связаны с межслойными границами. Информация о шероховатости межслойных границ может быть получена из анализа кессиговских осцилляций с малым периодом. Выводы на качественном уровне можно сделать из сравнения формы рефлектограмм — чем более выражены такие осцилляции проявляются, тем более совершенными являются интерфейсы в наноструктурах. Видно, что для малого числа слоев ($N = 3$) амплитуды кессиговских осцилляций для образцов с прослойками Cu и $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ отличаются незначительно. При большом числе слоев ($N = 11$) в образце с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ осцилляции с малым периодом остаются хорошо выраженными. В то же время для образца с прослойками Cu наблюдается существенное уменьшение амплитуды осцилляций. Из указанных результатов следует вывод о том, что для малого числа слоев шероховатости интерфейсов в наноструктурах с различными прослойками являются близкими, а увеличение числа слоев приводит к повышению шероховатости интерфейсов в образцах с прослойками меди. Указанный качественный вывод также подтверждается количественными данными о шероховатости поверхности образцов, полученными при анализе АСМ данных. На рис. 6 показано, что при увеличении числа слоев в наноструктурах с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ амплитуда шероховатости слабо возрастает, в то время как в наноструктурах с прослойками Cu наблюдается значительное

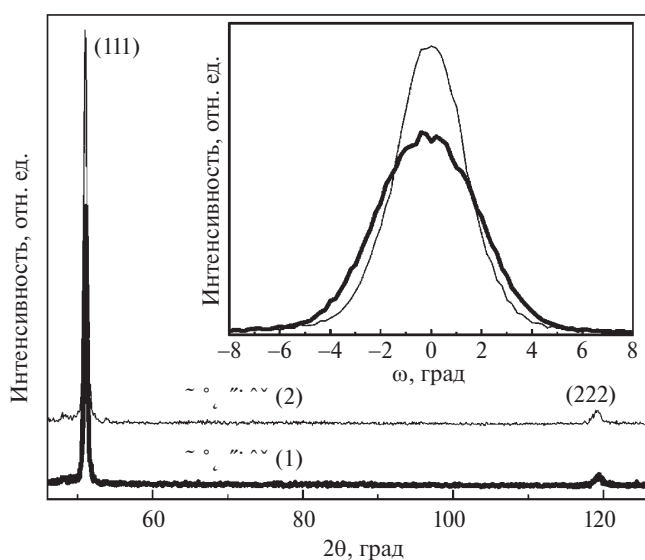


Рис. 4. Дифрактограммы сверхрешеток $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ (1) и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ (2). На вставке приведены кривые качания вокруг пиков (111).

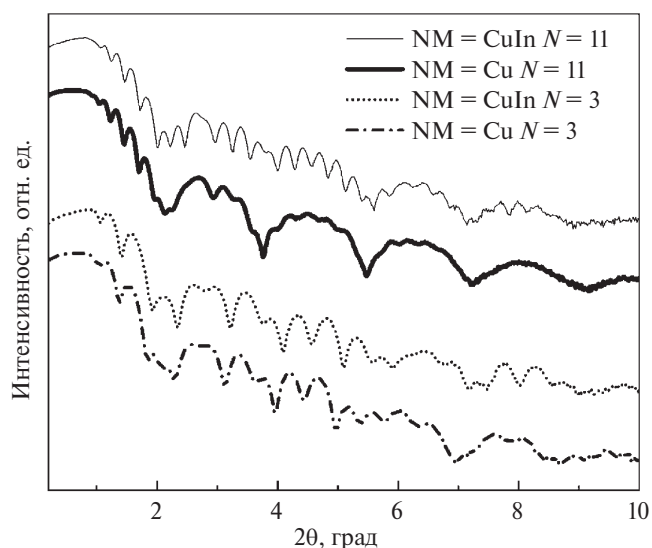


Рис. 5. Рефлектограммы образцов с прослойками Cu и $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ для числа слоев $N = 3, 11$.

повышение шероховатости. Отметим, что наличие шероховатости в магнитных пленках может приводить к возрастанию магнитного гистерезиса, что было показано теоретически [12] и экспериментально, например, для многослойных наноструктур Co/Pt, Co/Pd [13, 14].

Необычным результатом является обнаруженная большая разница в величине МС у наноструктур с прослойками Cu и $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ с $N = 11$. На рис. 7 представлены магниторезистивные кривые сверхрешеток $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ с одинаковым числом слоев $N = 11$ и одинаковой толщиной ферромагнитных слоев $t_{\text{FM}} = 2$ нм. ГМС-эффект в образце с прослойками меди составляет всего $\sim 2\%$, в то время как в образце с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ данная величина достигает 27%.

Отметим, что оба образца относятся к сверхрешеткам с эффектом ГМС. В каждом из этих типов сверхрешеток путем оптимизации композиции многослойной структуры может быть получено МС на уровне 20–30%. Малая величина МС, обнаруженная в сверхрешетке с прослойками меди (рис. 7), указывает на реализацию в нулевом магнитном поле магнитного порядка, близкого к ферромагнитному, когда магнитные моменты соседних ферромагнитных слоев ориентированы под малыми углами друг к другу. В этом случае магнитосопротивление может изменяться на небольшую величину в единицы процентов. Отметим, что во всех исследованных наноструктурах толщина немагнитных прослоек соответствует второму максимуму межслойно-

го обменного взаимодействия. Следовательно, формирование магнитного упорядочения, близкого к ферромагнитному, связано с диполь-дипольным взаимодействием между магнитными моментами слоев CoFeNi и взаимодействием ферромагнитного типа, обусловленным шероховатостью межслойных границ [15, 16]. Оба типа взаимодействия в исследуемых сверхрешетках $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ являются в сумме более сильными в сравнении с антиферромагнитным межслойным обменным взаимодействием РККИ-типа. Можно предположить, что ослабление взаимодействия ферромагнитного типа в системе за счет, например, уменьшения толщины ферромагнитных слоев приведет к формированию антиферромагнитного порядка и увеличению МС.

Для выяснения степени влияния толщины ферромагнитных слоев на величину МС были приготовлены дополнительные сверхрешетки $[\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(t)/\text{Cu}(2.2)]_5/\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6(t)$ с более тонкими ферромагнитными слоями $t_{\text{CoFeNi}} = 1.5, 1.8$ нм и на них проведены измерения магнитосопротивления. Из рис. 8 видно, что уменьшение толщины ферромагнитных слоев на 0.5 нм приводит к увеличению МС в 10 раз – с 2 до 20%. Данный результат указывает на возможность кардинального изменения исходного магнитного упорядочения и величины МС в ГМС сверхрешетках за счет малого изменения толщины ферромагнитных слоев. Наиболее резко такое изменение будет происходить в сверхрешетках с большой шероховатостью межслойных границ. Отметим, что показанные на рис. 8 различные

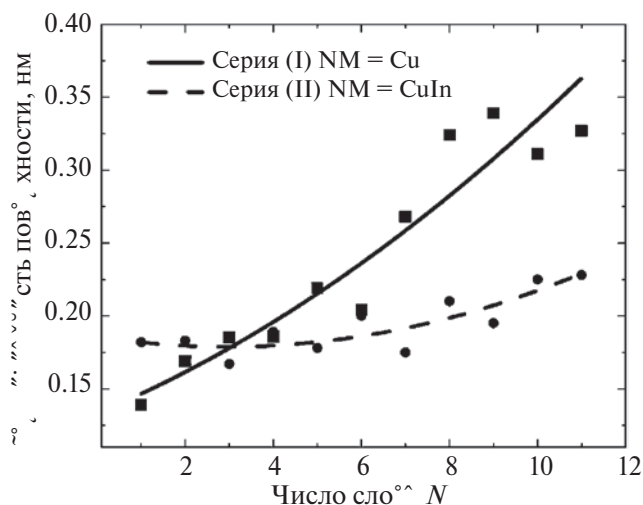


Рис. 6. Зависимость шероховатости поверхности серий образцов (I) и (II) с прослойками Cu и $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ от числа слоев N .

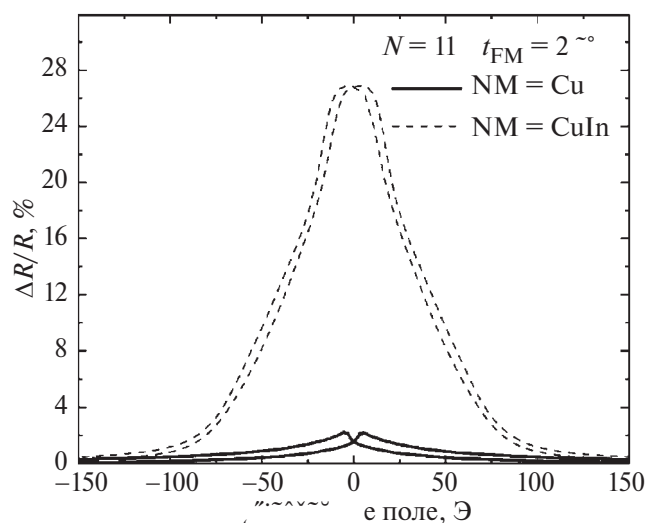


Рис. 7. Кривые магнитосопротивления сверхрешеток $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ с числом слоев $N = 11$ и $t_{\text{FM}} = 2$ нм.

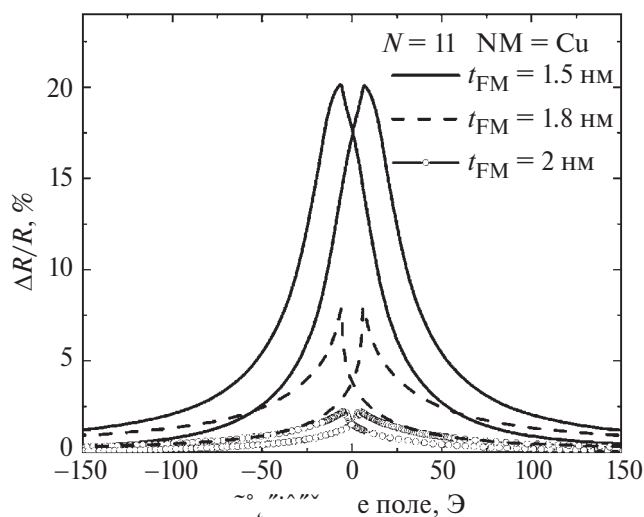


Рис. 8. Кривые магнитосопротивления сверхрешеток с медными прослойками и толщиной магнитных слоев $t_{\text{FM}} = 1.5, 1.8, 2$ нм при $N = 11$.

магниторезистивные кривые соответствуют различным исходным неколлинеарным магнитным состояниям. Для определения степени влияния различных параметров на магнитное состояние, реализуемое в обменно связанных многослойных структурах, необходимо провести численное моделирование процессов намагничивания с учетом диполь-дипольного взаимодействия между всеми ферромагнитными слоями. Решение данной задачи выходит за рамки настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование магнитотранспортных и структурных свойств многослойных наноструктур $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ и $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$. В наноструктурах с медными прослойками обнаружена тенденция послойного увеличения размеров кристаллитов при возрастании числа слоев. В то же время в наноструктурах с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ размер кристаллитов изменяется незначительно, оставаясь в интервале значений 18–22 нм. Установлено, что использование сплава $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ в качестве прослоек способствует формированию в наноструктурах острой текстуры $\langle 111 \rangle$ и более гладких интерфейсов, что приводит к уменьшению гистерезиса МС.

Сверхрешетка с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ и наибольшим числом слоев $N = 11$ обладает величиной МС 27%. В аналогичной обменно-связанной сверхрешетке с прослойками меди обнаружена малая величина МС 2%. Это может указывать на формирование в сверхрешетке $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ упорядочения, близкого к ферромагнитному.

Обнаружено, что уменьшение толщины ферромагнитных слоев в такой сверхрешетке на 0.5 нм с 2 до 1.5 нм приводит к десятикратному возрастанию величины МС, что может быть связано с кардинальным изменением магнитного порядка в системе. В наноструктурах с прослойками $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ наблюдается большая величина МС как в трехслойной системе, так и в сверхрешетке с толщиной ферромагнитных слоев 2 нм. Это указывает на наличие в них антиферромагнитного порядка в нулевом магнитном поле.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-12-20022 <https://rscf.ru/project/24-12-20022/>, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Свердловская обл.).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parker M.R., Hossain S., Seale D., Barnard J.A., Tan M., Fujiwara H. Low-field giant magnetoresistance in Co/Cu, CoFe/Cu and CoNiFe/Cu multilayer systems // IEEE Trans. on Magn. 1994. V. 30. № 2. P. 358–363.
2. Hossain S., Seale D., Qiu G., Jarratt J., Barnard J.A., Fujiwara H., Parker M.R. Hysteresis reduction in NiFeCo/Cu multilayers exhibiting large low-field giant magnetoresistance // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 10. P. 7067–7069.
3. Milyaev M.A., Bannikova N.S., Naumova L.I., Proglyado V.V., Patrakov N.P., Glazunov N.P., Ustinov V.V. Effective Co-rich ternary CoFeNi alloys for spintronics application // J. Alloys Compounds 2021. V. 854. № 157171.
4. Милев М.А., Банникова Н.С., Наумова Л.И., Проглядо В.В., Патраков Е.И., Каменский И.Ю., Устинов В.В. Магнитосопротивление сверхрешеток CoFeNi/Cu с различным составом ферромагнитного сплава // ФММ. 2019. Т. 120. № 9. С. 905–912.
5. Банникова Н.С., Милев М.А., Наумова Л.И., Криницина Т.П., Патраков Е.И., Проглядо В.В., Чернышова Т.А., Устинов В.В. Сверхрешетки NiFeCo/Cu с высокой магниторезистивной чувствительностью и слабым гистерезисом // ФТТ. 2016. Т. 58. № 10. С. 1940–1946.
6. Банникова Н.С., Милев М.А., Наумова Л.И., Патраков Е.И., Проглядо В.В., Каменский И.Ю., Рябухина М.В., Устинов В.В. Гигантское магнитосопротивление и гистерезисные явления в сверхрешетках CoFe/Cu с высокосовершенной кристаллографической текстурой // ФММ. 2018. Т. 119. № 11. С. 1132–1137.

7. Zou W., Wadley H.N.G., Zhou X.W., Johnson R.A. Composition-morphology-property relations for giant magnetoresistance multilayers grown by RF diode sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.* 2001. V. 674. P. 2414–2419.
8. Rafaja D., Ebert J., Miede G., Martz G., Knapp M., Stahl B., Ghafari M., Hahn H., Fuess H., Schmollngruber P., Farber P., Siegle H. Changes in the real structure and magnetoresistance of $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ and $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}_{85}\text{Ag}_{10}\text{Au}_5$ multilayers after annealing // *Thin Solid Films.* 2004. V. 460. P. 256–263.
9. Milyaev M.A., Naumova L.I., Proglyado V.V., Pavlova A.Yu., Makarova M.V., Patrakov E.I., Glazunov N.P., Ustinov V.V. Advantages of using $\text{Cu}(1-x)\text{In}_x$ alloys as spacers in GMR multilayers // *J. Alloys Compound.* 2022. V. 917. № 165512.
10. Imry Y., Ma S.-K. Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 32. P. 1399–1401.
11. Alben H., Becker H., Chi M.C. Random anisotropy in amorphous ferromagnets // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 1653–1658.
12. Zhao Y.-P., Gamache R.M., Wang G.-C., Lu T.-M., Palasantzas G., De Hosson J.T.M. Effect of surface roughness on magnetic domain wall thickness, domain size, and coercivity // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 2. P. 1325–1330.
13. Verbeno C.H., Zazvorka J., Nowak J., Veis M. Magnetic coercivity control via buffer layer roughness in Pt/Co multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 585. № 171124.
14. Nakagawa S., Yoshikawa H. Effect of roughness and continuity of Co layers to magnetic properties of Co/Pd multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 287. P. 193–198.
15. Slonczewski J.C. Fluctuation Mechanism for Biquadratic Exchange Coupling in Magnetic Multilayers // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. № 22. P. 3172–3175.
16. Demokritov S., Tsymbal E., Grünberg P., Zinn W., Schuller I.K. Magnetic-dipole mechanism for biquadratic interlayer coupling // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. № 1. P. 720–723.

STRUCTURE AND MAGNETOTRANSPORT PROPERTIES OF MULTILAYER $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ AND $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ NANOSTRUCTURES WITH THE GIANT MAGNETORESISTANCE EFFECT

I. A. Naidanov^{1,*}, M. A. Milyaev¹, V. V. Proglyado¹, and V. V. Ustinov¹

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

**e-mail: naydenus@mail.ru*

Structural and magnetoresistive properties of multilayer $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}$ and $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6/\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ nanostructures with a number of magnetic layers and nonmagnetic interlayers of 1 to 11 are studied. The sharp axial $\langle 111 \rangle$ texture and more perfect interfaces are shown to form in the nanostructures with $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ interlayers, and a relatively small magnetoresistance hysteresis is observed. Atomic force microscopy is used to estimate the surface roughness and crystallite size of the samples under study. As the number of layers in the $\text{Cu}_{96}\text{In}_4$ -based samples increases, the crystallite size is found to slightly change from layer to layer in a range of 18–22 nm, whereas, for the Cu-based sample, the crystallite size substantially increases. For superlattices with Cu interlayers, the 10-fold decrease in the magnetoresistance is observed as the thickness of $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_6$ layers slightly, namely, from 1.5 to 2 nm increases.

Keywords: superlattices, giant magnetoresistance effect, $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$, small hysteresis, interface roughness

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМОРФНОГО $\beta \rightarrow \alpha$ -ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. В. М. Гундырев^{a,*}, В. И. Зельдович^a, Ю. В. Хлебникова^{a,**}

^aИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

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

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 28.03.2024 г.

Принята к публикации 14.04.2024 г.

Построена кристаллографическая теория полиморфного ОЦК→ГПУ-превращения в монокристалле циркония. Согласно теории, механизм превращения включает главные характеристики мартенситного превращения: деформацию решетки и деформацию при инвариантной решетке. Образующийся при превращении пакет параллельных пластин рассматривается как единичный мартенситный кристалл. Установлено, что в данном превращении деформация мартенсита (при инвариантной решетке) направлена на восстановление формы исходного участка ОЦК-фазы (прообраза), а не на получение инвариантной плоскости. Расчет показал, что восстановление формы в базисной плоскости ГПУ-фазы происходит в основном за счёт действия двух систем призматического скольжения. Скольжение сосредоточено в узких слоях локализованного сдвига, что приводит к образованию пластинчатой структуры пакета. Восстановление формы вдоль оси «с» происходит за счет действия пирамидального скольжения.

Ключевые слова: монокристалл циркония, полиморфное превращение, деформация решетки, пирамидальное и призматическое скольжение

DOI: 10.31857/S0015323024080042 EDN: JWQMFM

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллографический анализ мартенситных превращений $B2 \rightarrow B19'$ в никелиде титана, ГЦК→ОЦК и ГЦК→ОЦТ в сплавах железа привел к получению нового варианта кристаллографической теории мартенситного превращения (КТМП) [1, 2]. В этом варианте деформация ГЦК-решетки по Бейну заменена деформацией сдвига по плоскости двойникования в направлении двойникования плюс деформация сжатия-растяжения до получения кристаллической решетки мартенсита. В КТМП была получена новая характеристика мартенситного превращения – релаксационный поворот мартенситного кристалла [3]. В дальнейшем КТМП была успешно использована для анализа мартенситных превращений в сплавах Гейслера с термоупругим мартенситом: $B2 \rightarrow 6M$ и $B2 \rightarrow 14M$ [4, 5]. Представляло интерес применить эту теорию также для превращения ОЦК→ГПУ в цирконии.

Интерес к исследованию структурных превращений в цирконии обусловлен востребован-

ностью высокопрочных коррозионноустойчивых сплавов в авиа- и космической отраслях, в химической промышленности и атомной энергетике. Цирконий является основой большой группы сплавов, упрочняемых при термической обработке. Комплекс механических свойств циркониевых сплавов в значительной степени зависит от термокинетических условий реализации полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода, поэтому исследование механизма полиморфного превращения представляет практический интерес. Высокотемпературная β -фаза циркония имеет объемно-центрированную кубическую решетку, низкотемпературная α -фаза – гексагональную плотноупакованную решетку с отношением периодов $c/a = 1.593$ немного меньшим, чем характерное для идеальной упаковки $c/a = 1.633$. В равновесных условиях температура полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ (ОЦК→ГПУ)-превращения составляет 862°C . Подробные структурные исследования циркония и его сплавов обобщены в монографиях [6, 7]. Однако одних структур-

ных исследований недостаточно, чтобы иметь полное представление о механизмах получения наблюдаемой структуры мартенсита. Для этого необходимо провести кристаллографический анализ мартенситного превращения. Такой анализ может быть проведен на основе КТМП.

В работе [8] была изучена структура монокристалла циркония, выращенного методом бестигельной электронно-лучевой зонной плавки при двух последовательных проходах со скоростью перемещения зоны расплава 3 мм/мин. В процессе зонного переплава температурный градиент в зоне кристаллизации составлял 500 К/см. Скорость охлаждения монокристалла в интервале температур полиморфного перехода была сопоставима со скоростью охлаждения на воздухе после высокотемпературного нагрева.

При охлаждении β -монокристалла циркония до температуры $\sim 862^\circ\text{C}$ происходит полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, в результате которого формируется структура, состоящая из пакетов параллельных α -пластин. На рис. 1 представлена макро- и микроструктура в продольном сечении псевдомонокристалла циркония после травления в смеси разбавленных кислот HNO_3 и HF с добавлением перекиси водорода, демонстрирующая пакетное строение. Ширина пластин в разных пакетах, как в поперечном, так и в продольном сечениях кристалла составляет от 10 до 30 мкм. Как было показано в работах [8–13] пакетное строение характерно не только для монокристаллов циркония, но и для монокристаллов титана, гафния и сплавов гафний-титан, выращенных методом зонной плавки.

Цель настоящей работы – кристаллографический анализ мартенситного ОЦК \rightarrow ГПУ-превращения в монокристалле циркония, выращенного методом зонной плавки. Расчет выполнен с использованием программы Mathcad.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм деформации мартенсита при инвариантной решетке

Известно, что ориентационная связь α -фазы и исходной β -фазы в цирконии подчиняется ориентационным соотношениям Бюргерса: $\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$, $\langle 111 \rangle_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ [14]. Пластин (рейки) α -фазы обычно рассматривались как мартенситные кристаллы, имеющие инвариантную плоскость, совпадающую с плоскостью пластин [7, 15]. В работах [8, 10] было проведено исследование ориентации пластин в монокристаллах циркония и титана методом EBSD и установлено, что пластины в пакете имеют одинаковую ориентацию. Факт одинаковой ориентации пластин в пакете исключает возможность трактовать их как отдельные мартенситные кристаллы. Действительно, при одинаковой ориентировке реек изменение их формы вызовет точно такое же изменение формы всего пакета. Кроме того, при мартенситном превращении не должен появляться рельеф между пластинами одного пакета на полированной поверхности шлифа, который, однако, наблюдается в [8]. Представляется более вероятной другая трактовка наблюдаемой реечной структуры в α -фазе циркония. Согласно этой трактовке весь пакет является одним мартенситным кристаллом, а пластинчатая струк-

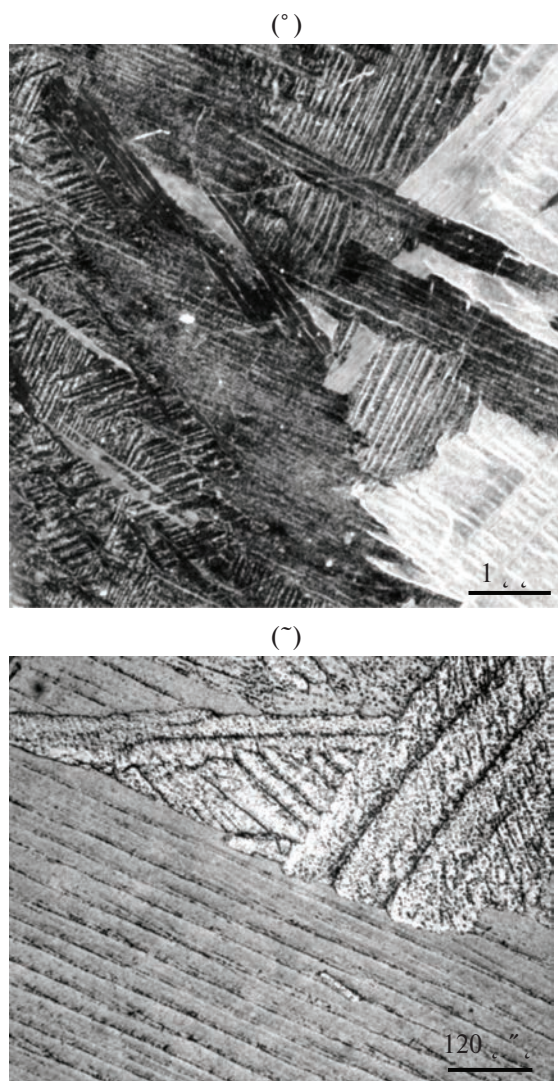


Рис. 1. Макро- (а) и микроструктура (б) псевдомонокристалла циркония.

тура – результатом неоднородной деформации его при инвариантной решетке: возникают тонкие параллельные плоские слои локализованной сдвиговой пластической деформации, чередующиеся со слабо деформированными широкими слоями мартенситного монокристалла. Выход СЛС на поверхность образца проявляется в виде рельефа, а на микроструктурных снимках они видны в виде черных параллельных слегка волнистых линий [8]. Чередование СЛС и широких слабо деформированных слоев создает ступеньки на границах пакетов.

Подобные линии (полосы) локализованной деформации наблюдались на стальных образцах при их растяжении. Такие полосы (линии) на поверхности образца получили название полос (линий) Чернова–Людерса [16, 17]. При этом плоскость деформации и направление деформации были расположены под углом 45 градусов к оси растяжения, т.е. были параллельны направлению максимальных касательных напряжений, возникающих при растяжении [16, с. 428]. Если предположить, что слои интенсивной деформации, которые видны на поверхности в виде полос Чернова–Людерса, и слои локализованного сдвига (СЛС), возникшие при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ в цирконии, имеют общие закономерности, то, исходя из этого, следует ожидать, что плоскость и направление сдвига в СЛС будут совпадать с направлением максимальных касательных напряжений, возникшими в мартенситном кристалле при перестройке решетки $\beta \rightarrow \alpha$. Был сделан расчет кристаллографического направления и плоскости сдвига в СЛС (Приложение). Было получено направление $[\bar{3}; 2; 2]_{\beta}$ и плоскость $(4; 3; 3)$. Аналогичный расчет, проведенный для превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в монокристалле титана, дает такие же значения индексов направления и плоскости сдвига в СЛС. Такое совпадение обусловлено совпадением отношения a_{α}/a_{β} титана с аналогичным отношением в цирконии, которое равно 0.900 ± 0.002 и от которого зависят значения вычисленных индексов направления и плоскости сдвига. Данное совпадение позволяет объединить экспериментальные результаты, получаемые на псевдомонокристаллическом цирконии и титане, и проанализировать их вместе.

В монографии [7] представлены экспериментально определенные разными авторами значения индексов плоскостей габитуса при мартенситном переходе $\beta \rightarrow \alpha$ в титане и цирконии, из которых видно, что полученные данные имеют

большой разброс от $(433)_{\beta}$ до $(211)_{\beta}$. Такой разброс можно объяснить разным напряженным состоянием решетки в местах мартенситного превращения. Первые возникшие кристаллы α -фазы в монокристалле, вырастающие до больших размеров, вероятно будут иметь «плоскость габитуса» пластин в пакете $(433)_{\beta}$, а в остальных кристаллах будут наблюдаться пакеты с промежуточными значениями «плоскости габитуса» от $(433)_{\beta}$ до $(211)_{\beta}$. В работе [15] приводятся сведения, что экспериментально определенная «плоскость габитуса» в цирконии с пакетной структурой (плоскость поверхности пластин в пакете псевдомонокристалла) близка к $\{433\}_{\beta}$. В свете наших представлений это означает, что СЛС параллельны кристаллографической плоскости $\{433\}_{\beta}$. Таким образом, имеем хорошее совпадение расчетной ориентации СЛС с экспериментально наблюдаемой «плоскостью габитуса».

В кристаллографической теории мартенситного превращения деформация формы записывается как произведение четырех матриц [2]:

$$E = R_1 P B_1 G, \quad (1)$$

где произведение $B_1 G$ – деформация решетки, P – деформация при инвариантной решетке, R_1 – небольшой поворот мартенситного кристалла для получения инвариантной плоскости. Деформация решетки происходит сдвигом G , который сопровождается дополнительным перемещением атомов, в результате которого имеем дополнительную чистую деформацию B_1 . Согласно КТМП, деформация сдвигом G происходит по плоскостям и в направлениях, типичных для двойникования. Соответственно, для ОЦК-решетки сдвиг должен происходить по плоскостям $\{112\}$ в направлениях $\langle 11\bar{3} \rangle$. В данной работе, из эквивалентных вариантов, для расчетов выбран сдвиг по плоскости (211) в направлении $[\bar{3}11]$. В соответствии с выбранным вариантом, на рис. 2 представлена схема деформации формы макроучастка пакета при мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha$, согласно уравнению (1). Как показано на рисунке, основная деформация формы произошла в плоскости $(01\bar{3})_{\beta}$. Поэтому восстанавливающий форму сдвиг P должен происходить в той же плоскости $(01\bar{3})_{\beta}$. Исходя из этого условия, с помощью векторного уравнения находим направление сдвига в координатах β -фазы:

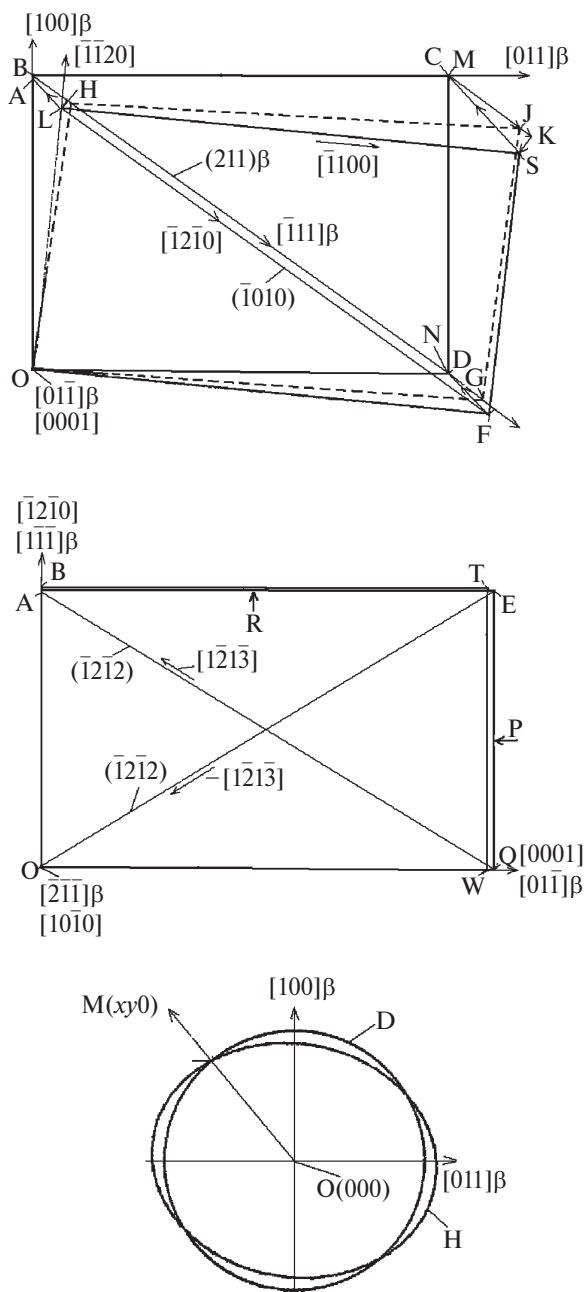


Рис. 2. Деформация и восстановление формы макроэвграна монокристалла при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении: а – сечение по плоскости $(011)_{\beta}$, б – сечение по плоскости $(211)_{\beta}$. На рисунке (а) показано: OBCD – исходная форма макроэвграна, OLSF – его форма после деформации сдвигом (L) по плоскости $(211)_{\beta}$ в направлении $[111]_{\beta}$, OAMN – форма макроэвграна после восстанавливающей деформации P_2 при инвариантной решетке в α -фазе, практически совпадает с исходной формой в данном сечении. На рисунке (б) показан тот же макроэвгран в сечении $(211)_{\beta}$: OATW – исходная форма, OAEQ – после деформаций P_3, B_1, G . На рисунке (в) показана деформация круга при деформации B, G : D – исходная форма в виде круга, H – она же после деформации B, G . Выбранный макроэвгран имеет форму прямоугольного параллелепипеда, расположенного внутри пакета. Ребра макроэвграна выбраны параллельно направлениям $[011]_{\beta}$, $[100]_{\beta}$ и $[011]_{\alpha}$; длина ребер прямо пропорциональна соответствующим межплоскостным расстояниям.

$$\begin{pmatrix} 4 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ -0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ -2 \\ -2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Из полученных значений с помощью ориентационных соотношений Бюргерса:

$$(01\bar{3})_{\beta} \parallel (001)_{\alpha} \parallel [11\bar{3}]_{\beta} \parallel [010]_{\alpha}$$

определяем плоскость и направление сдвига в α -фазе в трехзначных индексах. Получаем систему $(\bar{5}10)_{\alpha} \parallel [3\bar{5}0]_{\alpha}$. Ближайшей системой легкого скольжения в α -фазе является система $(\bar{3}00)_{\alpha} \parallel [0\bar{3}0]_{\alpha}$. Если бы работала только одна система скольжения, то получили бы СЛС с ориентацией, параллельной плоскости легкого скольжения $(\bar{3}00)_{\alpha}$. Однако ориентация СЛС получается параллельной плоскости $(\bar{5}10)_{\alpha}$, которая развернута относительно $(\bar{3}00)_{\alpha}$ на 11.5 градусов. Очевидно, в СЛС работают две системы легкого скольжения: $(\bar{3}00)_{\alpha} \parallel [0\bar{3}0]_{\alpha}$ и $(\bar{1}30)_{\alpha} \parallel [3\bar{3}0]_{\alpha}$. При этом величина сдвига по второй системе скольжения в 5 раз меньше, чем по первой. В итоге получается наблюдаемый сдвиг по системе $(\bar{5}10)_{\alpha} \parallel [3\bar{5}0]_{\alpha}$, или в кубических координатах β -фазы это будет $(433)_{\beta} \parallel [3\bar{2}2]_{\beta}$. Таким образом, для псевдомонокристалла циркония, выращенного методом зонной плавки, установлен основной механизм пластической деформации α -фазы при инвариантной решетке в процессе мартенситного превращения. Из проведенного анализа следует, что каждый пакет параллельных пластин нужно рассматривать как единый кристалл, в котором из-за неоднородной деформации возникла слоистая структура, состоящая из слабо деформированных слоев, разделенных между собой узкими слоями (СЛС), содержащими большое количество структурных дефектов [8, 10].

Расчет деформаций мартенсита

Для проведения расчета параметров мартенситной структуры необходимо знать периоды решеток исходной фазы и мартенсита, а также механизм пластической деформации α -фазы в процессе мартенситного превращения. Предполагается [7], что ОЦК-решетка β -фазы имеет $a=0.35878$ нм, а ГПУ-решетка α -фазы имеет $a=0.32312$ нм и $c=0.51477$ нм. Значения периодов кристаллических решеток взяты при комнатной температуре.

Матрица, описывающая сдвиг G , имеет вид:

$$G = T^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0.17677 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot T, \quad (3)$$

где $T = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ \sqrt{3} & \sqrt{3} & \sqrt{3} \\ 2 & 1 & 1 \\ \sqrt{6} & \sqrt{6} & \sqrt{6} \\ 0 & 1 & -1 \\ & \sqrt{2} & \sqrt{2} \end{pmatrix}$ – матрица перехода от

исходной кубической системы координат к кубической системе координат, построенной так, что ось x параллельна направлению сдвига, а ось y параллельна нормали к плоскости сдвига. T^{-1} – обратная ей матрица. Для того чтобы получить заданные параметры решетки α -фазы, нужна дополнительная деформация B_1 , которую найдем из диагональной матрицы D_1 : $B_1 = T^{-1} \cdot D_1 \cdot T$, где

$$D_1 = \begin{pmatrix} I_{020\alpha}/I_{111\beta} & 0 & 0 \\ 0 & d_{200\alpha}/d_{211\beta} & 0 \\ 0 & 0 & I_{001\alpha}/I_{011\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.03993 & 0 & 0 \\ 0 & 0.95524 & 0 \\ 0 & 0 & 1.01454 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Теперь можно вычислить деформацию решетки $B = B_1 \cdot T$. В итоге получаем:

$$B = \begin{pmatrix} 0.89681 & -0.07156 & -0.07156 \\ 0.05843 & 1.05645 & 0.04191 \\ 0.05843 & 0.04191 & 1.05645 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Деформацию D_1 представим в виде произведения четырех матриц: $D_1 = D_5 \cdot D_4 \cdot D_3 \cdot D_2$:

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1.03993 & 0 & 0 \\ 0 & 0.96160 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.99339 & 0 \\ 0 & 0 & 1.00665 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} 0.99741 & 0 & 0 \\ 0 & 0.99741 & 0 \\ 0 & 0 & 1.00523 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1.002602 & 0 & 0 \\ 0 & 1.002602 & 0 \\ 0 & 0 & 1.002602 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Как видно из данных уравнений (6–9), D_2 и D_3 соответствуют чистому сдвигу, D_4 соответствует растяжению, а D_5 соответствует всестороннему

расширению. Аналогичным образом представим деформацию решетки: $B = B_5 \cdot B_4 \cdot B_3 \cdot B_2$, где

$$B_2 = T^{-1} \cdot D_2 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0.17677 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot T, \quad (10)$$

$$B_3 = T^{-1} \cdot D_3 \cdot T, \quad (11)$$

$$B_4 = T^{-1} \cdot D_4 \cdot T, \quad (12)$$

$$B_5 = T^{-1} \cdot D_5 \cdot T. \quad (13)$$

Теперь по отдельности находим для каждой деформации B_2 , B_3 и B_4 подходящие системы скольжения в решетке мартенсита, которые компенсируют деформацию формы. Вначале находим деформацию P_2 для восстановления исходной формы кристалла мартенсита, нарушенной сдвиговой деформацией B_2 :

$$P_2 = B_2^{-1} = \left(T^{-1} \cdot D_2 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0.17677 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot T \right)^{-1}. \quad (14)$$

Такая деформация может быть получена при сдвиге по СЛС, параллельном плоскости $(4.01566; 3; 3)_\beta$, в направлении $[-2.98830; 2; 2]$. Для определения величины сдвига составим уравнение:

$$K^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & g & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot K = P_2, \quad (15)$$

где φ – угол релаксационного поворота кристалла мартенсита, g – величина сдвига и K – матрица перехода от исходной кубической системы координат к системе координат СЛС:

$$K = \begin{pmatrix} \frac{-2.98830}{4.11460} & \frac{2}{4.11460} & \frac{2}{4.11460} \\ \frac{4.01566}{5.84171} & \frac{3}{5.84171} & \frac{3}{5.84171} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

В результате решения уравнения (15) с помощью программы Mathcad, получаем угол релаксационного поворота $\varphi = 0.4579^\circ$ и $g = -0.1998$. Таким образом, деформация формы кристалла, полученная при деформации решетки B_2 , полностью компенсируется последующим сдвигом по СЛС и небольшим поворотом кристалла мартенсита.

Далее находим деформацию P_3 для восстановления формы кристалла, нарушенной деформацией B_3 :

$$P_3 = B_3^{-1} = T^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1.00665 & 0 \\ 0 & 0 & 0.99339 \end{bmatrix} \cdot T. \quad (17)$$

Как показано на рис. 2б, данная деформация сжатия–растяжения получается при одновременной работе двух эквивалентных пирамидальных систем скольжения $(1212)[121\bar{3}]$ и $(\bar{3}2\bar{3}2)[\bar{3}2\bar{3}3]$ в мартенситном кристалле. Аналогично находим деформацию P_4 для восстановления исходной формы кристалла, нарушенной деформацией растяжения B_4 вдоль направления $[01\bar{3}]_\beta$:

$$P_4 = B_4^{-1} = T^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1.00260 & 0 & 0 \\ 0 & 1.00260 & 0 \\ 0 & 0 & 0.99481 \end{bmatrix} \cdot T. \quad (18)$$

Эта деформация сжатия, компенсирующая деформацию растяжения в направлении параллельном направлению $[01\bar{3}]_\beta$, получается при одновременной работе эквивалентных пирамидальных систем скольжения $\{1212\} \langle 121\bar{3} \rangle$ в мартенситном кристалле, расположенных симметрично относительно направления сжатия. В результате этой деформации одноосное удлинение B_4 полностью компенсируется. Теперь запишем итоговую деформацию формы при мартенситном превращении:

$$E = B_5 \cdot P_4 \cdot B_4 \cdot P_3 \cdot B_3 \cdot P_2 \cdot B_2 = \begin{bmatrix} 1.0026 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0026 & 0 \\ 0 & 0 & 1.0026 \end{bmatrix}. \quad (19)$$

Таким образом, $E = B_5$.

Интерпретация полученных результатов

Как следует из уравнения (19), при мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha$ в цирконии происходит полное восстановление исходной формы кристалла мартенсита в результате его деформации при инвариантной решетке. При этом сохраняется только всестороннее расширение — объемный эффект превращения. При частичном восстановлении формы, как это происходит в других мартенситных превращениях, вокруг растущего кристалла возникает напряженное состояние первого рода, которое с одной — препятствует росту кристалла, а с другой стороны способствует возникновению вблизи его границы кристаллов мартенсита другой ориентации [18]. В результате получается мелкокристаллическая мартенситная структура.

На рис. 2в видно, что наиболее полное восстановление формы за один сдвиг должно произойти при сдвиге в направлении ОМ. В результате расчета плоскости и направления такого сдвига, было получено: $[\bar{3}22]_\beta(433)_\beta$ (Приложение). Предполагается, что данный сдвиг осуществляется скольжением, происходящим в СЛС по двум системам призматического скольжения $[\bar{1}210]$ ($\bar{3}010$) и $[\bar{3}\bar{3}20]$ ($\bar{1}\bar{3}00$), или при переходе к записи в трехзначных индексах это будет $[0\bar{3}0]_\alpha(\bar{3}00)_\alpha$ и $[\bar{3}\bar{3}0]_\alpha(\bar{1}\bar{3}0)_\alpha$, а относительно исходной системы координат:

$$\begin{bmatrix} 0.4943; -0.5028; -0.5028 \\ -1.0056; -0.4943; -0.4943 \end{bmatrix}_\beta$$

и

$$\begin{bmatrix} -0.0113; -1.0000; -1.0000 \\ 1.9999; -0.0113; -0.0113 \end{bmatrix}_\beta.$$

Запишем уравнение (19) в другом виде:

$$E \approx R_1 \cdot (P_4 \cdot P_3 \cdot P_5) \cdot B_1 \cdot G, \quad (20)$$

где

$$R_1 = K^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} K, \quad (21)$$

$$P_5 = K^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 & g & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} K. \quad (22)$$

Если сопоставить уравнение (20) с уравнением (1), то можно установить, что

$$P_1 = P_4 \cdot P_3 \cdot P_5. \quad (23)$$

Учитывая, что деформация P_5 осуществляется скольжением по двум призматическим системам $[\bar{1}210]$ ($\bar{3}010$) и $[\bar{3}\bar{3}20]$ ($\bar{1}\bar{3}00$), а деформации P_3 и P_4 осуществляются скольжением по пирамидальным системам $\{1212\} \langle 121\bar{3} \rangle$, то получается, что при деформации P_1 может быть задействовано несколько систем скольжения, в то время как в мартенситах с более мелкой структурой (например, в сплавах железа) обычно действует только одна система скольжения. Действие одной системы скольжения позволяет получить только инвариантную плоскость, но не позволяет сделать форму кристалла мартенсита подобной форме его прообраза в исходной фазе.

Для этого нужны еще другие системы скольжения (двойникования). В этом случае подгонка формы макроучастка мартенсита, содержащего большое количество кристаллитов мартенсита, достигается за счет равного количества кристаллитов эквивалентных ориентировок, распределенных равномерно по всему макроучастку. При этом происходит взаимная компенсация напряжений первого рода от отдельных кристаллитов [19].

Релаксационный поворот R_1 кристалла мартенсита на угол $\varphi=0.4579^\circ$ происходит вокруг направления $[01\bar{3}]_\beta$, которое параллельно направлению $[0001]$ в α -фазе. При таком повороте кристалла мартенсита сохраняется параллельность плоскостей $(0001)_\alpha$ и $(01\bar{3})_\beta$, но направление $[\bar{3}2\bar{3}0]$ будет отклонено от направления $[\bar{3}11]$ исходной фазы на 0.4579° . Из-за этого отклонения получается, что ориентационное соотношение Бюргерса выполняется не совсем точно по направлению.

Важной особенностью $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в цирконии является то, что сдвиг при деформации решетки аустенита и сдвиг при деформации мартенсита при инвариантной решетке имеют одну общую плоскость, в которой лежат их направления сдвига и нормали к плоскости сдвига, как на рис. 2а. В ранее исследованных нами других мартенситных превращениях эти сдвиги не имели такой общей плоскости, поэтому сдвиг при деформации инвариантной решетки не мог компенсировать значительную часть деформации формы, вызванной деформацией решетки. В данном мартенситном превращении локализованный сдвиг по СЛС почти возвращает форму α -кристалла к форме его прообраза в β -фазе.

ВЫВОДЫ

1. При полиморфном $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в монокристалле циркония, выращенном методом зонной плавки, образуется структура, состоящая из пакетов параллельных пластин. На

основании анализа экспериментальных результатов в ранее опубликованных работах предложено рассматривать пакет как единичный мартенситный кристалл.

2. Построен вариант кристаллографической теории мартенситного превращения для $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в монокристалле циркония. Согласно теории механизм превращения включает главные характеристики мартенситного превращения: деформацию решетки и деформацию при инвариантной решетке. В данном мартенситном превращении деформация при инвариантной решетке идет до достижения формы кристалла, совпадающей с формой прообраза.

3. Деформация мартенсита при инвариантной решетке складывается из двух частей. Первая (основная) часть возвращает форму кристалла к размерам его прообраза в базисной плоскости (0001) . Данная деформация состоит из скольжения по двум кристаллографически эквивалентным призматическим плоскостям. Скольжение сосредоточено в узких слоях локализованного сдвига, что приводит к образованию пластинчатой структуры пакета. Вторая часть окончательно возвращает форму кристалла к форме прообраза. Она состоит из скольжения по пирамидальным плоскостям. Важной особенностью $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в цирконии (титане, гафнии) является то, что сдвиг при деформации решетки аустенита и сдвиг при деформации мартенсита при инвариантной решетке имеют одну общую плоскость, в которой лежат их направления сдвига и нормали к плоскости сдвига. Этот факт облегчает восстановление формы и способствует росту больших кристаллов мартенсита.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы «Структура» № 122021000033-2 и «Давление» № 122021000032-5).

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет плоскости и направления сдвига, матрицы K и угла релаксационного поворота при мартенситном превращении в цирконии. (Расчет выполнен на компьютере с помощью программы Маткад 11.)

Расчет плоскости и направления сдвига, матрицы K и угла релаксационного поворота при мартенситном превращении в цирконии. (Расчет выполнен на компьютере с помощью программы Маткад 11.)

$x := -0.7$ $y := 0.5$ $z := 0.5$

$$B2 := \begin{pmatrix} 0.9010489 & -0.0694416 & -0.0694416 \\ 0.06055234 & 1.05024222 & 0.05024222 \\ 0.06055234 & 0.05024222 & 1.05024222 \end{pmatrix}$$

Given

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 1 \quad \left| B2 \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right| = 1$$

$$w := \text{Minerr}(x, y, z)$$

$$w = \begin{pmatrix} -0.731739 \\ 0.481953 \\ 0.481953 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} := w \quad H1 := \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad F1 := B2 \cdot H1 \quad \begin{pmatrix} x1 \\ y1 \\ z1 \end{pmatrix} := F1 \quad O1 := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \times F1 \quad \begin{pmatrix} x2 \\ y2 \\ z2 \end{pmatrix} := O1$$

$$N := \frac{F1}{z1} \cdot 2 \quad N = \begin{pmatrix} -2.988306 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \quad C := \frac{O1}{z2} \cdot 3 \quad C = \begin{pmatrix} 4.015653 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix}$$

N и C -направление и плоскость сдвига пластин в пакете без учета релаксационного поворота (он же кристалл α -фазы) относительно исходной системы координат

$$\begin{pmatrix} x11 \\ y11 \\ z11 \end{pmatrix} := \frac{F1}{z1} \cdot 2 \quad \begin{pmatrix} x12 \\ y12 \\ z12 \end{pmatrix} := \frac{O1}{z2} \cdot 3$$

$$D1 := \sqrt{x11^2 + y11^2 + z11^2} \quad D1 = 4.114605$$

$$D2 := \sqrt{x12^2 + y12^2 + z12^2} \quad D2 = 5.841701$$

$$K := \begin{pmatrix} \frac{x11}{D1} & \frac{y11}{D1} & \frac{z11}{D1} \\ \frac{x12}{D2} & \frac{y12}{D2} & \frac{z12}{D2} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad K = \begin{pmatrix} -0.726268 & 0.486073 & 0.486073 \\ 0.687412 & 0.513549 & 0.513549 \\ 0 & 0.707107 & -0.707107 \end{pmatrix}$$

$$\phi := \frac{\arccos\left(\frac{x \cdot x1 + y \cdot y1 + z \cdot z1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cdot \sqrt{x1^2 + y1^2 + z1^2}}\right)}{\pi} \cdot 180 \quad \phi = 0.457964^\circ \quad \text{asin}\left(\frac{|H1 - F1|}{2}\right) \cdot \frac{180 \cdot 2}{\pi} = 0.457964^\circ$$

ϕ - угол релаксационного поворота

K - матрица перехода от исходной кубической системы координат к кубической системе координат, привязанной к СЛС

$$R1 := \begin{pmatrix} 0.999967 & -5.727784 \times 10^{-3} & -5.727784 \times 10^{-3} \\ 5.727784 \times 10^{-3} & 0.999984 & -1.640402 \times 10^{-5} \\ 5.727784 \times 10^{-3} & -1.640402 \times 10^{-5} & 0.999984 \end{pmatrix} \quad R1 \cdot N = \begin{pmatrix} -3.011118 \\ 1.982819 \\ 1.982819 \end{pmatrix} \quad N1 := \frac{R1 \cdot N}{1.982819}$$

$$N1 = \begin{pmatrix} -3.03721 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \quad R1 \cdot C = \begin{pmatrix} 3.981154 \\ 3.022904 \\ 3.022904 \end{pmatrix} \quad C1 := \frac{R1 \cdot C}{3.022904} \cdot 3 \quad C1 = \begin{pmatrix} 3.950989 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix}$$

B1 и C1 -направление и плоскость сдвига пластин в пакетес учетом релаксационного поворота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного превращения В2→В19' в никелиде титана // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 1. С. 24–28.
2. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливец В.М. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. № 11. С. 1142–1161.
3. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Релаксационный поворот при мартенситном превращении в сплавах с термоупругим и нетермоупругим мартенситом // ФММ. 2023. Т. 124. № 4. С. 409–414.
4. Гундырев В.М., Калетина Ю.В. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплаве Гейслера Ni47Mn42In11 // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1193–1199.
5. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ и механизм термоупругого мартенситного превращения в сплавах Гейслера с семислойной структурой мартенсита // ФММ. 2022. Т. 123. № 1. С. 27–34.
6. Дуглас Д.Л. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975. 360 с.
7. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: Изд. УРО РАН, 1997. 228 с.
8. Хлебникова Ю.В., Сазонова В.А., Родионов Д.П., Вильданова Н.Ф., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В., Солодова И.Л., Умова В.М. Формирование макро- и микроструктуры при β→α превращении в монокристаллах циркония // ФММ. 2009. Т. 108. № 3. С. 267–275.
9. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В. Особенности формирования структуры псевдомонокристалла титана при β→α (ОЦК→ГПУ) полиморфном превращении // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 818–830.
10. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Сазонова В.А., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В. Исследование структуры псевдомонокристалла иодиодного α-титана // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 8. С. 3–12.
11. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Акишенцев Ю.Н., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. Особенности структуры литого гафния // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 590–601.
12. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Суаридзе Т.Р., Егорова Л.Ю., Казанцев В.А., Николаева Н.В. EBSD-анализ структуры литых и закаленных сплавов гафний-титан // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 913–922.
DOI: 10.1134/S0015323018090073
13. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. Кристаллографические особенности структуры α-фазы гафния и сплавов гафний-титан // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 86–98.
DOI: 10.21883/JTF.2019.01.46968.86-18
14. Burgers W.G. On process of Transition of the cubic-body centered modification into the hexagonal-close packed modification of zirconium // Physica. 1934. V. 1. № 7. P. 561–586.
15. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.
16. Чернов Д.К. Избранные труды по металлургии и металловедению. М.: Наука, 1983. 447 с.
17. Фарбер В.М., Селиванова О.В., Морозова А.Н., Хотинов В.А., Хадыев М.С., Жилияков А.Ю. Дислокационная структура в полосе локализованной деформации, формирующейся при растяжении нормализованного образца стали 09Г2С // Физическая мезомеханика. 2023. Т. 26. С. 53–60.
18. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
19. Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с.

CRYSTALLOGRAPHIC THEORY AND MECHANISM OF THE POLYMORPHIC β→α TRANSITION IN A ZIRCONIUM SINGLE CRYSTAL

V. M. Gundyrev^{1,*}, V. I. Zel'dovich¹, and Yu. V. Khlebnikova^{1,**}¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

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

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

A crystallographic theory of the polymorphic bcc → hcp transition in a zirconium single crystal has been formulated. According to the theory, a mechanism of the transition includes the main parameters of the martensitic transformation, namely, the lattice strain and the strain in an invariant lattice. The package of parallel plates that are formed during the transformation is considered as a single martensite crystal. It has been established that the deformation of martensite during this transition (with an invariant lattice) is aimed at restoring the shape of the initial section of the bcc phase (prototype), rather than at obtaining an invariant plane. The calculation shows that shape restoration in the basal plane of the hcp phase is mainly caused by the action of two systems of prismatic sliding. The sliding is concentrated in narrow layers of localized shear, which leads to the formation of a lamellar structure of the package. The shape restoration along the c axis occurs due to the pyramidal sliding.

Keywords: zirconium single crystal, polymorphic transition, lattice strain, pyramidal and prismatic sliding

МАРТЕНСИТНЫЕ ФАЗЫ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Cu–Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2024 г. Н. Н. Куранова^а, В. Г. Пушин^а, А. Э. Свирид^{а,*}, Д. И. Давыдов^а

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Используя просвечивающую и растровую электронную микроскопию, оптическую металлографию и рентгеноструктурный анализ, изучены мартенситные превращения в сплавах с эффектом памяти формы Cu–38Zn и Cu–39.5Zn (мас.%). При охлаждении образца до низких температур в колонне просвечивающего электронного микроскопа установлены особенности морфологии и тонкой структуры мартенсита и микродифракции электронов в сплавах. Определены структурные типы мартенситных фаз в сплавах Cu–38Zn: $\beta_2'(3R)$ и $\gamma_2'(2H)$ и Cu–39.5Zn: $\beta_2''(9R)$ и $\gamma_2'(2H)$. Предложены кристаллографические модели мартенситной перестройки в сплавах, основанные на анализе дифракции рентгеновских лучей и электронов, в том числе диффузного рассеяния электронов, а также дефектов упаковки внутренней субструктуры мартенсита.

Ключевые слова: $(\alpha+\beta)$ -латунь, термоупругое мартенситное превращение, просвечивающая электронная микроскопия, микроструктура, микродифракция, диффузные эффекты, закалка, эффект памяти формы

DOI: 10.31857/S0015323024080057 EDN: JWOJMS

ВВЕДЕНИЕ

Иницируемые термоупругим мартенситным превращением (ТМП) эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость и демпфирование выделяют цветные сплавы и стали в особый отдельный класс новых практически важных конструкционных полифункциональных материалов. Сплавы с ЭПФ могут обладать целым рядом необычных и исключительно важных физических явлений, регулируемых внешними температурными, силовыми, магнитными и электрическими воздействиями [1–7].

Медные β -сплавы с ТМП и ЭПФ систем Cu–Zn, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn, Cu–Al–Ni и других, отличаются относительно низкой стоимостью производства и последующей технологической обработки, а также превосходными тепло- и электропроводностью [1–3]. При этом разработка методов первичного синтеза, включающая оптимальное легирование сплавов и последующее температурное и деформационное воздействие с целью повышения механических характеристик для разнообразного индустриального применения становится важной задачей [8].

Известно, что медные β -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости C' и рост упругой анизотропии A [2, 3, 6, 7]. Вследствие этого большие упругие напряжения концентрируются на границах зерен, что и является основной причиной повышенной хрупкости сплавов. В наших работах [9–13] было установлено существенное ослабление охрупчивания медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения размеров зерен и увеличения протяженности их границ. Особый интерес представляют исследования микроструктуры и механического поведения медных атомноупорядоченных по типу $B2(\beta_2)$ ОЦК-сплавов системы Cu–Zn, способных к ТМП [1–3, 14, 15]. Так, на диаграмме мартенситных превращений (рис. 1) представлены температурно-концентрационные зависимости критических температур начала ТМП (M_n) и так называемого взрывного мартенсита (МВ). Видно, что данные критические температуры отличает сильная концентрацион-

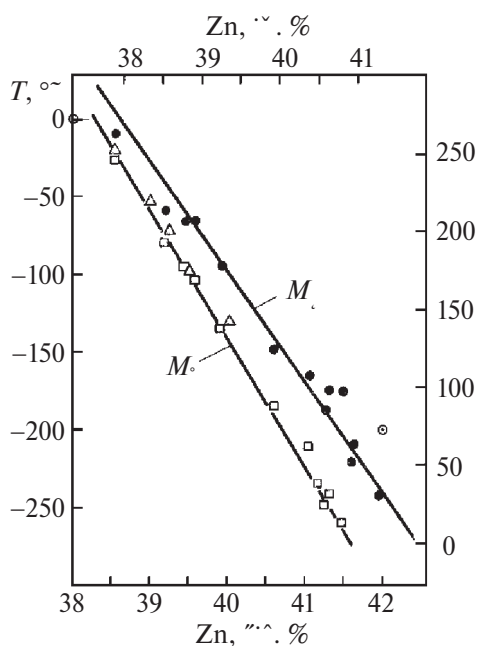


Рис. 1. Диаграмма фазовых мартенситных превращений в сплавах Cu–Zn [2].

ная зависимость (75°C на 1 ат.%), что согласуется с аналогичными данными, приведенными в работах [3, 14, 15]. Температурный гистерезис ТМП составляет от 10 до 50°C в зависимости от химического состава сплава и способа охлаждения. Специфической особенностью фазового состава данных медных сплавов является то, что даже при температурах $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ на диаграмме фазовых равновесий в них сохраняется двухфазное $\alpha(\text{ГЦК})+\beta(\text{ОЦК})$ -состояние. Это предполагает возможность образования двухфазного состояния ($\alpha+\beta$) не только в литых сплавах, но и при гомогенизирующем отжиге послековки.

В настоящее время имеются работы по атомистическому моделированию процессов формирования структуры и мартенситных переходов в различных сплавах с ЭПФ [16], в том числе в сплавах Гейслера [17]. Это позволяет получить дополнительную информацию о механизмах происходящих процессов с точки зрения электронной структуры и динамики кристаллической решетки. Однако работы, включающие глубокий анализ тонкой структуры, формирующейся при ТМП в сплавах системы Cu–Zn, отсутствуют. Кроме того, в данных медных сплавах современными методами электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции электронов сами мартенситные превращения почти не изучены [2, 3, 6, 14].

В нашей работе [15] установлены и подробно исследованы, в том числе с использованием *in situ* эксперимента в просвечивающем электронном микроскопе, эффекты диффузного рассеяния электронов в сплавах Cu–Zn. Были обнаружены диффузные экстрарефлексы (сателлиты) типа $1/2$, $1/3$, $1/6 \langle 110 \rangle^*$, которые обусловлены формированием промежуточных структур сдвига ПСС-I и ПСС-II в предмартенситном B2-состоянии. Показано, что они являются структурными предвестниками мартенситных фаз 3R, 9R и 2H. Целью настоящей работы является изучение структурных особенностей мартенситных фаз в данных сплавах Cu–Zn.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплавы Cu–38Zn и Cu–39.5Zn были выплавлены из высокочистых компонентов Cu, Zn (чистотой 99.99%). Литые слитки сплавов отжигали в печи при температуре 820°C , 4 ч, затем ковали при 800°C в прутки и закаливали в воду. Микроструктуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), используя монохроматизированное медное излучение K_{α} на дифрактометре ДРОН-3М; оптической металлографии (ОМ) на микроскопе АЛЬТАМИ; растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Mira (Чехия) с термоэмиссионным катодом. Тонкую структуру мартенсита исследовали на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) Tescnai G² 30 (Нидерланды) и JEM 200CX (Япония) при ускоряющих напряжениях 300 и 160 кВ соответственно. Для эксперимента *in situ* при отрицательных температурах образцы помещали в специальный держатель с возможностью охлаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеновские дифрактограммы представлены на рис. 2, из которых следует, что закаленные сплавы при комнатной температуре находятся в двухфазном $\alpha(\text{ГЦК})$ - и $\beta(\text{ОЦК})$ -состоянии. Количество ГЦК- и ОЦК-фаз в сплаве Cu–38Zn практически совпадает, что следует из близости интенсивностей их брэгговских отражений $111_{\text{ГЦК}}$ и $110_{\text{ОЦК}}$. Параметры элементарных ячеек составляют $a_{\text{ГЦК}}=0.3685$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2939$ нм. В сплаве Cu–39.5Zn количество α -фазы не превышает 25–35% от массовой концентрации остаточной β -фазы. Параметры элементарных ячеек: $a_{\text{ГЦК}}=0.3681$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2929$ нм. Был вычислен объемный эффект превраще-

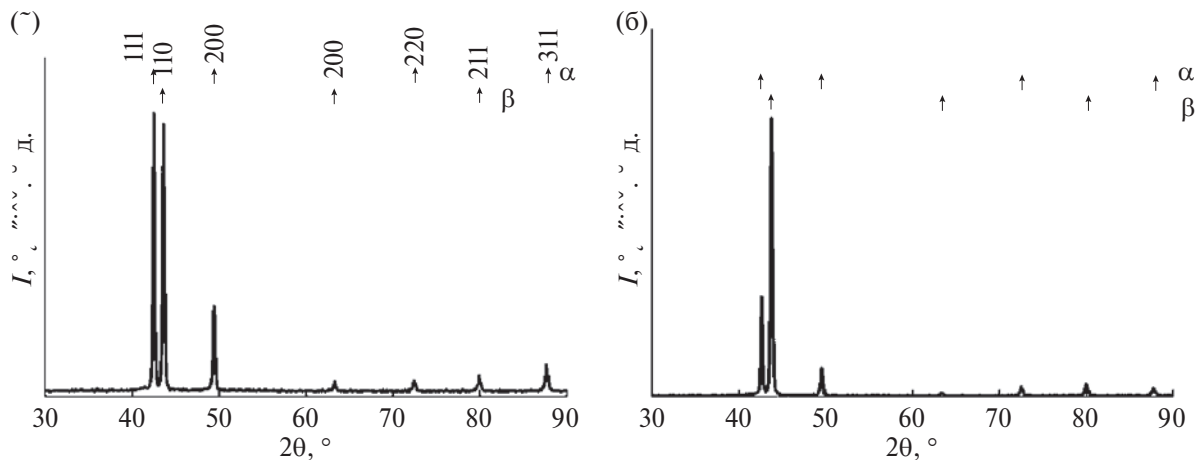


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплавов Cu–38Zn (а) и Cu–39.5Zn (б) и соответствующие штрихдиаграммы отражений *hkl* α(ГЦК)- и β(ОЦК)-фаз.

ния $\Delta V/V = (V_{\text{ОЦК}} - V_{\text{ГЦК}}) / V_{\text{ОЦК}}$, который составил 1.5% для сплава Cu–38Zn, и 0.75% для сплава Cu–39.5Zn.

Типичные ОМ картины зеренной микро-структуры закаленных послековки сплавов Cu–38Zn и Cu–39.5Zn приведены на рис. 3а, б. Средний размер зерен составляет менее 100 мкм.

РЭМ-изображения данных сплавов при КТ представлены на рис. 3в, г. Внутриверенная структура сплава Cu–38Zn отличается

тонкодвойникованным строением мартенсита (рис. 3в). В сплаве Cu–39.5Zn наблюдаются только отдельные плоские следы контраста, пересекающие аустенитные зерна по разным направлениям (рис. 3г, отмечен стрелкой). Можно заключить, что в соответствии с диаграммой мартенситных превращений в данных сплавах (рис. 1) сплав Cu–38Zn испытал прямое ТМП. Закаленный сплав Cu–39.5Zn остается в основном аустенитном β-состоянии при КТ, поскольку

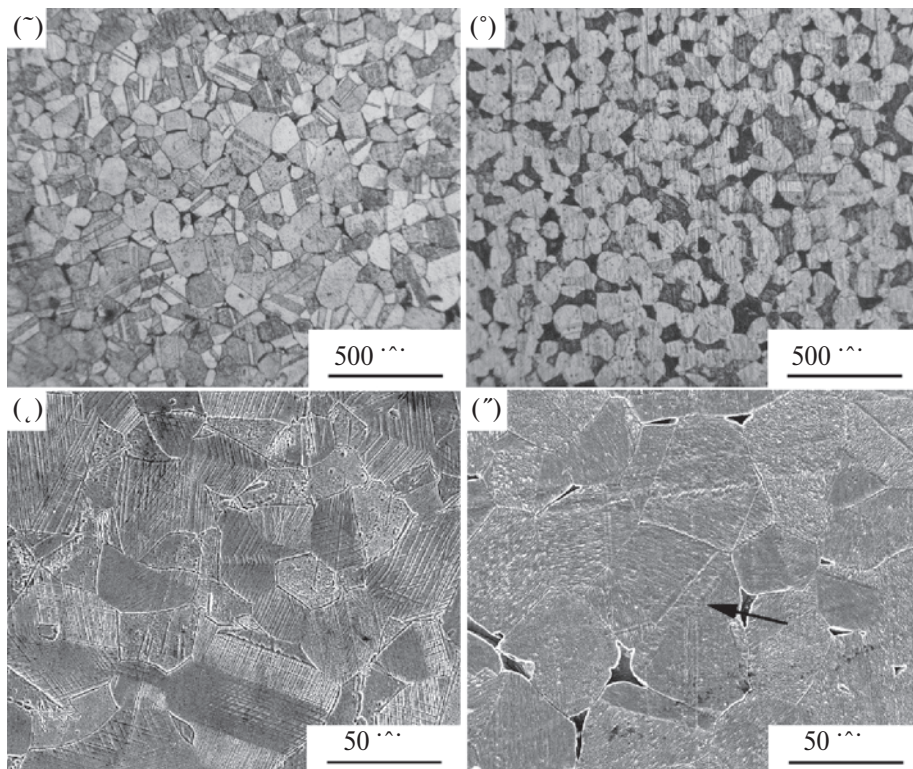


Рис. 3. ОМ (а, б) и РЭМ (в, г) сплавов Cu–38Zn (а, в) и Cu–39.5Zn (б, г) в закаленном состоянии.

ку мартенситная температура M_n ТМП в нем близка к -70°C .

Подробные исследования, выполненные ПЭМ-методом, включая *in situ* эксперименты в приставке для охлаждения, позволили установить тонкие особенности микроструктуры мартенсита. На рис. 4 и рис. 5 представлены ПЭМ-изображения закаленного сплава Cu–38Zn при КТ. По данным расшифровки микроэлектроннограмм установлено, что в сплаве присутствует мартенсит двух структурных типов β'_2 (3R-ГЦК) и γ'_2 (2H-ГПУ) (рис. 4в, е; рис. 5 в, д, е). Из данных РД, представленных на рис. 2а, также следует, что структурные типы и межплоскостные расстояния 3R-мартенсита и α (ГЦК)-фазы совпадают. Микроструктура мартенсита характеризуется пакетной морфологией кристаллов, тонкодвойникованных по плоскостям типа $\{111\}$ ГЦК или $\{001\}$ ГПУ соответственно. При этом на микроэлектроннограммах наряду с рефлексами данных фаз наблюдаются протяженные штрихи диффузного рассеяния по $\langle 111 \rangle^*$ от тонкодвойникованной субструктуры в случае 3R-мартенсита (рис. 5в, д, е). В случае 2H-мартенсита штрихи диффузного рассеяния $\langle 001 \rangle^*$ отвечают дефектам упаковки по $\{001\}$ (рис. 4в, е).

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения закаленного сплава Cu–39.5Zn, полученные

in situ при охлаждении в колонне микроскопа до -150°C . По данным расшифровки микроэлектроннограмм видно, что сплав находится в трехфазном состоянии β_2 (B2), γ'_2 (2H) и β''_2 (9R). Ось зоны (о.з.) $\langle 111 \rangle^*$ β -матрицы отвечает плоскости микроэлектроннограммы $\{111\}^*$, на которой наблюдается соответствующие рефлексы β -матрицы, практически совпадающие с рефлексами обеих мартенситных фаз. Кроме того, в случае γ'_2 (2H)-мартенсита присутствуют дополнительные экстрарефлексы, располагающиеся в положениях типа $1/2\langle 110 \rangle^*$ (обозначены 001). В случае β''_2 (9R)-мартенсита обнаруживаются экстрарефлексы в эквидистантных положениях типа $1/3\langle 110 \rangle^*$ (обозначены 003), свидетельствуя о девятислойной упаковке 9R-мартенсита, в отличие от трехслойной упаковки 3R-мартенсита, выявленного в сплаве Cu–38Zn. Полученные результаты согласуются с известными данными рентгеновского фазового анализа [2, 3]. Обращает на себя внимание, что изменение структурного типа мартенситной фазы 3R на длиннопериодный тип 9R не влияет на наклон температурно-концентрационной зависимости критических температур мартенситного превращения в данных сплавах.

Еще раз подчеркнем, что дополнительные штрихи диффузного рассеяния вдоль

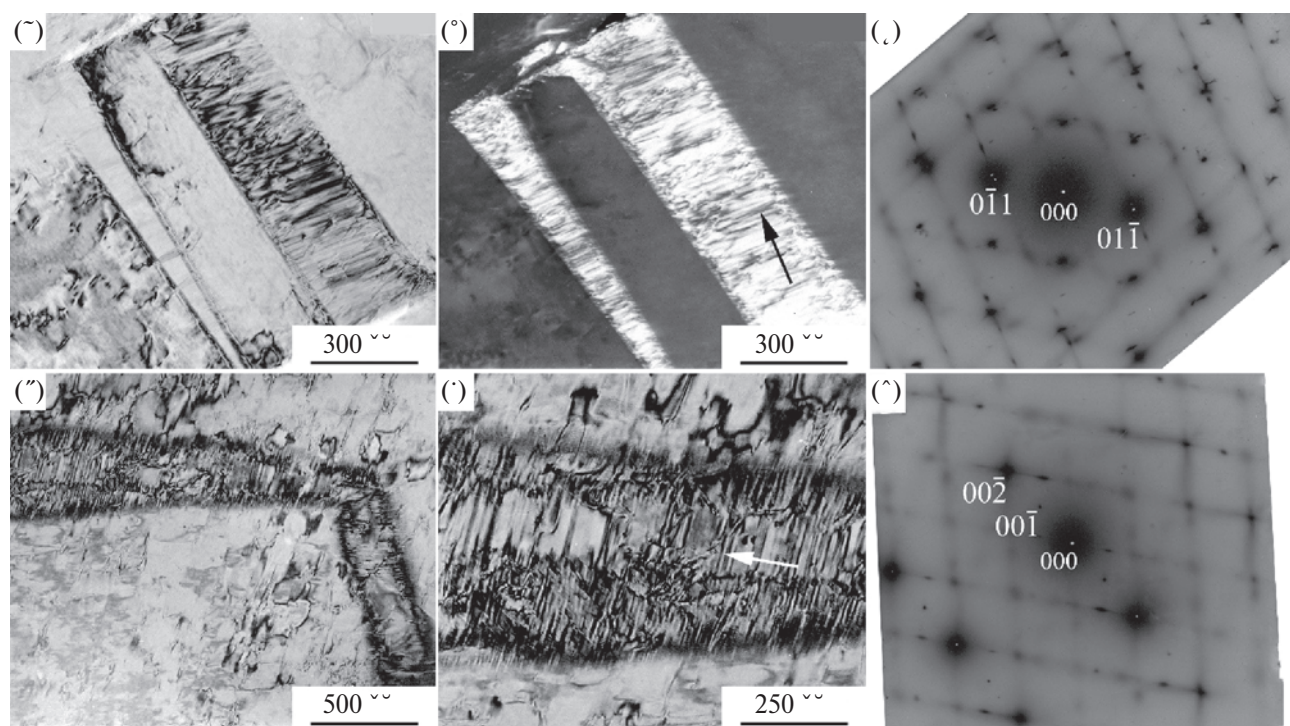


Рис. 4. Светло- (а, г, д) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения γ'_2 (2H) мартенсита и соответствующие микроэлектроннограммы с осями зон (о.з.) в индексах аустенитной β -матрицы, близкими $[311]$ (в) и $[310]$ (е) в сплаве Cu–38Zn при КТ.

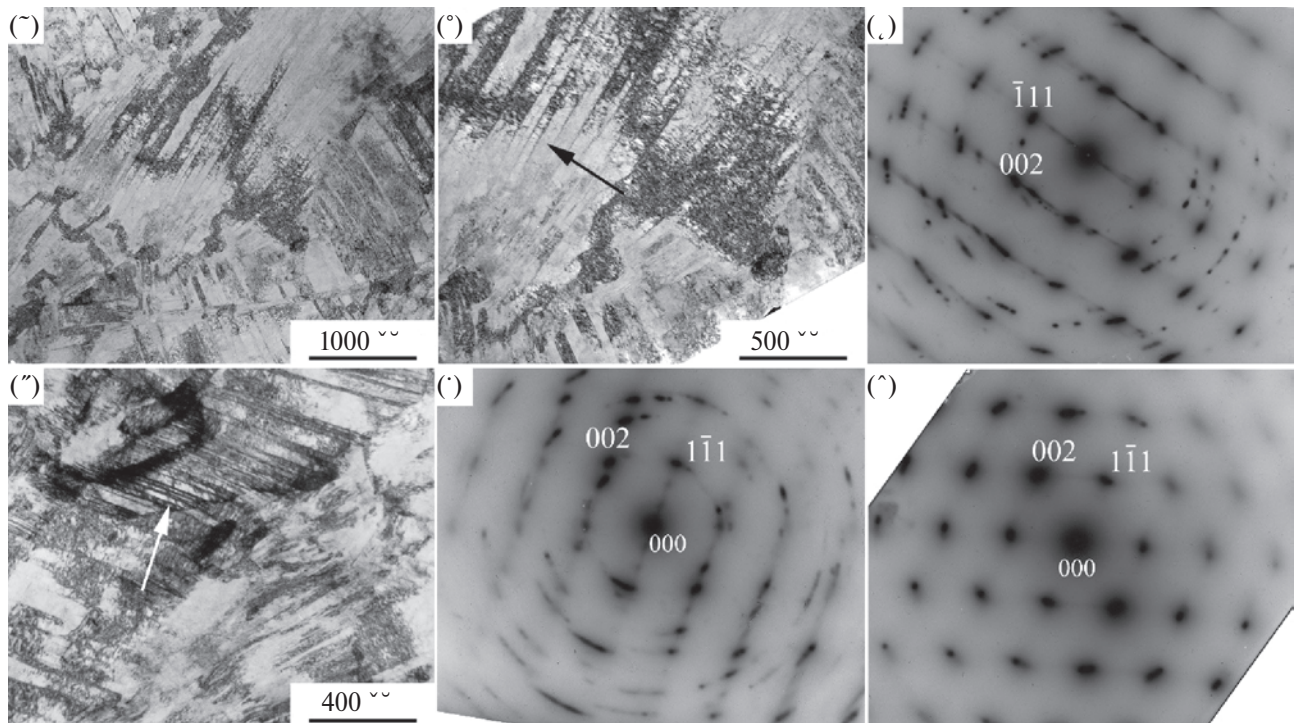


Рис. 5. Светлопольные ПЭМ-изображения (а, б, г) двойникового $\beta'_2(3R)$ -мартенсита и соответствующие микроэлектроннограммы (в, д, е) с о.з. $[110]^*$ в индексах $3R$ (ГЦК)-мартенсита в сплаве Cu–38Zn при КТ. Стрелками отмечены направления $\langle 111 \rangle$, перпендикулярные тонким двойникам в $3R$ -мартенсита.

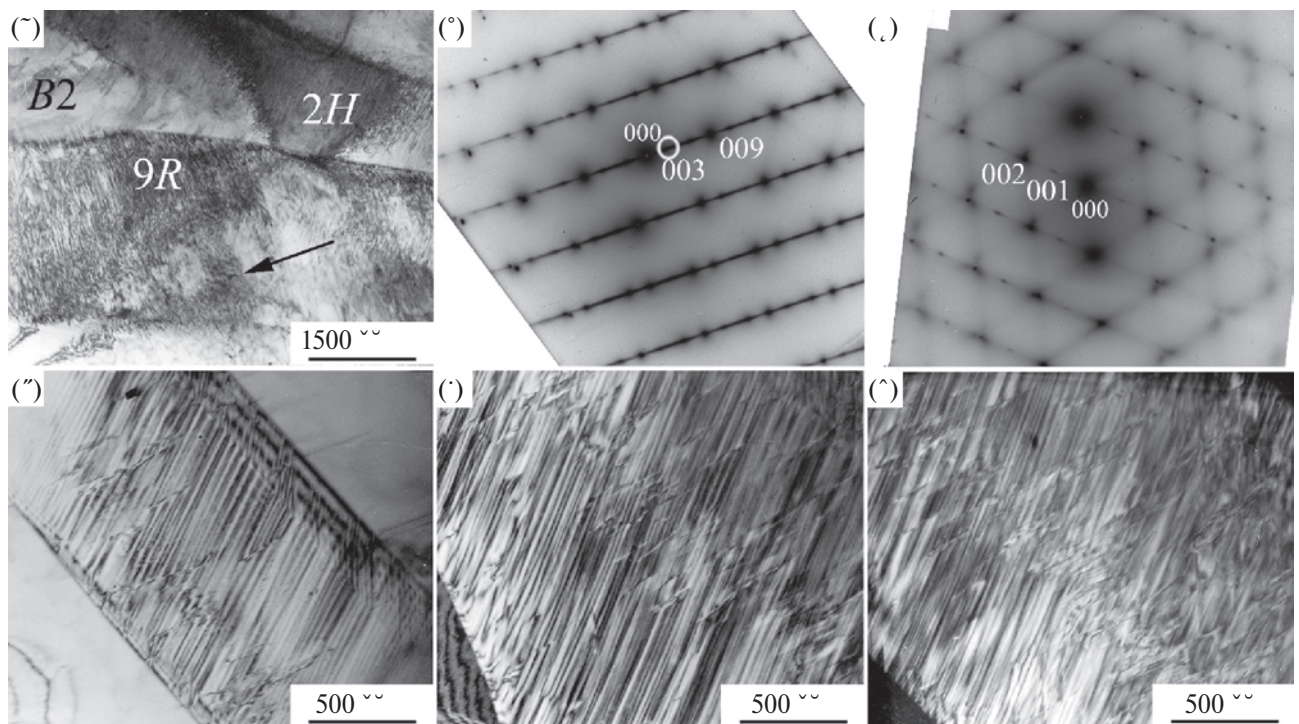


Рис. 6. Светло- (а, г, д) и темнопольные (е) ПЭМ-изображения и соответствующие микроэлектроннограммы с о.з. $[111]^*$ в индексах аустенитной β_2 -матрицы (б – о.з. $[010]^*$ $9R$ -мартенсита, в – о.з. $[010]^*$ $2H$ -мартенсита) мартенсита в сплаве Cu–39.5Zn при -150°C .

$\langle 110 \rangle^* \beta_2 - B2$ на микроэлектроннограммах (рис. 5в, д, е; рис. 6б, в) обусловлены присутствием в микроструктуре кристаллов мартенсита хаотических дефектов упаковки (ХДУ). И это согласуется с наблюдаемым по плоскостям типа $\{111\}\beta_2 \parallel \{001\}\beta''_2 \parallel \{001\}\gamma'_2$ полосчатым контрастом их следов на светло- и темнопольных ПЭМ-изображениях (рис. 6а, г–е).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что пакетная пространственная организация является основным элементом мартенситной микроструктуры в сплавах Cu–Zn. По дифракционным данным внутренняя дисторсия кристаллов плотноупакованного термоупругого мартенсита вследствие структурного механизма ТМП незначительно отличается от исходной симметрии $B2$ -аустенита. Структуры аустенита и мартенситных фаз близки, насколько это возможно при иной симметрии кристаллической решетки мартенситных фаз. Экспериментально этот вывод подтверждается, во-первых, тем, что рефлексы образующихся мартенситных кристаллов фаз

β'_2 , β''_2 и γ'_2 располагаются на месте основных рефлексов β_2 -матрицы и в виде экстрарефлексов типа $1/3$ и $1/2$ (см. микроэлектроннограммы на рис. 4–6). Появление данных экстрарефлексов обусловлено разной периодичностью наследуемых от $B2$ -аустенита плотноупакованных плоскостей друг относительно друга: утроением в случае $3R$ -фазы, девятикратностью в $9R$ -фазе, удвоением в $2H$ -фазе. Во-вторых, установлено, что при их зарождении и росте появляется большое количество планарных ХДУ, параллельных плотноупакованной базисной плоскости типа $(111)\beta'_2$ или $(001)\beta''_2$ - и γ'_2 - мартенситных фаз. Эти базисные плоскости соответствуют системе низкомодульного сдвига $\{110\}\langle 1\bar{3}0 \rangle$, присущего $B2$ -аустениту сплавов. Появление ХДУ, очевидно, обусловлено многозародышевым механизмом образования кристаллов мартенсита. При этом наблюдаются характерные особенности дифракционного контраста и диффузного рассеяния в виде четких сплошных штрихов, проходящих через брэгговские рефлексы. На основании вышеизложенного обоснованно могут быть

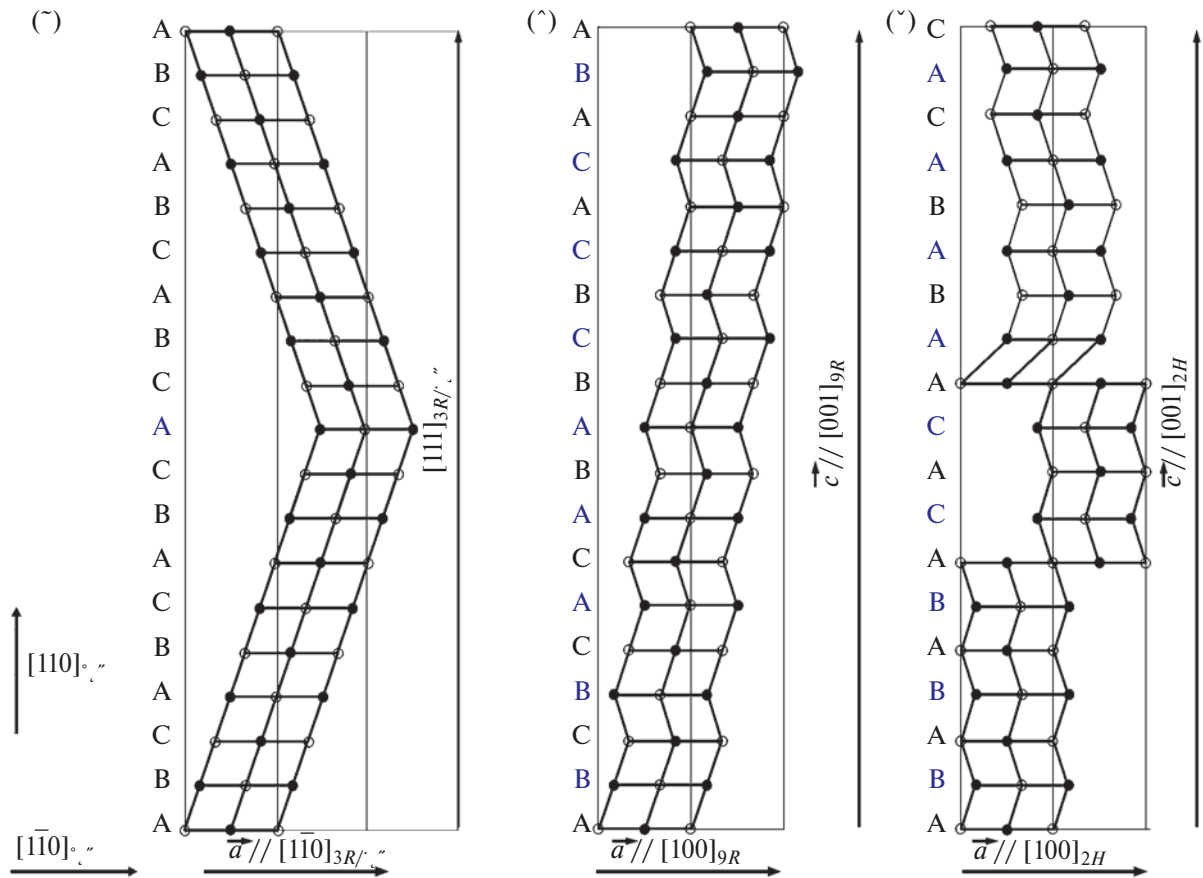


Рис. 7. Схемы перестройки кристаллической решетки типа $B2 \rightarrow 3R(ABC)$ (а), $B2 \rightarrow 9R(ABCBCACAB)$ (б) и $B2 \rightarrow 2H(AB)$ (в) мартенситов в сплавах Cu–Zn.

предложены реальные механизмы перестройки кристаллической решетки типа $B2 \rightarrow 3R(ABC)$, $B2 \rightarrow 9R(ABCBCACAB)$ и $B2 \rightarrow 2H(AB)$, представленные в виде схем на рис. 7.

ВЫВОДЫ

В работе были детально исследованы микроструктура, морфология и пространственная пакетная организация кристаллов термоупругих мартенситных фаз в медных $B2$ -сплавах $Cu-38Zn$ и $Cu-39.5Zn$.

1. Обнаружено, что в сплаве $Cu-38Zn$ образуются две мартенситные фазы типа $3R$ и $2H$. Тогда как в сплаве $Cu-39.5Zn$, в котором имеет место низкотемпературное ТМП, образуются кристаллы длиннопериодного $3R/9R$ -мартенсита наряду с гексагональным мартенситом типа $2H$. Длиннопериодность определяет появление экстрарефлексов типа 003 (утроения $1/3 \langle 110 \rangle^*$) на микроэлектроннограммах. Внутреннюю структуру всех мартенситных фаз характеризует большое количество планарных хаотических дефектов упаковки.

2. Предложен кристаллографический механизм зарождения и роста термоупругого мартенсита $\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2'(3R)$, $\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2''(9R)$, и $\beta_2(B2) \rightarrow \gamma_2'(2H)$ на основе проведенных микроструктурных исследований.

Постановка задачи, синтез сплавов, исследования, посвященные изучению фазовых превращений, аустенитных и мартенситных структур сплавов $Cu-38Zn$ и $Cu-39.5Zn$ методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции, и обсуждение их результатов, выполнены А.Э. Свиридом и Д.И. Давыдовым за счет средств Российского научного фонда (проект РНФ № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл.).

ПЭМ-исследования *in situ* выполнены Н.Н. Курановой и В.Г. Пушиным в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «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. Москва: Наука, 1980. 205 с.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути 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. London, UK: Butterworth-Heinemann, 1990.
5. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
6. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпериодные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуры и свойства сплава $Cu-14 \text{ мас.}\%Al-4 \text{ мас.}\%Ni$ с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
12. 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 осадке // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
13. 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 β -сплавов $Cu-Al-Ni$ // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
14. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures // Acta Met. 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.

15. Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Пушин В.Г., Афанасьев С.В. Особенности структуры метастабильных сплавов на основе Cu–Zn с эффектом памяти формы // ФММ. 2024. Т. 125. № 7. С. 821–830.
16. 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.
17. Razumov I., Gornostyrev Yu. Role of magnetism in lattice instability and martensitic transformation of Heusler alloys // Metals. 2023. V. 13. P. 843.

MARTENSITE PHASES IN Cu–Zn METASTABLE ALLOYS WITH THE SHAPE MEMORY EFFECT

N. N. Kuranova¹, V. G. Pushin¹, A. E. Svirid^{1,*}, and D. I. Davydov¹

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

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

The martensitic transformations in Cu–38Zn and Cu–39.5Zn (wt %) alloys with shape memory effect have been studied using a combination of transmission and scanning electron microscopy, optical metallography, and X-ray diffraction analysis. The cooling of the specimen to low temperatures in the transmission electron microscope column has revealed the features of martensite morphology and fine structure, as well as electron microdiffraction in the alloys. The structural types of martensite phases $\beta_2'(3R)$ and $\gamma_2'(2H)$ have been identified in Cu–38Zn alloys, as well as $\beta_2''(9R)$ and $\gamma_2'(2H)$ – in Cu–39.5Zn alloys. The proposed crystallographic models of martensitic rearrangement in alloys are based on an analysis of X-ray and electron diffraction, including diffuse electron scattering, as well as based on the packing defects of the internal substructure of martensite.

Keywords: $\alpha + \beta$ brass, thermoelastic martensitic transformation, transmission electron microscopy, microstructure, microdiffraction, diffuse effects, quenching, shape memory effect

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА β -Zr ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. Д. А. Конов^{a,*}, К. П. Сиднов^a, Р. И. Синяков^a, М. П. Белов^a

^aНИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: dkonov@misis.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Методом классической молекулярной динамики с применением момент-тензорного потенциала меж-атомного взаимодействия были исследованы диффузионные свойства чистого ОЦК β -Zr в диапазоне температур 1800–2100 К. Использованный потенциал был предварительно обучен на данных перво-принципных расчетов и верифицирован путем сравнения расчетных величин с доступными экспери-ментальными и теоретическими данными. Построенный потенциал воспроизводит температурный фазовый переход из ГПУ α -Zr в ОЦК β -Zr, экспериментальные значения коэффициента термическо-го расширения и коэффициента диффузии, а также рассчитанные из первых принципов уравнения состояния обеих фаз при низких температурах. Получена зависимость коэффициента самодиффузии в цирконии в зависимости от деформации в диапазоне от -3% до 3% . Показано, что плавление иска-женной структуры может происходить при температуре ниже температуры плавления недеформиро-ванного кристалла.

Ключевые слова: цирконий, коэффициент диффузии, деформация, молекулярная динамика, машинно-обученный потенциал межатомного взаимодействия

DOI: 10.31857/S0015323024080069 EDN: JWNZLK

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия в материалах влияет на протека-ние огромного числа различных процессов от фазовых превращений до разрушения кристал-лической решетки. Обычно при эксплуатации материалов в реальных условиях происходит их нагружение, элементы конструкций испы-тывают различные напряжения, которые при-водят к деформациям, а изменения в структуре материала могут влиять на скорость протекания диффузионных процессов. Например, в работах [1, 2] рассматривается влияние приложенного к образцам ванадия и нанокристаллического железа напряжения на коэффициент диффу-зии атомов водорода и азота соответственно. В последнее время также активно изучается обратный эффект, когда диффузия индуци-рует напряжения и деформацию электродов, что в конечном итоге приводит к разрушению аккумуляторов при многократном повторении циклов зарядки–разрядки [3–6]. В работе [7] по-казано, что приложенное напряжение может вы-зывать плавление материала посредством диф-фузии. Коэффициент диффузии зависит также

от анизотропии в материалах, что было пока-зано для α -Zr (ГПУ) с помощью метода Монте-Карло в работе [8]. Результаты эксперименталь-ного исследования диффузионных процессов в чистом Zr в диапазоне температур от 1400 до 1800 К приводятся в работе [9]. Авторами была установлена зависимость коэффициента диффу-зии в β -Zr (ОЦК) от температуры и рассчитана энергия активации. Моделирование процессов диффузии через межзеренные границы, диффу-зии кластеров собственных междоузельных ато-мов и самодиффузии методом классической мо-лекулярной динамики успешно проводится для различных металлов, например, титана, ниобия и ванадия [10–12]. С помощью такого моделиро-вания рассчитывают коэффициенты и энергии активации процесса диффузии, стабильность межзеренных границ и энергию образования точечных дефектов в материале. В работе [13] методами молекулярной динамики было пока-зано, что гидростатические и сдвиговые дефор-мации влияют на диффузию междоузельных дефектов в ОЦК-железе и ванадии. В работе [14] была построена модель кручения под высоким

давлением для сплавов Cu–Co, показывающая влияние возникающей деформации на фазовые превращения в сплаве.

Таким образом, диффузия может оказывать существенное влияние на механические и прочностные свойства различных материалов. Исследование данного влияния особенно актуально для металлов, составляющих основу широко применяемых конструкционных сплавов. В то же время некоторые металлы обладают уникальными характеристиками, но требуется углубленное изучение их поведения в различных условиях для разработки улучшенных сплавов на их основе. Так, например, цирконий и сплавы на его основе являются перспективной заменой титановым сплавам в качестве материала для имплантатов из-за низкой цитотоксичности, отсутствия мутагенности и канцерогенности, а также высокой биосовместимости и коррозионной стойкости [15]. Сплавы на основе Zr, такие как Zircaloy-2 и Zircaloy-4 [16], а также $\alpha+\beta$ -сплав Zr–2.5Nb [17] используются в ядерной промышленности в качестве материалов для реакторов, благодаря низкому сечению захвата нейтронов.

Цирконий является *4d*-металлом, находится в одной группе с титаном и обладает схожими с ним свойствами. Так же, как и титан, цирконий может существовать в трех кристаллических модификациях: низкотемпературном α -Zr, высокотемпературном β -Zr и гексагональной ω -фазе, которая образуется под давлением. При отсутствии давления температура фазового перехода из α -фазы в β -фазу составляет 1135 К [18], а температура плавления β -Zr – 2128 К [19]. В работе [20] продемонстрировано, что сплавы β -Zr обладают более высокой износостойкостью и эластичностью по сравнению с α - и $\alpha+\beta$ -сплавами. В работе [21] было проведено исследование бинарных циркониевых β -сплавов с использованием первопринципных расчетов методами EMTO-CPA и PAW-SQS, которое показало разнообразие упругих характеристик, которые могут быть получены при легировании *3d*-, *4d*- и *5d*-металлами. В работе [22] был проведен анализ фазовых переходов для сплавов β -Zr. Одной из интересных систем для исследований является твердый раствор Ti–Zr, в котором был обнаружен эффект памяти формы [23].

Среди различных методов расчета свойств материалов первопринципные методы на основе квантово-механических вычислений [24] в рамках теории функционала электронной плотности имеют особое значение [24, 25], так как

позволяют рассчитывать свойства материалов с высокой точностью. Однако подобные задачи требуют значительных вычислительных затрат, а их прямое использование не всегда является наиболее рациональным подходом к моделированию материалов. Одним из способов ускорения подобных расчетов является переход от первопринципных методов учета межатомного взаимодействия к использованию модельных потенциалов в рамках классической молекулярной динамики.

В последнее время широкую популярность приобрели т.н. машинно-обучаемые потенциалы, сочетающие в себе высокую точность моделирования в рамках классической молекулярной динамики на уровне, сопоставимом с первопринципными расчетами, при значительно меньшей ресурсоемкости вычислений. В частности, метод МТП (Moment Tensor Potential) [26, 27] позволяет получить потенциал на основе информации о кристаллических структурах и вычисленных для них энергий, сил и напряжений из первопринципных расчетов. Полученный потенциал может быть затем использован для симуляций в рамках классической молекулярной динамики, с использованием программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator) [28].

В общем случае алгоритм обучения потенциалов заключается в том, что к начальной обучающей выборке, полученной в результате расчетов в рамках первопринципной молекулярной динамики, добавляются отобранные конфигурации из классической динамики, улучшая потенциал с каждым шагом (активное обучение).

В данной работе были проанализированы фазовые превращения, температурное расширение и диффузионные свойства β -Zr при различных температурах и деформациях на основе результатов молекулярно-динамических расчетов с использованием МТП-потенциала.

МЕТОДЫ

Для обучения потенциала были использованы первопринципные расчеты с использованием псевдопотенциального подхода в сочетании с методом проекторов присоединенных плоских волн (PAW, Projector-Augmented Wave method) [29] и реализующего его программного пакета VASP (Vienna ab-initio simulation package) [24, 30–32]. Для учета обмена и корреляции в электронном газе использовано обобщенное градиентное приближение в параметриза-

ции Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [33]. Используемый псевдопотенциал циркония включал описание 12 валентных электронов: $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$. Интегрирование в обратном пространстве проводили по сетке из $2 \times 2 \times 2$ k -точек, и энергия обрезания для базиса плоских волн была выбрана 300 эВ. В качестве начальной структуры взята релаксированная ОЦК-ячейка Zr и на ее основе построена суперячейка, содержащая 128 атомов. Обучающая выборка состояла из атомных конфигураций и соответствующих им энергий, сил и напряжений. Начальные конфигурации обучающей выборки были получены с помощью 1038 шагов первопринципной молекулярной динамики (МД) при температуре 1200 К в NPT ансамбле с шагом 1 фс. Данные атомные конфигурации представляют собой термически возбужденные ОЦК-структуры (“снимки” молекулярной динамики). Затем проведено обучение потенциала на выборках разного размера, составленных из полученных ранее 1038 конфигураций. После этого на основе анализа ошибок обучения было выбрано оптимальное количество конфигураций началь-

ной обучающей выборки путем сравнения средней абсолютной и квадратичных ошибок предсказания полной энергии, сил и напряжений. В результате в начальную обучающую выборку было отобрано 400 конфигураций.

После обучения потенциала на начальной выборке точность потенциала была улучшена с помощью активного обучения. Процесс активного обучения состоял из циклического повторения этапов (рис. 1): (i) генерации новых термически возбужденных структур (“снимков” молекулярной динамики) с помощью классической молекулярной динамики, реализованной в программном пакете LAMMPS с использованием текущей версии обучаемого потенциала; (ii) отбора структур из набора сгенерированных с помощью двух разработанных алгоритмов, описанных ниже; (iii) пересчета энергий, сил и напряжений для структур в рамках первопринципных методов; (iv) добавления структур и соответствующих энергий, сил и напряжений в обучающую выборку; (v) дообучения потенциала. Отметим, что во время процесса активного обучения симметрию добавляемых структур не

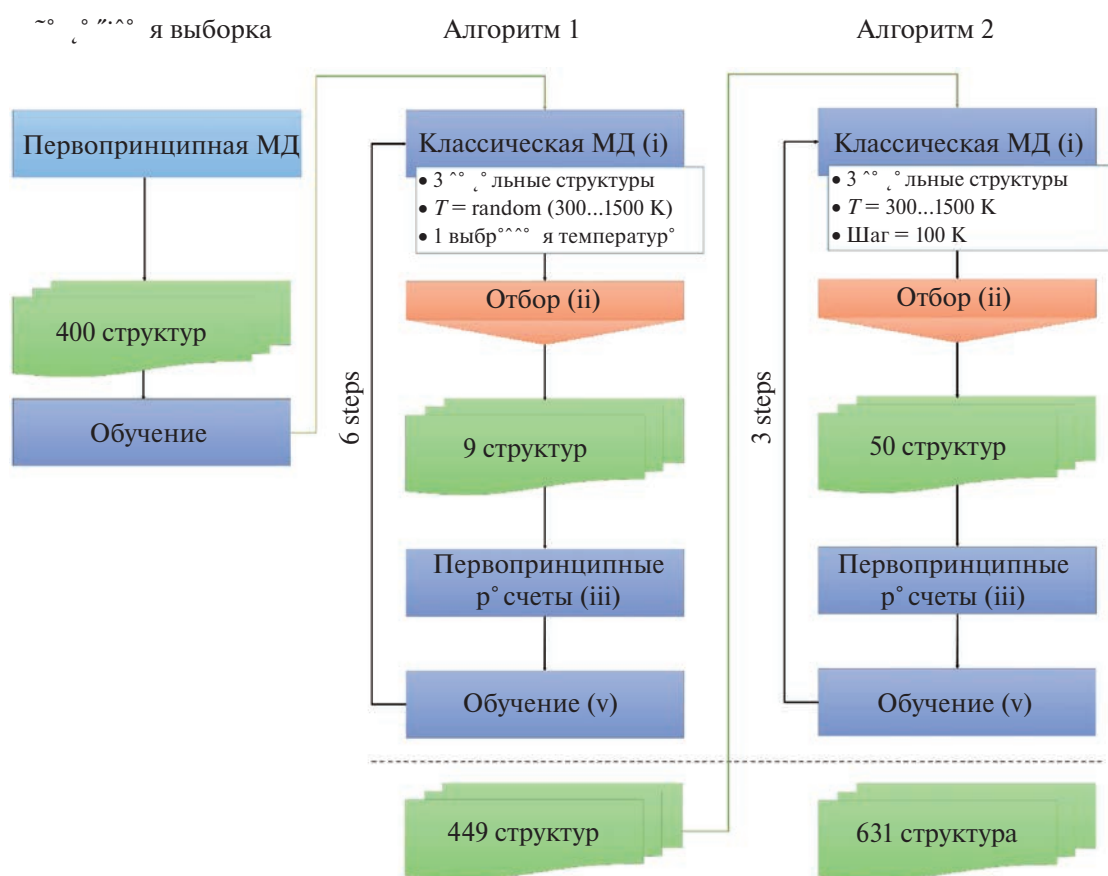


Рис. 1. Схема процесса обучения потенциала.

контролировали. Всего было проведено 9 шагов активного обучения. Схема процесса обучения потенциала приведена на рис. 1.

В первом алгоритме на каждом шаге активного обучения (рис. 1, “Algorithm 1”) для генерации новых конфигураций для добавления в обучающую выборку выполняли три расчета в рамках классической молекулярной динамики (рис. 1, “Algorithm 1 – Classical MD (i)”), где был использован МТП потенциал, полученный на предыдущем шаге обучения. Начальные структуры для указанных расчетов были представлены одной неискаженной структурой и двумя искаженными при наложении тензора деформации (1) на вектора решетки ($\eta = -0.02, 0.02$):

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \eta & \eta/2 & 0 \\ \eta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где η – величина искажения.

В результате каждого из трех расчетов были получены наборы структур, которые сравнивали со структурами, уже добавленными в обучающий набор. Для сравнения структур был использован “MaxVol” алгоритм [26], имплементированный в программном пакете “MLIP-2”. Результатом оценки структуры является рациональное положительное число, такое, что при его значении менее 1 оцениваемая структура считается уже учтенной в обучающем наборе. В противном случае, чем больше величина оценки, тем больше отличие оцениваемой структуры от всех структур обучающего набора. Таким образом, для каждой из трех указанных молекулярных динамик, полученную оценку анализировали как функцию от времени симуляции. Полученную функцию разделяли на три равных участка и на каждом из них были найдены локальные минимумы, соответствующие трем структурам (рис. 1, “Algorithm 1 – Selection (ii)”). Эти структуры добавляли в обучающую выборку после расчета соответствующих им энергий, сил и напряжений с помощью первопринципных расчетов (рис. 1, “Algorithm 1 – ab-initio (iii)”). При этом важно отметить, что с каждым шагом обучения потенциал последовательно уточняется, поэтому в первом алгоритме добавляется небольшое число конфигураций на каждом шаге, так как использование недообученного потенциала может приводить к генерации нереалистичных атомных конфигураций. За 6 шагов активного обучения по первому алгоритму суммарно в обучающую выборку были добавлены 49 структур.

Отличие второго алгоритма от первого заключается в расширенном наборе температур от 300 до 1800 К с шагом 100 К и отборе 50 структур на каждом шаге. Таким образом, за 3 шага было добавлено 182 структуры, а итоговая выборка атомных конфигураций для обучения потенциала содержала 631 структуру.

Предложенные алгоритмы позволяют дополнять обучающую выборку, избегая повторяющихся структур, а также обеспечивая равномерное описание возможного структурного разнообразия в выбранном диапазоне температур и деформаций.

Температура перехода из α -Zr в β -Zr определена путем проведения симуляций нагрева и охлаждения в рамках молекулярной динамики с использованием обученного потенциала в NPT-ансамбле с начальной ОЦК-суперячейкой, состоящей из 1024 атомов. Для получения равновесных структур при заданной температуре, используемых в дальнейших расчетах, также использованы молекулярно-динамические расчеты в NPT-ансамбле, содержащие 30 000 шагов. При анализе результатов участки релаксации не учитывали. Для получения равновесной структуры были усреднены конфигурации следующих 10 000 шагов (после релаксации).

Для дальнейших расчетов равновесные структуры были искажены, с применением тензора деформаций (1).

В результате были получены структуры с искажениями, соответствующими тензору деформации (1) с величинами η от -0.03 до 0.03 с шагом 0.01 на температурах от 1800 до 2100 К с шагом 100 К, на которых были проведены симуляции молекулярной динамики в NVT-ансамбле для расчета коэффициентов диффузии. Эти симуляции содержали 1 000 000 шагов с временем шага 1 фс, а коэффициент диффузии D рассчитывали на основе среднеквадратичного отклонения положений атомов:

$$\text{MSD}(t) = \frac{1}{N} \left\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (2)$$

где $\text{MSD}(t)$ – зависимость среднеквадратичного отклонения атомов от времени; t – время симуляции; N – число атомов; $r_i(t)$ – положение i -го атома в момент времени t ; $r_i(0)$ – положение i -го атома в начальный момент времени.

Если время симуляции велико, то функция $\text{MSD}(t)$ на больших масштабах времени выглядит как гладкая прямая, но если время ограничено, то функция имеет ступенчатый вид, при

котором ступени соответствуют скачкам атомов. В связи с небольшим временем симуляции для расчета коэффициента диффузии была использована линейная аппроксимация (LA) функции $MSD(t)$. Коэффициент наклона аппроксимирующей функции $MSD_{LA}(t)$ будет определять коэффициент диффузии по формуле Эйнштейна [34]:

$$D = \frac{1}{6} \frac{dMSD_{LA}(t)}{dt}. \quad (3)$$

Такой подход позволяет оценить ошибку вычисления коэффициента диффузии, используя стандартные методы статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После обучения потенциал был верифицирован путем сравнения с экспериментальными и теоретически рассчитанными из первых принципов свойствами циркония. На рис. 2 представлены рассчитанные из первых принципов и с использованием обученного МТР потенциала уравнения состояния ОЦК- и ГПУ-фаз циркония при $T=0$ К, а также соответствующие величины: энергия основного состояния E_0 , равновесный объем V_0 и объемный модуль упругости B_0 , полученные путем подгонки расчетных данных уравнением Бирча–Мурнагана.

Из рис. 2 видно согласие расчетных данных для ОЦК-структуры. Разница энергий

основного состояния составила 1 мэВ/атом, что является типичной погрешностью первопринципных расчетов. Обученный потенциал воспроизводит равновесный атомный объем V_0 с ошибкой 0.08%, а объемный модуль упругости с ошибкой 6 ГПа, что меньше возможных ошибок расчета упругих модулей в рамках первых принципов [35]. Для ГПУ-структуры кривые, построенные по уравнению состояния, расходятся заметно сильнее. Энергия основного состояния оказывается на 19 мэВ/атом выше в случае МТР-потенциала, равновесные объемы различаются также незначительно, а объемный модуль упругости на 20 ГПа превышает соответствующее значение из первопринципных расчетов, что сравнимо с величиной возможных ошибок первопринципных вычислений упругих модулей [35]. Таким образом, обученный потенциал хорошо описывает первопринципные данные в случае β -Zr и несколько хуже в случае α -Zr. Это может быть связано с недостатком конфигураций, принадлежащих ГПУ-фазе в обучающей выборке. Тем не менее такая точность потенциала достаточна для целей данной работы, так как прежде всего исследование касается высокотемпературной области, в которой существует фаза ОЦК.

Для определения температуры фазового перехода между ГПУ α -Zr и β -Zr были проведены

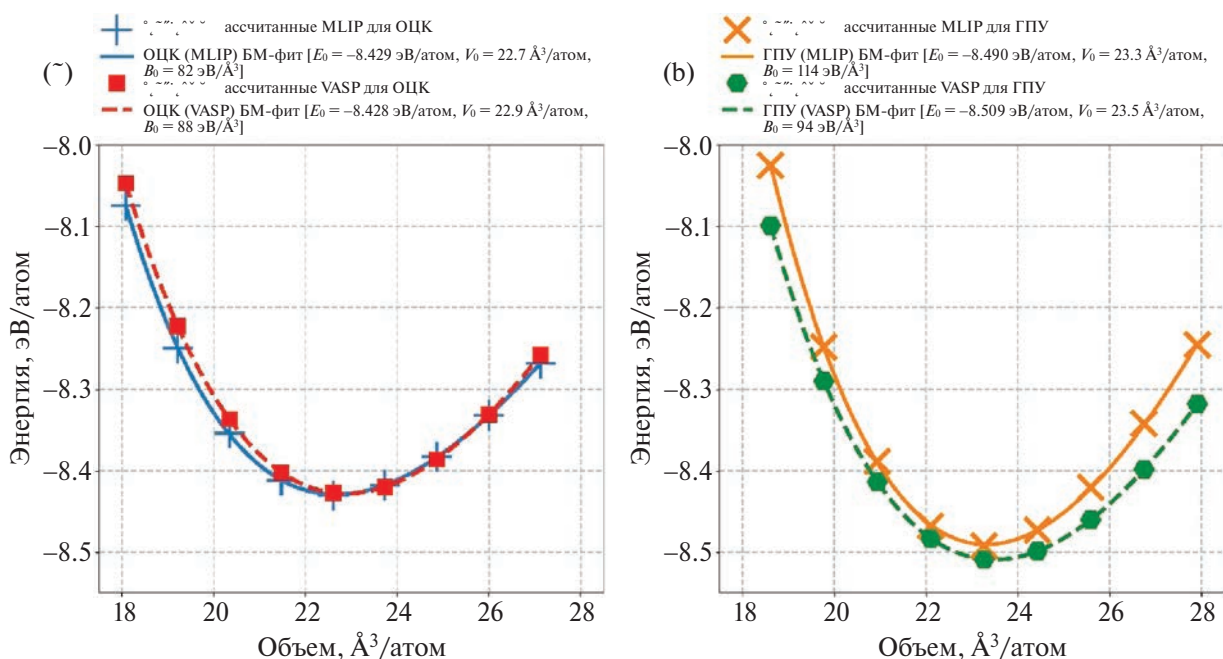


Рис. 2. Уравнения состояния Бирча–Мурнагана (BM), полученные с помощью МТР-потенциала в рамках классической молекулярной динамики (MLIP) и первопринципных расчетов (VASP): а) для β -Zr; б) для α -Zr, а также параметры уравнения Бирча–Мурнагана E_0 , V_0 и B_0 .

молекулярно-динамические симуляции нагрева и охлаждения. На рис. 3 представлен полученный график зависимости объема кристаллической структуры от температуры.

Из рис. 3 видно, что в случае нагрева фазовый переход из α -Zr в β -Zr происходит при температуре 1193 К, что хорошо согласуется с экспериментальной температурой перехода 1135 К. В случае охлаждения, обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит при температуре 641 К, что в результате приводит к области гистерезиса фазового перехода шириной 552 К. Схожий результат был получен в работе [36], где при симуляции охлаждения β -Zr с использованием EAM (Embedded atom model) потенциала была получена структура, близкая к ОЦК, при температуре 500 К. Такое сильное переохлаждение β -Zr требует дополнительного исследования. Оно может быть связано как с природой межатомного взаимодействия, приводящего к сохранению механической и динамической стабильности β -Zr по отношению к переходу в α -Zr, так и с неточностями описания данного взаимодействия модельными потенциалами при низких температурах. Действительно, единый EAM-потенциал может быть недостаточно точным для корректного описания обеих фаз. В случае МТР-потенциала, полученного в данной работе, мы предполагаем, что такой результат может быть связан с недостаточным количеством конфигураций α -Zr в обучающей выборке. Добавление соответствующих

конфигураций должно уменьшить температурный гистерезис. Так, в работе [37] при использовании потенциала для циркония, обученного на данных расчетов из первых принципов, для обеих фаз был получен гистерезис фазового перехода шириной 125 К. Однако стоит отметить, что в вышеупомянутой работе и других [36, 38], в которых проводили моделирование фазового перехода в Zr, в начальную обучающую выборку потенциалов были введены конфигурации как β -Zr, так и α -Zr в соответствии с заданным процентным соотношением. В данной работе в начальную обучающую выборку не вводили конфигурации α -Zr, однако они были добавлены в автоматическом режиме в процессе активного обучения. Это подтверждает перспективность данного подхода для исследования материалов с неизвестным фазовым разнообразием.

Также стоит отметить совпадающие зависимости объемов от давления при нагреве и охлаждении за пределами гистерезиса (рис. 3), из чего можно сделать вывод о том, что структуры обеих фаз на этих участках совпадают. В работе [39] экспериментально были получены усредненные коэффициенты температурного расширения для α -Zr в интервале от 298 до 1143 К и для β -Zr в интервале от 1143 до 1600 К, составившие $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Коэффициенты температурного расширения (КТР), рассчитанные по результатам анализа наибольших температурных интервалов симуляций нагрева

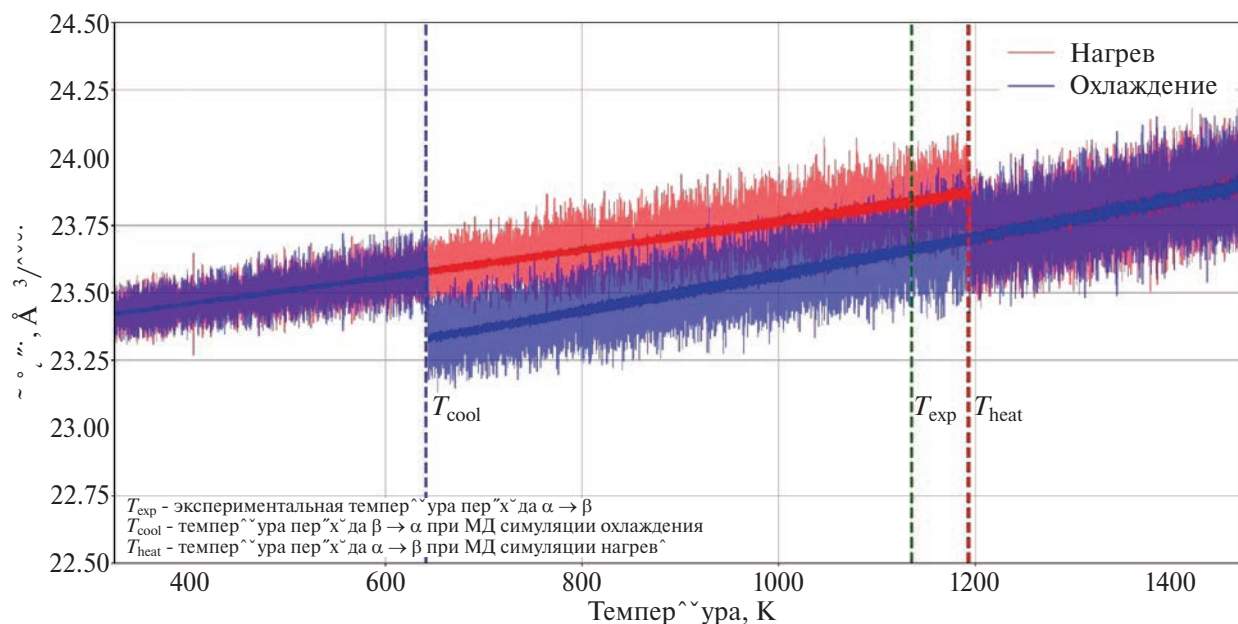


Рис. 3. График зависимости объема кристаллической структуры Zr от температуры, полученный в ходе моделирования процессов нагрева и охлаждения в рамках молекулярно-динамических расчетов.

и охлаждения, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, для α -Zr фазы КТР, полученный по результатам симуляции нагрева от 350 до 1193 К, составил $7.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а КТР для β -Zr, рассчитанный по симуляции охлаждения в интервале от 641 до 1450 К, составил $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Для β -Zr были получены равновесные структуры на наборе температур и рассчитан линейный коэффициент температурного расширения для интервала от 1800 К до 2100 К, равный $10.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Сравнивая с результатами, приведенными в работе [39], КТР, рассчитанный в данной работе, хорошо согласуется с экспериментальным значением. На основе равновесных структур были получены искаженные структуры с деформацией от -3% до $+3\%$ с шагом 1% и рассчитаны коэффициенты самодиффузии. Для неискаженных структур коэффициенты диффузии приведены в табл. 1.

Полученные коэффициенты близки к экспериментальным, полученным в работе [9], что также говорит о хорошем согласии рассчитанных с помощью потенциала значений с экспериментальными результатами.

Таблица 1. Рассчитанные коэффициенты самодиффузии в Zr при высоких температурах

Температура, К	Коэффициент самодиффузии, cm^2/c
1800	$2.39 \cdot 10^{-8}$
1900	$1.48 \cdot 10^{-7}$
2000	$4.68 \cdot 10^{-7}$
2100	$1.27 \cdot 10^{-6}$

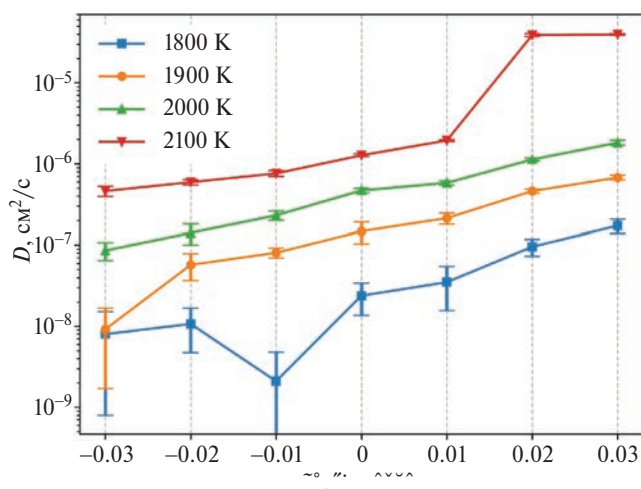


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от искажения при температурах от 1800 до 2100 К с шагом 100 К. Ширина полуинтервалов ошибок вычисления в каждой точке соответствует правилу трех сигм.

На искаженных структурах была выявлена зависимость коэффициента диффузии от приложенной деформации. Эти зависимости для разных температур представлены на рис. 4.

Несоответствие коэффициентов диффузии общей тенденции, отраженной на рис. 4 при искажении -0.03 для температуры 1900 К и -0.01 для температуры 1800 К, может быть объяснено вероятностным характером процесса диффузии, что можно компенсировать увеличением времени моделирования и/или путем ввода в суперячейку вакансий и междоузельных атомов [40], однако это выходит за рамки данной работы. Из рис. 4 видно, что с увеличением температуры и степени деформации η величина ошибок существенно уменьшается. Это связано с увеличением числа скачков атомов за время моделирования. Достигнутую точность расчета коэффициента диффузии даже на интервале 1800–1900 К можно считать достаточной для того, чтобы продемонстрировать общую тенденцию изменения коэффициентов диффузии к увеличению при увеличении степени деформации η .

При температуре 2100 К и деформации $+1\%$ молекулярная динамика описывает как упорядоченное кристаллическое состояние, так и процесс плавления, а при искажениях $+2\%$ и $+3\%$ наблюдали мгновенный переход к расплаву. Это может указывать на компенсацию недостатка энергии, необходимой для плавления, за счет деформации. Плавление структуры при температуре 2100 К и деформации $+1\%$ подтверждается изменением радиальной функции распределения атомов, изображенной на рис. 5.

На рис. 5 изображены радиальные функции распределения, соответствующие разным участкам одной симуляции в течение 1 нс. Сохранение ярко выраженных пиков функции радиального распределения атомов на всем диапазоне парных расстояний свидетельствует о сохранении дальнего порядка атомов, тогда как их размытие и исчезновение при расстояниях более 10 \AA соответствует процессу плавления. Влияние деформации, сдвигающее начало плавления, также подтверждается результатами анализа среднеквадратичных смещений (рис. 6).

В структуре с деформацией $+1\%$ произошло плавление после 0.76 нс, что выражается в резком увеличении наклона (изломе) прямой среднеквадратичного смещения. В то же время при деформации $+2\%$ переход структуры в состояние расплава произошел на первых шагах моле-

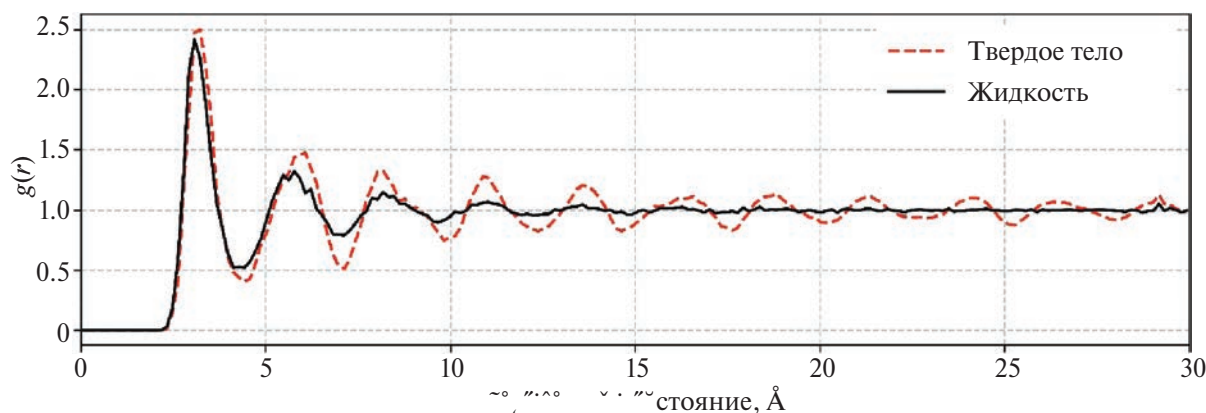


Рис. 5. Радиальные функции распределения, полученные из молекулярной динамики для Zr до и после начала плавления при температуре 2100 К и деформации +1%; черная сплошная линия соответствует расплаву; красная пунктирная линия – упорядоченному состоянию.

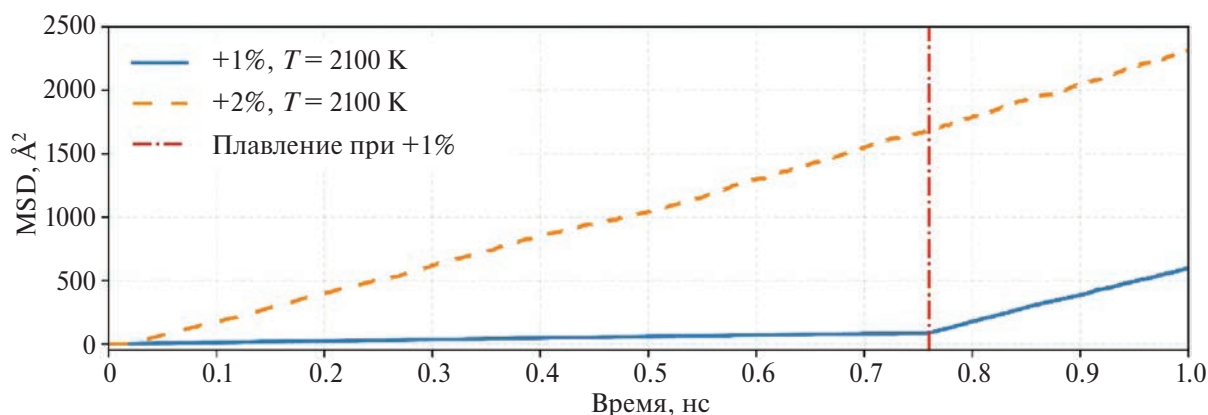


Рис. 6. Зависимость среднеквадратичного смещения (MSD) атомов β -Zr в ходе молекулярных динамик на температуре 2100 К при деформациях +1% и +2%.

кулярной динамики. Выполненное моделирование подтверждает, что деформация β -Zr влияет на скорость протекания процессов диффузии, а также приводит к плавлению на температурах ниже температуры плавления.

ВЫВОДЫ

В данной работе был применен метод активного обучения момент-тензорного потенциала межатомного взаимодействия для описания термодинамических свойств циркония. Показано, что полученный потенциал хорошо описывает как β -Zr, так и α -Zr в широком диапазоне температур, однако описание ГПУ-фазы может быть улучшено путем дообучения потенциала. Данные моделирования согласуются с рассчитанными из первых принципов свойствами ОЦК- и ГПУ-кристаллов Zr на низких температурах, таких как энергия основного состояния, равновесный объем и объемный модуль упругости. Используя полученный потенциал для класси-

ческой молекулярной динамики были рассчитаны температуры α - β -фазового перехода, составившие 641 К и 1193 К для симуляций процессов охлаждения и нагрева соответственно.

Применяемый в данной работе метод активного обучения позволяет получить потенциал, с помощью которого можно предсказывать фазовые переходы. При этом требуется информация только об одной фазе в начальной обучающей выборке, что актуально для исследования малоизученных систем с неизвестным фазовым разнообразием.

Рассчитанные свойства хорошо согласуются с доступными экспериментальными и теоретическими исследованиями, а для коэффициентов диффузии и термического расширения исследуемый температурный диапазон был расширен на более высокие температуры, по сравнению с экспериментально изученным.

Исследована зависимость коэффициента диффузии от деформации β -Zr при температурах

от 1800 до 2100 К. Показано, что коэффициент диффузии возрастает при наличии растягивающих напряжений в структуре и уменьшается при сжимающих напряжениях. Деформация структуры более 1% приводит к заметному увеличению коэффициента диффузии и при температуре 2100 К приводит к плавлению до достижения температуры плавления недеформированного кристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-72-10105 <https://rscf.ru/project/21-72-10105/> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва). Расчеты проведены на суперкомпьютерном кластере НИТУ МИСИС.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu X., Zhang N. Molecular dynamics modelling of the stress effect on diffusion behavior of hydrogen in tungsten // *Fusion Eng. Des.* 2024. V. 200. P. 114180.
2. Mohammadzadeh R., Razmara N., Razmara F. Molecular dynamics study of strain-induced diffusivity of nitrogen in pure iron nanocrystalline // *Physica A: Stat. Mech. Appl.* 2016. V. 463. P. 123–130.
3. Clerici D., Mocera F., Somà A. Analytical Solution for Coupled Diffusion Induced Stress Model for Lithium-Ion Battery // *Energies.* 2020. V. 13. № 7. P. 1717.
4. Willenberg L.K., Dechent P., Fuchs G., Sauer D.U., Figgemeier E. High-Precision Monitoring of Volume Change of Commercial Lithium-Ion Batteries by Using Strain Gauges // *Sustain. Sci. Pract. Policy.* 2020. V. 12. № 2. P. 557.
5. Qi Z., Shan Z., Ma W., Li L., Wang S., Li C., Wang Z. Strain Analysis on Electrochemical Failures of Nanoscale Silicon Electrode Based on Three-Dimensional In Situ Measurement // *NATO Adv. Sci. Inst. Ser. E Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 2. P. 468.
6. Cheng X., Pecht M. In Situ Stress Measurement Techniques on Li-ion Battery Electrodes: A Review // *Energies.* 2017. V. 10. № 5. P. 591.
7. Cushman J.H. Nonlocal diffusion and strain-induced liquification of particulate media // *Mech. Mater.* 1993. V. 16. № 1–2. P. 119–124.
8. Zhang Y., Jiang C., Bai X. Anisotropic hydrogen diffusion in α -Zr and Zircaloy predicted by accelerated kinetic Monte Carlo simulations // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 1–13.
9. Kidson G., McGurn J. Self-diffusion in body-centered cubic zirconium // *Canadian J. Phys.* 1961. V. 39. № 8. P. 1146–1157.
10. Urazaliev M.G., Stupak M.E., Popov V.V. Atomistic Simulation of Self-Diffusion and Diffusion of Co along Symmetric Tilt Grain Boundaries [2-1-10] in α -Ti // *Phys. Met. Metall.* 2023. V. 124. № 9. P. 923–933.
11. Popov V.V., Stupak M.E., Urazaliev M.G. Atomistic Simulation of Grain Boundaries in Niobium: Structure, Energy, Point Defects and Grain-Boundary Self-Diffusion // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2022. V. 43. № 4. P. 401–408.
12. Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А. Диффузионные характеристики кластеров собственных междоузельных атомов в ванадии: молекулярно-динамические данные // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 5. С. 400–408.
13. Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А. Диффузия димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V, подверженных внешним нагрузкам разных типов // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 11. С. 1164–1170.
14. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Страумал П.Б., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю. Фазовые превращения, вызванные кручением под высоким давлением // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 12. С. 1283–1288.
15. Biesiekierski A., Wang J., Gerpeel M.A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomater.* 2012. V. 8. № 5. P. 1661–1669.
16. Yau T.-L., Annamalai V.E. Corrosion of Zirconium and its Alloys. 2016.
17. Krishnan R., Asundi M.K. Zirconium alloys in nuclear technology // *Proceed. Indian Academy Sci. Section C: Eng. Sci.* 1981. V. 4. № 1. P. 41–56.
18. Jaworska L., Cyboron J., Cygan S., Zwolinski A., Onderka B., Skrzekut T. Zirconium Phase Transformation under Static High Pressure and ω -Zr Phase Stability at High Temperatures // *Materials.* 2019. V. 12. № 14. P. 2244.
19. Раков Э. Химическая энциклопедия в 5 т. 1998. Т. 5: Триптофан – Ятрохимия. С. 384.
20. Eisenbarth E., Velten D., Muller M., Thull R., Breme J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 26. P. 5705–5713.
21. Smirnova E.A., Ponomareva A.V., Konov D.A., Belov M.P. A Systematic First-Principles Description of the Thermodynamic, Elastic, and Mechanical Properties of Zr-Based Binary BCC Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2023. V. 124. № 6. P. 583–599.
22. Dobromyslov A.V. Effect of d Metals on the Polymorphous and (Mono) Eutectoid Transformation Temperatures of Binary Titanium, Zirconium, and Hafnium Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2020. V. 121. № 5. P. 466–470.

23. Li Y., Cui Y., Zhang F., Xu H. Shape memory behavior in Ti–Zr alloys // *Scr. Mater.* 2011. V. 64. № 6. P. 584–587.
24. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1993. V. 47. № 1. P. 558.
25. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. № 4A. P. A1133.
26. Novikov I.S., Gubaev K., Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // *Mach. Learn. Sci. Technol.* 2021. V. 2. № 2. P. 025002.
27. Shapeev A.V. Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials // *Multiscale Model. Simul.* 2016.
28. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
29. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
30. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
31. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. № 1. P. 15–50.
32. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
33. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
34. Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // *Ann. Phys.* 1905. V. 322. № 8. P. 549–560.
35. Белов М.П., Синяков Р.И. Динамика решетки и нелинейный отклик ОЦК-титана на деформации при высокой температуре в методе ab initio молекулярной динамики // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 8. С. 915.
36. Smirnova D.E., Starikov S.V., Gordeev I.S. Evaluation of the structure and properties for the high-temperature phase of zirconium from the atomistic simulations // *Comput. Mater. Sci.* 2018. V. 152. P. 51–59.
37. Liu P., Verdi C., Karsai F., Kresse G. α - β phase transition of zirconium predicted by on-the-fly machine-learned force field // *Phys. Rev. Mater.* 2021. V. 5. № 5. P. 053804.
38. Zong H., Paliana G., Ding X., Ackland G.J., Lookman T. Developing an interatomic potential for martensitic phase transformations in zirconium by machine learning // *npj Comput. Mater.* 2018. V. 4. № 1. P. 1–8.
39. Skinner G.B., Johnston H.L. Thermal Expansion of Zirconium between 298°K and 1600°K // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 8. P. 1383–1384.
40. Mendeleev M.I., Ackland G.J. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium // *Philos. Mag. Lett.* 2007. V. 87. № 5. P. 349–359.

EFFECT OF DEFORMATION ON THE DIFFUSION PROPERTIES OF β -Zr AT HIGH TEMPERATURES

D. A. Konov^{1,*}, K. P. Sidnov¹, R. I. Sinyakov¹, and M. P. Belov¹

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

*e-mail: dkonov@misis.ru

The method of classical molecular dynamics with application of moment tensor potential of interatomic interaction were used to study diffusion properties of pure bcc β -Zr in the temperature range 1800–2100 K. The used potential was pre-trained on the data of ab initio calculations and verified by comparing the calculation results with the available experimental and theoretical data. The constructed potential reproduces the temperature phase transition from hcp α -Zr to bcc β -Zr, the experimental values of the thermal expansion coefficient and the diffusion coefficient, as well as the ab initio calculated equations of state of both phases at low temperatures. The dependence of the self-diffusion coefficient in zirconium is obtained in dependence on the strain in the range from –3 to 3%. It is shown that melting of the distorted structure can occur at a temperature below the melting temperature of the undeformed crystal.

Keywords: zirconium, diffusion coefficient, deformation, molecular dynamics, machine learning interatomic potential

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Sc:Zr НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЛИТЫХ СПЛАВОВ Al–Mg

© 2024 г. Н. А. Козлова^{а,*}, А. В. Нохрин^а, В. Н. Чувильдеев^а,
Я. С. Шадрин^а, А. А. Бобров^а, М. К. Чегуров^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: nakozlova@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

Представлены результаты исследований коррозионной стойкости сплавов Al–Mg с различным содержанием магния и различным соотношением скандия и циркония (Sc:Zr). Сплавы получены методом индукционного литья. Исследовано влияние температуры отжига на микротвердость и удельное электросопротивление литых сплавов Al–Mg–Sc–Zr. Электрохимические коррозионные испытания проводили в среде, моделирующей межкристаллитную коррозию в алюминиевых сплавах. Показано, что увеличение концентрации магния приводит к повышению тока коррозии, а уменьшение концентрации скандия (при условии $Sc + Zr = const$) приводит к снижению скорости межкристаллитной коррозии. Установлено, что зависимость плотности тока коррозии от температуры отжига сплавов Al–Mg–Sc–Zr с повышенным отношением Sc:Zr имеет немонотонный (с максимумом) характер.

Ключевые слова: сплав Al–Mg, коррозия, скандий, цирконий, частицы $Al_3(Sc, Zr)$

DOI: 10.31857/S0015323024080072 EDN: JWNAMU

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Al–Mg обладают оптимальным сочетанием прочности, пластичности и коррозионной стойкости, что обуславливает их активное применение в машиностроении. Задача повышения прочности и коррозионной стойкости решается за счет выбора оптимального состава легирующих элементов (ЛЭ), среди которых скандий является одним из наиболее эффективных ЛЭ [1]. Высокая стоимость Sc существенно ограничивает перспективы применения Sc-содержащих сплавов в гражданском машиностроении. Поэтому задача замены Sc на более дешевые редкоземельные элементы или переходные металлы является весьма актуальной.

Цирконий может частично заменить Sc в составе сплавов Al–Mg. В настоящее время показано, что для достижения высокой прочности в сплавах Al–Mg оптимальным является соотношение Sc:Zr $\sim 3:1$ (мас.%). Это позволило разработать группу промышленных сплавов Al–Mg–Sc–Zr (марки 1570, 1570С, 1571, 1575 и др.) с повышенной прочностью. Исследования по оптимизации соотношения Sc:Zr продол-

жаются и можно выделить работу по созданию сплавов с Sc:Zr = 1 (мас.%) [1].

Следует отметить, что в настоящее время среди исследователей нет однозначного мнения о том, как Sc и Zr, а также их соотношение, влияет на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.

В работах [2–4] показано, что между скоростью коррозии и размером зерна может наблюдаться соотношение, аналогичное соотношению Холла–Петча. Выделение частиц Al_3X позволяет сформировать мелкозернистую структуру и, следовательно, повысить коррозионную стойкость алюминиевых сплавов (см., напр. [5–8]). Причиной повышенной коррозионной стойкости мелкозернистых сплавов Al–Mg и Al–Mg–Mn с добавкой Sc и Zr является уменьшение количества частиц β -фазы Mg_2Al_3 , расположенных по границам зерен [9–11]. Кроме этого, формирование мелкозернистой структуры позволяет уменьшить склонность сплавов к образованию зернограницных сегрегаций коррозионно-опасных элементов (Zn, Mg, Cu) и, тем самым, повысить стойкость алюминиевых сплавов против межкристаллитной коррозии (МКК) (см. [12–16]).

Таким образом, обычно считается, что добавка Sc и Zr снижает склонность к рекристаллизации сплавов Al–Mg [17, 18], позволяет сформировать структуру с большой протяженностью границ зерен и малой локальной концентрацией ЛЭ, уменьшить размер и изменить характер распределения частиц второй фазы по границам зерен. Эти факторы положительно влияют на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.

Некоторые авторы высказывают противоположное мнение о характере влияния Sc и Zr на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. Известно, что в большеугловых границах зерен (БУГ) может происходить ускоренное образование и рост частиц второй фазы. В этом случае формирование мелкозернистой структуры с большой долей БУГ будет приводить к снижению коррозионной стойкости сплава [12, 13, 19]. Отмечается, что БУГ обладают повышенной энергией и, как следствие, их наличие приводит к снижению коррозионной стойкости алюминия [20]. Попадание дефектов (дислокаций, вакансий) в границы зерен может приводить к дополнительному снижению коррозионной стойкости сплавов [21]. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [22], в которой отмечается, что добавка Sc и Zr позволяет повысить стойкость сплава Al–Mg к МКК, но максимальная стойкость против МКК наблюдалась в случае формирования субзеренной структуры.

Большинство авторов указывают на то, что частицы Al_3Sc и $Al_3(Sc,Zr)$ являются катодами по отношению к алюминиевой матрице [23–25] и могут отрицательно влиять на коррозионную стойкость сплава за счет образования микрогальванических пар «кристаллическая решетка Al – частица $Al_3(Sc,Zr)$ » [26–28]. Авторами [25] показано, что при испытании сплавов Al–6 мас.%Mg–Sc–Zr в нейтральной среде с эффектом пассивации увеличение концентрации в мас.% Sc с 0.20% (при 0.13%Zr) до 0.52% (при 0.05%Zr) приводит к увеличению скорости коррозии, но не оказывает заметного влияния на склонность сплавов к точечной коррозии.

В работах [29, 30] показано, что зависимость скорости коррозии сплава Al–(2.5–3)%Mg–X%Sc–(0.14–0.15)%Zr от концентрации скандия ($X = 0, 0.15, 0.3, 0.6, 0.9\%$ в мас.%) имеет немонотонный характер с минимумом, соответствующим 0.3 мас.%Sc. Высказано предположение, что в нейтральных водных средах (3%NaCl) частицы $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ могут растворяться; это приводит к образова-

нию на поверхности алюминиевого сплава пассивирующего слоя с добавкой скандия и оксида Sc_2O_3 . Известно также, что стойкость пленки оксида алюминия можно повысить за счет увеличения концентрации Sc [31]. В работе [25] также отмечено, что малые добавки Sc и Zr повышают способность сплава Al–6%Mg к самопассивации в 3%-ном водном растворе NaCl, но сами частицы $Al_3(Sc,Zr)$ могут являться дополнительными центрами для осаждения частиц β -фазы и тем самым отрицательно влиять на коррозионную стойкость сплавов Al–Mg–Sc–Zr.

Цель работы – изучение влияния соотношения Sc и Zr на коррозионную стойкость литых сплавов Al–Mg. Базовая гипотеза, которая положена в основу нашего исследования, – изменение соотношения Sc:Zr в неотожженном сплаве изменяет средний размер зерна и, как следствие, число частиц β -фазы, располагающихся по границам зерен алюминиевого сплава. Это сказывается, в первую очередь, на склонности алюминиевых сплавов к МКК. Отжиг сплавов Al–Mg–Sc–Zr приводит к выделению вторичных частиц $Al_3(Sc,Zr)$ в объеме кристаллической решетки, которые влияют на склонность алюминиевого сплава к локальной коррозии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования являются сплавы Al–Mg–Sc–Zr с общим содержанием Sc + Zr = 0.32 мас.%. Концентрация скандия и циркония в сплавах варьировалась с шагом в 0.02 мас.%. Концентрация магния в сплавах составляла 2.5, 4.0 и 6.0 мас.%. Химический состав сплавов представлен в табл. 1.

В составе исследуемых алюминиевых сплавов присутствуют примеси железа (0.16–0.20 мас.%), кремния (0.06–0.08 мас.%), марганца (0.02 мас.%) и меди (0.01 мас.); концентрация остальных примесей – менее 0.01 мас.%.

Сплавы получены методом индукционного литья в вакууме с помощью литейной машины INDUTHERM VTC-200. Гомогенизирующий отжиг литых заготовок не проводился. Для исследования эволюции структуры сплавы отжигали в течение 30 мин в воздушной печи СНОЛ, в интервале температур (T) от 100 до 500 °С. Точность поддержания T составляла ± 5 °С.

Микроструктуру сплавов исследовали с использованием металлографического микроскопа Leica DM IRM (ОМ) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализато-

Таблица 1. Химический состав алюминиевых сплавов

Серия	№ сплава	Легирующие элементы, мас.% (ат.%)				
		Mg	Sc	Zr	Sc+Zr	Sc:Zr
1	1–2.5	2.5 (2.8)	0.10 (0.060)	0.22 (0.065)	0.32 (0.125)	0.45 (0.92)
	1–4.0	4.0 (4.4)				
	1–6.0	6.0 (6.7)				
2	2–2.5	2.5 (2.8)	0.12 (0.072)	0.20 (0.059)	0.32 (0.131)	0.60 (1.22)
	2–4.0	4.0 (4.4)				
	2–6.0	6.0 (6.7)				
3	3–2.5	2.5 (2.8)	0.14 (0.084)	0.18 (0.053)	0.32 (0.137)	0.78 (1.58)
	3–4.0	4.0 (4.4)				
	3–6.0	6.0 (6.7)				
4	4–2.5	2.5 (2.8)	0.16 (0.096)	0.16 (0.047)	0.32 (0.143)	1.00 (2.04)
	4–4.0	4.0 (4.4)				
	4–6.0	6.0 (6.7)				
5	5–2.5	2.5 (2.8)	0.18 (0.108)	0.14 (0.041)	0.32 (0.149)	1.29 (2.63)
	5–4.0	4.0 (4.4)				
	5–6.0	6.0 (6.7)				
6	6–2.5	2.5 (2.8)	0.20 (0.120)	0.12 (0.035)	0.32 (0.156)	1.67 (3.43)
	6–4.0	4.0 (4.4)				
	6–6.0	6.0 (6.7)				
7	7–2.5	2.5 (2.8)	0.22 (0.132)	0.10 (0.030)	0.32 (0.162)	2.20 (4.40)
	7–4.0	4.0 (4.4)				
	7–6.0	6.0 (6.7)				

ром Oxford Instruments INCA 350. Для изучения процесса выделения частиц $Al_3(Sc, Zr)$ использовали методики измерения микротвердости (Hv) и удельного электросопротивления (УЭС). Твердость Hv измеряли с использованием твердомера Qness A50+; средняя погрешность определения Hv составляла ± 15 МПа. УЭС сплавов измеряли вихретоковым методом с использованием прибора SIGMATEST 2.069.

Коррозионные испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.021–74 при комнатной температуре, в водном растворе 3%NaCl + 0.3%HCl (рН = 1.18). Эффект пассивации алюминия в данной коррозионной среде отсутствует. Испытания проводили с использованием потенциостатов Р-20Х и Р-30S, в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Предварительную выдержку осуществляли в используемом коррозионном растворе в течение 1 ч, с одновременным контролем зависимости потенциала от времени выдержки $E(t)$. Исследование осуществляли в интервале потенциалов от –1.0 до 0.4 В, скорость сканирования составляла 0.5 мВ/с, скорость регистрации 10 точек/с. Для

анализа результатов использовали программное обеспечение ES8 фирмы «Элинс». Для проверки повторяемости результатов для каждого структурно-фазового состояния исследовали не менее трех образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследований показывают, что литые сплавы с 2.5%Mg имеют однородную мелкозернистую структуру с тонким слоем столбчатых кристаллов по краям поперечного сечения. Увеличение содержания Mg приводит к практически полному исчезновению столбчатых кристаллов и уменьшению среднего размера зерен в центральной части слитка. В сплавах с 6%Mg средний размер зерна в центральной части слитка близок к 20–40 мкм (рис. 1). Увеличение отношения Sc:Zr приводит к незначительному снижению среднего размера зерна сплавов.

В структуре литых сплавов присутствуют первичные частицы $Al_3(Sc, Zr)$, которые равномерно расположены на поверхности поперечного сечения шлифа. В сплавах Al–Mg–Sc–Zr с повышенным содержанием циркония наблюдаются частицы Al_3Zr прямоугольной формы, которые располагаются внутри мелких равноосных зерен

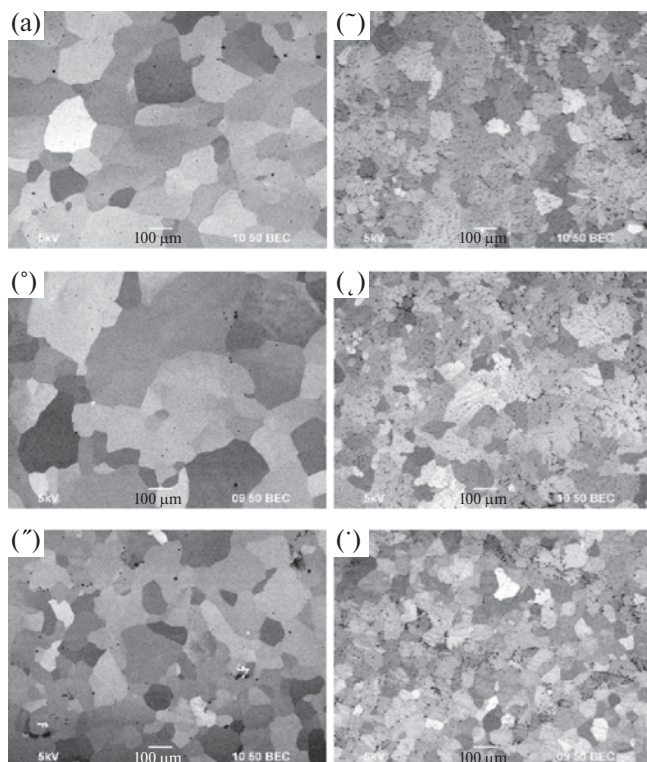


Рис. 1. Макроструктура сплавов с 2.5%Mg (а, б, в) и 6%Mg (г, д, е) с различным соотношением в мас.% Sc:Zr = 0.45 (а, г), Sc:Zr = 1.0 (б, д); Sc:Zr = 2.2 (в, е). ОМ.

(рис. 2а, б). В литых сплавах с повышенным содержанием Sc наблюдаются первичные частицы $Al_3(Sc,Zr)$ (рис. 2в, г). Увеличение содержания Mg приводит к повышению объемной доли первичных частиц. Границы мелких зерен в центральной части слитка содержат повышенное количество частиц β -фазы, которые интенсивно разрушаются при электрохимической полировке (рис. 2д, е). Результаты энергодисперсионного микроанализа свидетельствуют о том, что вытравливающиеся при полировке частицы содержат повышенную концентрацию магния (рис. 2е) и, следовательно, являются частицами β -фазы.

На поверхности слаботравленного шлифа повышенное содержание частиц β -фазы или повышенное содержание Mg в границах зерен, приводило к изменению их контраста (рис. 2б, д). Предположение о повышенной концентрации Mg в границах зерен алюминиевого сплава было подтверждено результатами энергодисперсионного микроанализа. Увеличение концентрации Mg в сплавах Al–Mg приводило к увеличению доли частиц β -фазы.

В табл. 2 представлены результаты исследований микротвердости и УЭС сплавов в исход-

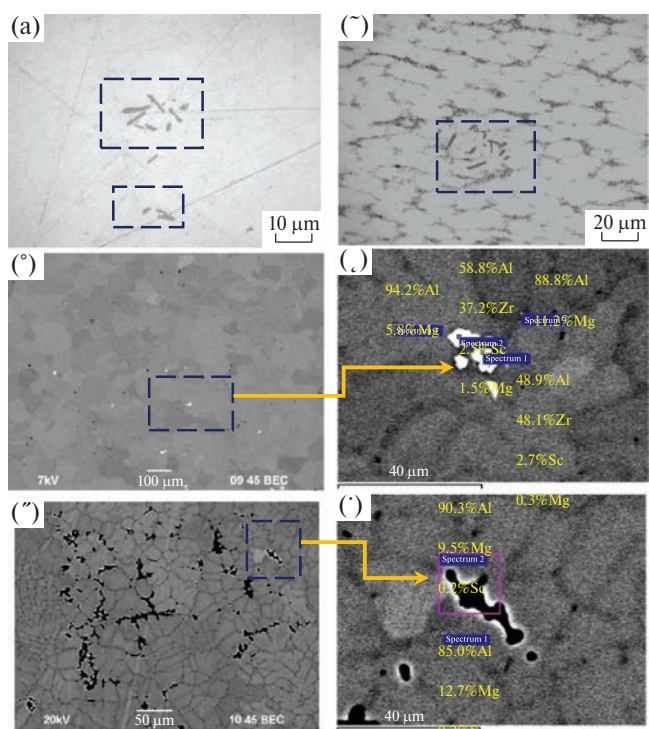


Рис. 2. Микроструктура сплавов с 6%Mg: первичные частицы в сплаве № 1–6.0 (а, б) и № 4–6.0 (в, г); (д, е) микроструктура сплава № 1–6.0; а, б – ОМ, в, г, д, е – РЭМ. На поле рисунка составы частиц указаны в мас. %.

ном состоянии. Увеличение концентрации Mg приводит к увеличению Hv алюминиевых сплавов при всех соотношениях Sc:Zr. Как видно из табл. 2, масштаб влияния соотношения Sc:Zr оказывается меньше разброса значений твердости для каждой из групп сплавов (2.5, 4.0, 6.0%Mg). Повышенный разброс значений твердости связан с неоднородностью макроструктуры исследуемых литых сплавов. Увеличение концентрации Sc и уменьшение концентрации Zr приводит к незначительному повышению УЭС в сплавах с 4 и 6%Mg; в сплавах с 2.5%Mg изменение соотношения Sc:Zr не оказывает заметного влияния на УЭС. Важно отметить, что для сплавов с 6%Mg экспериментально измеренная величина УЭС (ρ_0) в исходном состоянии (без отжигов) оказывается меньше своей теоретической величины ρ_{th} , рассчитанной в предположении об аддитивности вкладов ЛЭ в УЭС чистого алюминия (см. [32]). Полученный результат свидетельствует о том, что в процессе кристаллизации сплавов Al–6%Mg–Sc–Zr часть ЛЭ выделилась из твердого раствора, что привело к образованию первичных частиц. Повышенная разница $\Delta\rho = \rho_{th} - \rho_0$ в сплавах Al–6%Mg–Sc–Zr также связана с образованием в процессе кристаллиза-

Таблица 2. Результаты исследований свойств литых алюминиевых сплавов

Сплавы Al–2.5Mg–Sc–Zr							
№ сплава	1–2.5	2–2.5	3–2.5	4–2.5	5–2.5	6–2.5	7–2.5
Hv , МПа	580 ± 55	605 ± 40	595 ± 60	645 ± 60	625 ± 50	630 ± 30	635 ± 40
ΔHv_{\max} , МПа	210 ± 55	220 ± 40	285 ± 60	290 ± 40	360 ± 50	320 ± 35	370 ± 45
ρ_0 , мкОм·см	4.50 ± 0.04	4.59 ± 0.03	4.37 ± 0.03	4.62 ± 0.03	4.55 ± 0.02	4.54 ± 0.03	4.50 ± 0.03
$\Delta\rho_{\max}$, мкОм·см	0.30	0.33	0.35	0.38	0.34	0.39	0.38
ρ_{th} , мкОм·см	4.59	4.60	4.60	4.61	4.61	4.62	4.62
Сплавы Al–4Mg–Sc–Zr							
№ сплава	1–4.0	2–4.0	3–4.0	4–4.0	5–4.0	6–4.0	7–4.0
Hv , МПа	630 ± 40	660 ± 45	685 ± 40	690 ± 50	700 ± 30	655 ± 40	640 ± 40
ΔHv_{\max} , МПа	235 ± 40	255 ± 40	285 ± 40	300 ± 45	345 ± 30	365 ± 40	390 ± 40
ρ_0 , мкОм·см	5.25 ± 0.04	5.37 ± 0.04	5.34 ± 0.05	5.36 ± 0.05	5.37 ± 0.05	5.34 ± 0.04	5.39 ± 0.06
$\Delta\rho_{\max}$, мкОм·см	0.25	0.35	0.33	0.32	0.44	0.35	0.40
ρ_{th} , мкОм·см	5.30	5.31	5.31	5.32	5.32	5.33	5.33
Сплавы Al–6Mg–Sc–Zr							
№ сплава	1–6.0	2–6.0	3–6.0	4–6.0	5–6.0	6–6.0	7–6.0
Hv , МПа	730 ± 40	800 ± 30	795 ± 50	790 ± 50	780 ± 60	775 ± 60	770 ± 60
ΔHv_{\max} , МПа	320 ± 40	300 ± 30	360 ± 45	385 ± 50	405 ± 50	410 ± 50	440 ± 60
ρ_0 , мкОм·см	6.27 ± 0.04	6.30 ± 0.04	6.30 ± 0.05	6.32 ± 0.05	6.33 ± 0.06	6.34 ± 0.04	6.35 ± 0.05
$\Delta\rho_{\max}$, мкОм·см	0.10	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.22
ρ_{th} , мкОм·см	6.49	6.49	6.50	6.50	6.51	6.51	6.52

ции частиц β -фазы и уменьшением концентрации Mg в кристаллической решетке Al.

На рис. 3 представлены зависимости изменения УЭС (ρ/ρ_0) и твердости (ΔHv) от температуры 30-минутного отжига. Из рис. 3а видно, что в сплавах с 2.5%Mg снижение УЭС начинается при температуре 300°C и практически не зависит от соотношения Sc:Zr. Начало выделения вторичных частиц $Al_3(Sc,Zr)$ приводит к повышению твердости алюминиевых сплавов; максимальная твердость сплавов достигается после отжига при температуре 350°C. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к снижению твердости, что обусловлено быстрым ростом выделившихся частиц. После отжига при температурах более 450°C наблюдается незначительное повышение УЭС, обусловленное, вероятно, частичным растворением частиц β -фазы и повышением концентрации Mg в кристаллической решетке алюминия. В пользу данного предположения свидетельствует одинаковый масштаб повышения УЭС после отжига при температурах более 450°C, который в пределах погрешности измерения УЭС не зависит от концентрации Sc и Zr в сплаве. Аналогичный характер зависимостей $\rho/\rho_0(T)$ и $\Delta Hv(T)$ наблюдается для сплавов с 4%Mg (рис. 3б) и 6%Mg (рис. 3в).

Из рис. 3 видно, что эффект повышения УЭС, связанный с частичным растворением частиц β -фазы, наиболее отчетливо проявляется в сплаве с 2.5%Mg, а при повышении концентрации Mg масштаб этого эффекта существенно уменьшается, и в сплаве с 6%Mg наблюдается практически монотонное снижение УЭС при повышении температуры отжига. Как известно, магний приводит к уменьшению коэффициента диффузии в алюминии [33] и к снижению интенсивности процесса распада твердого раствора в сплавах Al–Mg–Sc–Zr [34]. В сплавах с малым содержанием магния (2.5%) распад твердого раствора протекает при более низких температурах, чем в сплавах с повышенным (4.0, 6.0%) содержанием магния. Поэтому на зависимостях $\rho/\rho_0(T)$ для сплавов с 2.5%Mg процесс распада твердого раствора, приводящий к снижению УЭС, протекает при более низких температурах, чем процесс растворения частиц β -фазы, сопровождающийся повышением УЭС. Увеличение концентрации Mg приводит к смещению стадии распада твердого раствора в область более высоких температур отжига. Поскольку вклады Sc и Zr в повышение УЭС алюминия заметно больше ($K_{Sc} = 3.32$ мкОм·см/ат.%, $K_{Sc} = 5.85$ мкОм·см/ат.% [35]), чем вклад магния ($K_{Mg} = 0.49$ мкОм·см/ат.% [35]), то масштаб сни-

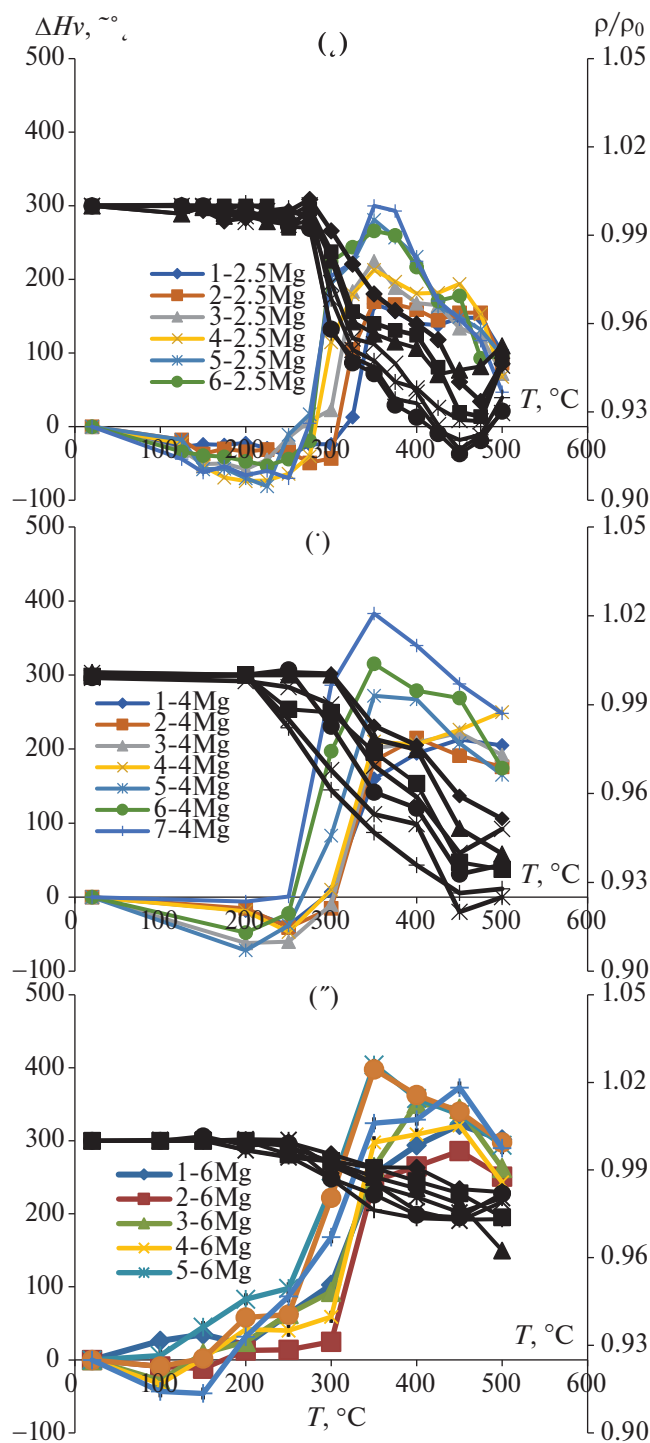


Рис. 3. Зависимости изменения УЭС (ρ/ρ_0 , черные линии) и микротвердости (ΔH_v , цветные линии) от температуры 30-минутного отжига сплавов с 2.5%Mg (а), 4%Mg (б) и 6%Mg (в).

жения УЭС при распаде твердого раствора оказывается больше, чем масштаб увеличения УЭС, связанного с повышением концентрации Mg в кристаллической решетке алюминиевого сплава.

Интенсивность выделения частиц $Al_3(Sc,Zr)$ будем характеризовать величиной максимального увеличения твердости ($\Delta H_{v_{max}}$) и величиной максимального уменьшения УЭС ($\Delta\rho_{max} = \rho_0 - \rho_{min}$). Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания Sc наблюдается повышение $\Delta H_{v_{max}}$ и $\Delta\rho_{max}$. Этот результат свидетельствует о том, что в сплавах с повышенным содержанием Sc наблюдается более интенсивное выделение частиц $Al_3(Sc,Zr)$. Увеличение концентрации Mg приводит к уменьшению $\Delta\rho_{max}$ и увеличению $\Delta H_{v_{max}}$. В сплаве № 7–6.0 приращение твердости при отжиге достигает 440 МПа, в то время как в сплавах № 7–4.0 и № 7–2.5 величина $\Delta H_{v_{max}}$ составляет 390 и 370 МПа соответственно (табл. 2). Снижение $\Delta\rho_{max}$ свидетельствует о том, что увеличение концентрации Mg приводит к уменьшению доли частиц $Al_3(Sc, Zr)$. В области малых температур отжига на рис. 3 наблюдаются отрицательные значения $\Delta H_{v_{max}}$ (до -70 МПа), которые связаны, очевидно, с началом процессов возврата и уменьшением плотности дефектов. Отметим, что интенсивность этих процессов в литых сплавах очень мала – масштаб изменения $\Delta H_{v_{max}}$ на данной стадии лишь незначительно превосходит ошибку измерения этой величины (см. табл. 2).

На рис. 4 представлены зависимости $\lg(i_{corr})-E$ для сплавов Al–Mg–Sc–Zr с различным соотношением Sc:Zr. Для удобства сравнения на каждом рисунке представлены зависимости $\lg(i_{corr})-E$ для сплавов с 2.5, 4.0 и 6.0%Mg. Анализ представленных графиков показывает, что увеличение концентрации Mg при Sc:Zr = const приводит к уменьшению потенциала коррозии на ~ 40 мВ и увеличению плотности тока коррозии.

На рис. 5 представлены зависимости тока коррозии сплавов Al–Mg в исходном (неотожженном) состоянии от соотношения Sc:Zr. Из рис. 5 видно, что увеличение концентрации Sc и уменьшение концентрации Zr приводит к повышению i_{corr} в сплавах с 4% и 6%Mg; в сплавах с 2.5%Mg изменение соотношения Sc:Zr незначительно влияет на ток коррозии i_{corr} .

Следует отметить неожиданный характер обнаруженного эффекта повышения скорости коррозии при увеличении отношения Sc:Zr (рис. 5) – поскольку увеличение концентрации Sc приводит к уменьшению размера зерен (рис. 1), то, как отмечалось во Введении, в мелкозернистых сплавах с большей площадью границ зерен ожидается уменьшение числа и размера

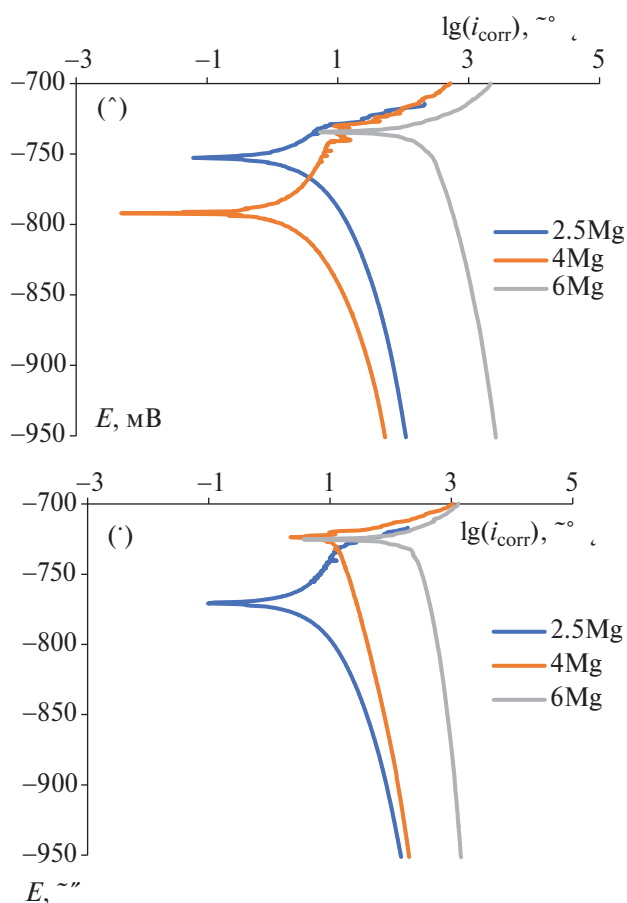


Рис. 4. Зависимости $\lg(i_{\text{corr}}) - E$ для сплавов Al-Mg-Sc-Zr с Sc:Zr = 0.45 (а) и Sc:Zr = 2.2 в мас. % (б).

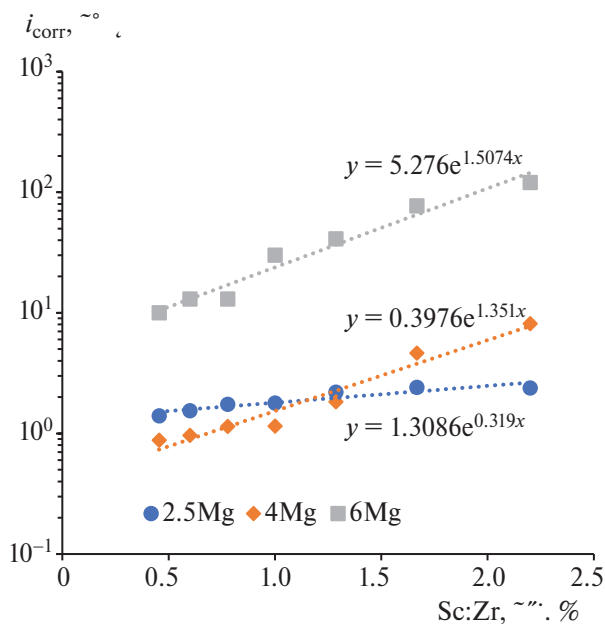


Рис. 5. Зависимость плотности тока коррозии от соотношения Sc:Zr в сплавах Al-Mg-Sc-Zr.

частиц β -фазы по границам зерен, провоцирующих МКК в алюминиевых сплавах. Вследствие этого можно было бы ожидать снижения тока коррозии при увеличении отношения Sc:Zr.

Нарис. 6 представлены типичные зависимости $\lg(i_{\text{corr}}) - E$ для образцов сплавов Al-Mg-Sc-Zr после отжигов при различных температурах. Из рис. 6а видно, что отжиг при температуре 450°C не приводит к существенному изменению плотности тока коррозии и потенциала коррозии для сплавов с повышенным содержанием Zr. В сплавах с повышенным содержанием скандия масштаб изменения плотности тока коррозии оказывается больше (рис. 6б).

Обобщение результатов исследований представлено на рис. 7, на котором в качестве примера приведена зависимость плотности тока коррозии от температуры отжига сплава

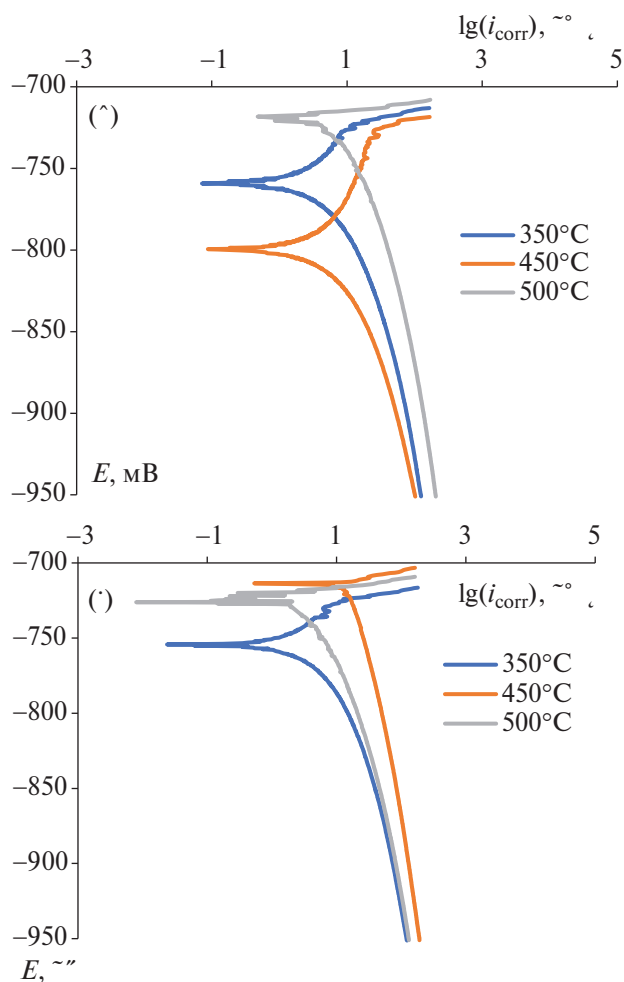


Рис. 6. Зависимости $\lg(i_{\text{corr}}) - E$ для сплавов Al-2.5Mg-Sc-Zr с различным соотношением Sc:Zr (в мас. %) после отжигов при температурах 350, 450 и 500°C: (а) Sc:Zr = 0.45; (б) Sc:Zr = 2.2.

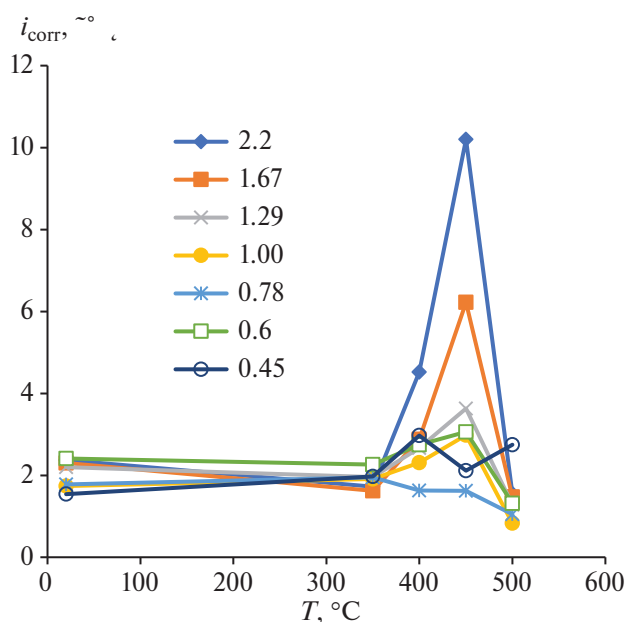


Рис. 7. Зависимости тока коррозии от температуры 30-минутного отжига сплавов с 2.5%Mg и различным отношением Sc:Zr.

Al–2.5%Mg–Sc–Zr. Из рис. 7 видно, что отжиг при температуре 300°C приводит к повышению тока коррозии и максимальные значения тока коррозии достигаются после отжига при температуре 450°C. Важно отметить, что величина максимального тока коррозии зависит от соотношения Sc:Zr и растет с увеличением содержания Sc. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к снижению тока коррозии. Аналогичный характер зависимости $i_{\text{corr}}(T)$ наблюдается для сплавов с 4 и 6%Mg.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем влияние концентрации магния и соотношения Sc:Zr на скорость коррозии исследуемых алюминиевых сплавов. Предварительно следует отметить, что среда, в которой проводились коррозионные испытания алюминиевых сплавов, предназначена для исследования их стойкости против МКК. О том, что в процессе электрохимических испытаний скорость МКК больше скорости общей коррозии свидетельствуют результаты металлографических исследований поверхности образцов после испытаний (рис. 8).

Как показано на рис. 4 и рис. 5, увеличение концентрации магния приводит к повышению тока коррозии, причем в сплавах с 6%Mg ток коррозии на порядок превосходит аналогичную

величину в сплавах с 2.5 и 4%Mg. По нашему мнению, причиной снижения коррозионной стойкости сплавов с 6%Mg является увеличение числа частиц β -фазы, располагающихся по границам зерен. Как было показано выше (см. рис. 2), частицы β -фазы обладают низкой коррозионной стойкостью и достаточно легко растворяются даже при электрохимической полировке поверхности шлифа. Кроме того, частицы β -фазы образуют микрогальваническую пару с кристаллической решеткой алюминиевого сплава, по межфазной границе которой может происходить ускоренное коррозионное разрушение. Поэтому увеличение концентрации магния приводит к повышению скорости МКК алюминиевых сплавов в неотожженном состоянии (см. рис. 8).

Вопрос о влиянии соотношения Sc:Zr на коррозионную стойкость сплавов Al–Mg менее однозначен.

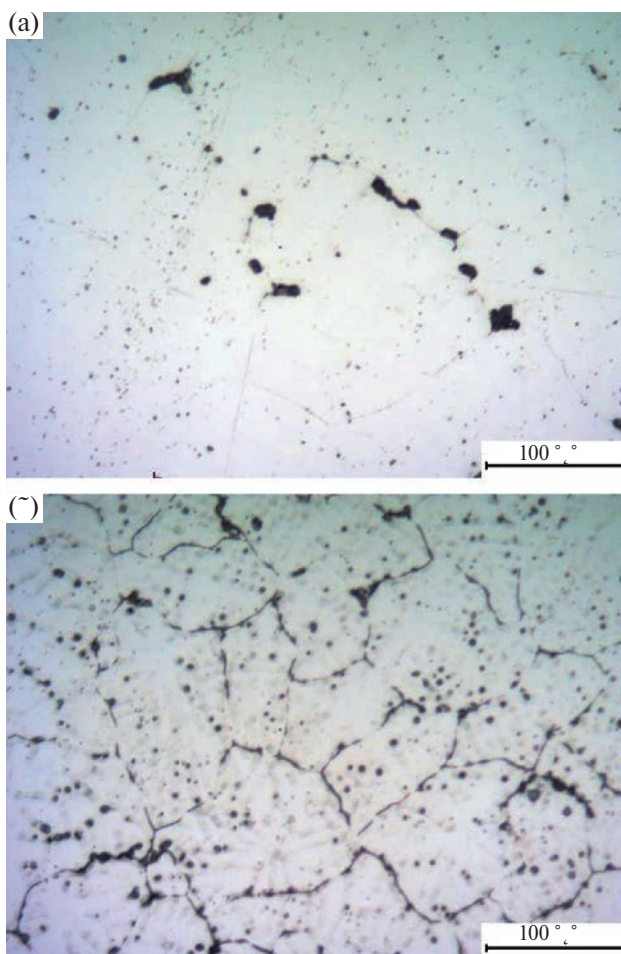


Рис. 8. Поверхность образцов сплавов Al–2.5Mg–0.22Sc–0.10Zr (а) и Al–6Mg–0.22Sc–0.10Zr (б) после электрохимических испытаний. ОМ.

Как уже было показано во Введении, частицы Al_3Sc являются катодами по отношению к кристаллической решетке алюминиевого сплава [23–25] и образуют микрогальваническую пару « $\text{Al}_3\text{Sc}-\text{Al}$ », способствующую ускорению локальной коррозии. В связи с этим можно предположить, что высокие значения скорости коррозии в неотожженных сплавах $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Sc}-\text{Zr}$ с большим отношением $\text{Sc}:\text{Zr}$ обусловлены присутствием в составе сплавов первичных частиц $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ с повышенным содержанием скандия. Первичные частицы Al_3Zr и частицы $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ с повышенным содержанием циркония оказывают меньшее влияние на скорость коррозии, поэтому частичное замещение скандия на цирконий (уменьшение соотношения $\text{Sc}:\text{Zr}$) приводит к уменьшению тока коррозии (рис. 5).

Следует подчеркнуть неожиданный характер эффекта увеличения скорости коррозии при повышении отношения $\text{Sc}:\text{Zr}$ – скандий является более сильным модификатором структуры алюминиевых сплавов и, поэтому, приводит к более существенному измельчению зерен, чем добавка циркония. Вследствие этого можно было бы ожидать, что при увеличении отношения $\text{Sc}:\text{Zr}$, из-за увеличения площади границ зерен, будет наблюдаться снижение скорости МКК, обусловленное, в первую очередь, уменьшением размера и количества частиц β -фазы, располагающихся по границам зерен.

Как известно, скандий и цирконий имеют различные атомные массы ($m_{\text{Sc}} = 44.956$ г/моль, $m_{\text{Zr}} = 91.224$ г/моль) и частичная замена 0.02 мас.% Sc на 0.02 мас.% Zr будет приводить к снижению в составе сплавов суммарной концентрации Sc + Zr в ат.% (табл. 1). Вследствие этого, при уменьшении отношения $\text{Sc}:\text{Zr}$ будет происходить снижение объемной доли первичных и вторичных частиц $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$, образующихся, соответственно, при кристаллизации или отжиге сплавов. Можно сделать вывод, что уменьшение числа первичных частиц $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ оказывает более существенное влияние на снижение скорости коррозии по сравнению с незначительным измельчением зерен при увеличении отношения $\text{Sc}:\text{Zr}$ (рис. 1).

Как видно из рис. 3, отжиг приводит к уменьшению УЭС сплавов и повышению их твердости. Наблюдаемые изменения обусловлены уменьшением концентрации легирующих элементов (Sc, Zr) в кристаллической решетке алюминиевого сплава и образованием частиц Al_3X , препятствующих движению дислокаций.

Предположим, что в сплавах с повышенным содержанием скандия ($\text{Sc}:\text{Zr} > 1$) выделяются частицы Al_3Sc и интерметаллиды переменного состава $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ с повышенным содержанием скандия. (В соответствии с [36, 37], такие частицы, вероятнее всего, являются частицами $\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$). Поскольку выделяющиеся частицы Al_3Sc являются, как уже отмечалось, катодами по отношению к кристаллической решетке алюминиевого сплава, то процесс распада твердого раствора будет приводить к увеличению плотности тока коррозии. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что в сплавах с малым содержанием Sc и большим содержанием Zr ($\text{Sc}:\text{Zr} < 1$) отжиг практически не оказывает заметного влияния на скорость коррозии (величину тока коррозии) (рис. 7). Вероятно, это связано с тем, что в этих сплавах при отжиге образуются частицы, в которых центральная часть обогащена атомами скандия, а периферийная часть – атомами циркония [38], из-за чего часто считается, что такие частицы имеют структуру “ядро Al_3Sc – оболочка Al_3Zr ”, а также частицы с повышенным содержанием циркония состава $\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.25}\text{Zr}_{0.75})$ [36, 39].

Отметим работу [35], в которой было показано, что межфазные границы $\text{Al}/\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ являются местами преимущественного осаждения частиц β - и β' -фаз, являющихся анодом по отношению к зернам алюминия. Поэтому образование первичных частиц при кристаллизации или вторичных частиц $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ при отжиге сплавов $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Sc}-\text{Zr}$ приведет к появлению дополнительных областей образования анодных фаз (β -, β') [35]. Это может способствовать дополнительному увеличению скорости коррозии после отжига сплавов $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Sc}-\text{Zr}$ или снижению коррозионной стойкости сплавов с повышенным содержанием первичных частиц.

Снижение скорости коррозии сплавов $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Sc}-\text{Zr}$ после отжига при более высоких температурах (более 450°C) связано, по нашему мнению, с двумя основными факторами.

Во-первых, при повышенных температурах нагрева начинается растворение частиц β -фазы, и их вклад в скорость коррозии уменьшается. О начале растворения частиц β -фазы косвенно свидетельствует повышение УЭС при повышенных температурах отжига (рис. 3).

Во-вторых, выделившиеся при отжиге частицы $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ начинают расти, и более крупные частицы поглощают более мелкие. Следует также отметить, что в составе литых сплавов при-

существуют крупные первичные частицы, которые при нагреве также могут расти за счет диффузионного поглощения более мелких вторичных частиц, а также за счет уменьшения концентрации атомов скандия и циркония в твердом растворе Al–Mg–Sc–Zr. Это приводит к снижению числа частиц, а также к уменьшению площади межфазной границы «зерно алюминиевого сплава – частица $Al_3(Sc,Zr)$ », что сопровождается уменьшением их вклада в скорость межкристаллитной коррозии алюминиевого сплава.

Совокупность этих двух факторов приводит к снижению плотности тока коррозии после отжига сплавов Al–Mg–Sc–Zr при повышенных температурах.

Большой масштаб снижения плотности тока коррозии в сплавах с $Sc:Zr > 1$ после отжига при $500^\circ C$ (рис. 7) обусловлен, по нашему мнению, спецификой структуры частиц $Al_3(Sc,Zr)$. Как уже отмечалось выше, при нагреве сплавов Al–Sc–Zr могут образовываться частицы со структурой «ядро Al_3Sc – оболочка Al_3Zr ». Поскольку коэффициент диффузии скандия в алюминии намного больше коэффициента диффузии циркония в алюминии [40–42], то при нагреве сначала происходит образование коррозионно-опасных частиц Al_3Sc , на поверхности которых в процессе нагрева возникает «оболочка» из фазы Al_3Zr . Это приводит к тому, что скорость коррозии сплава снижается до значений, характерных для сплавов с $Sc:Zr < 1$ с повышенным содержанием Zr (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом индукционного литья получены алюминиевые сплавы Al–Mg–Sc–Zr с общим содержанием $Sc + Zr = 0.32$ мас.%. Концентрация скандия и циркония в сплавах варьировалась с шагом в 0.02 мас.%. Концентрация магния в сплавах составляла 2.5, 4.0 и 6.0 мас.%. Показано, что увеличение содержания Mg приводит к повышению объемной доли частиц β -фазы на границах зерен и к снижению стойкости алюминиевых сплавов к межкристаллитной коррозии (МКК). Показано, что при повышении отношения $Sc:Zr$ наблюдается увеличение скорости МКК неотожженных сплавов Al–Mg–Sc–Zr. Наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением числа первичных частиц $Al_3(Sc,Zr)$ при снижении отношения $Sc:Zr$ – из-за различий в атомных массах Sc (44.956 г/моль) и Zr (91.224 г/моль) частичная замена скандия на аналогичное по

массе (0.02 мас.%) содержание циркония будет приводить к уменьшению суммарной концентрации $Sc + Zr$ (в ат.%) и, как следствие, к уменьшению числа частиц $Al_3(Sc,Zr)$.

2. Проведен анализ зависимостей изменения УЭС, микротвердости и скорости коррозии от температуры 30-минутного отжига сплавов с различным соотношением $Sc:Zr$. В сплавах с повышенным содержанием Sc наблюдается более интенсивное выделение частиц $Al_3(Sc,Zr)$, при этом увеличение концентрации Mg приводит к уменьшению доли частиц $Al_3(Sc,Zr)$. Установлено, что процесс распада твердого раствора приводит к увеличению тока коррозии при нагреве до температуры $450^\circ C$; при более высоких температурах отжига наблюдается снижение скорости МКК. Снижение скорости коррозии при повышенных температурах отжига связано, по нашему мнению, с растворением частиц β -фазы, снижением числа частиц $Al_3(Sc,Zr)$ в результате их роста и объединения при нагреве. Уменьшение отношения $Sc:Zr$ приводит к отсутствию эффекта повышения скорости коррозии сплавов Al–Mg–Sc–Zr после отжига при температуре $450^\circ C$ – скорость МКК сплавов монотонно снижается.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00149).

Авторы благодарят В.В. Захарова (ВИЛС, г. Москва) за рекомендации к выбору составов и режимов литья алюминиевых сплавов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.В., Фисенко И.А. Влияние небольших добавок переходных металлов на структуру и свойства малолегированного сплава Al–Sc // Технология легких сплавов. 2020. № 3. С. 11–19.
2. Ralston K.D., Birbilis N., Davies C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals // Scripta Mater. 2010. V. 63. № 12. P. 1201–1204.
3. Ralston K.D., Birbilis N. Effect of Grain Size on Corrosion: A Review // Corrosion Science. 2010. V. 66. № 7. P. 7500501–7500513.
4. Ralston K.D., Fabijanic D., Birbilis N. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. № 4. P. 1729–1736.
5. Fang H.C., Chao H., Chen K.H. Effect of recrystallization on intergranular fracture and corrosion of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy // J. Alloys Compounds. 2015. V. 622. P. 166–173.

6. Kannan B.M., Raja V.S. Enhancing stress corrosion cracking resistance in Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy through inhibiting recrystallization // *Eng. Fracture Mechanics*. 2010. V. 77. № 2. P. 249–256.
7. Deng Y., Yin Z., Zhao K., Duan J., He Z. Effects of Sc and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of new Al–Zn–Mg alloys // *J. Alloys Compounds*. 2012. V. 530. P. 71–80.
8. Zhao P.-h., Wu X.-l., Liu Y., Gao K.-y., Wen S.-p., Wei W., Rong L., Huang H., Wu H., Zhou D.-j., Zhang Q., Nie Z.-r. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of commercial 7N01 alloys // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2022. V. 32. № 3. P. 778–789.
9. Lee S.-L., Chiu Y.-C., Pan T.-A., Chen M.-C. Effects of Trace Amounts of Mn, Zr and Sc on the Recrystallization and Corrosion Resistance of Al–5Mg Alloys // *Crystals*. 2021. V. 11. № 8. P. 926.
10. Li M.-j., Liu S., Wang X.-d., Shi Y.-J., Pan Q.-L., Zhou X.-J., Zhang R.-F., Birbilis N. Improved intergranular corrosion resistance of Al–Mg–Mn alloys with Sc and Zr additions // *Micron*. 2022. V. 154. P. 103202.
11. Peng Y., Li S., Deng Y., Zhou H., Xu G., Yin Z. Synergetic effects of Sc and Zr microalloying and heat treatment on mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of Al–Mg–Mn alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V. 666. P. 61–71.
12. Kim S.H., Erb U., Aust K.T. Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum // *Scripta Materialia*. 2001. V. 44. № 5. P. 835–839.
13. Minoda T., Yoshida H. Effect of grain boundary characteristics on intergranular corrosion resistance of 6061 aluminum alloy extrusion // *Metal. Mater. Trans. A*. 2002. V. 33. P. 2891–2898.
14. Lervik A., Wenner S., Lunder O., Marioara C.D., Holmestad R. Grain boundary structures and their correlation with intergranular corrosion in an extruded Al–Mg–Si–Cu alloy // *Mater. Characterization*. 2020. V. 170. P. 110695.
15. Sun F., Nash G.L., Li Q., Liua E., He C., Shi C., Zhao N. Effect of Sc and Zr additions on microstructures and corrosion behavior of Al–Cu–Mg–Sc–Zr alloys // *J. Mater. Sci. Techn.* 2017. V. 33. № 9. P. 1015–1022.
16. Liang Y., Li G., Liu L., Jiang J., Cao J., Shao W., Zhen L. Corrosion behavior of Al–6.8Zn–2.2Mg–Sc–Zr alloy with high resistance to intergranular corrosion // *J. Mater. Research Techn.* 2023. V. 24. P. 7552–7569.
17. Zha M., Tian T., Jia H.-L., Zhang H.-M., Wang H. Sc/Zr ratio-dependent mechanisms of strength evolution and microstructural thermal stability of multi-scale hetero-structured Al–Mg–Sc–Zr alloys // *J. Mater. Sci. Techn.* 2023. V. 140. P. 67–78.
18. Qiu Y., Yang X., Xu J., Li J., Xiang S., Chen Z., Sanders R.E. Enhanced mechanical property and corrosion resistance of alloy 5182 FSW joints by Sc and Zr alloying // *Materials Characterization*. 2022. V. 1946. P. 112412.
19. Kannan B.M., Raja V.S. Influence of Heat Treatment and Scandium Addition on the Electrochemical Polarization Behavior of Al–Zn–Mg–Cu–Zr Alloy // *Metal. Mater. Trans. A*. 2007. V. 38. P. 2843–2852.
20. Kim S.H., Erb U., Aust K.T. Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum // *Scripta Mater.* 2001. V. 44. № 5. P. 835–839.
21. Fang H., Liu H., Yan Y., Luo X., Xu X., Chu X., Lu Y., Yu K., Wang D. Evolution of texture, microstructure, tensile strength and corrosion properties of annealed Al–Mg–Sc–Zr alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V. 804. P. 140682.
22. Qiu Y., Yang X., Li J., Xiang S., Shi J., Xu J., Sanders R.E. The influence of Sc and Zr additions on microstructure and corrosion behavior of AA5182 alloy sheet // *Corrosion Sci.* 2022. V. 199. P. 110181.
23. Xia P., Wang S., Huang H., Zhou N., Song D., Jia Y. Effect of Sc and Zr Additions on Recrystallization Behavior and Intergranular Corrosion Resistance of Al–Zn–Mg–Cu Alloys // *Materials*. 2021. V. 14. P. 5516.
24. Zhang Z., Sun J., Wu J., Xia J., Zhang B., Zuo P., Zhang B. Influence of heat treatment on corrosion behavior of Al–Mn–Mg–Sc–Zr alloy produced by laser powder bed fusion // *J. Mater. Research Techn.* 2023. V. 23. P. 4734–4746.
25. Синяевский В.С., Вальков В.Д., Туткова Е.В. Влияние добавок скандия и циркония на коррозионные свойства Al–Mg–сплавов // *Защита металлов*. 1998. Т. 34. № 6. С. 613–619.
26. Zhang X., Zhou X., Nilsson J.-O., Zehua D., Cai C. Corrosion behaviour of AA6082 Al–Mg–Si alloy extrusion: Recrystallized and non-recrystallized structures // *Corrosion Sci.* 2018. V. 177. P. 163–171.
27. Deng Y., Yang X., Zhang G. Nanostructure characteristics of Al₃Sc_{1-x}Zr_x nanoparticles and their effects on mechanical property and SCC behavior of Al–Zn–Mg Alloys // *Materials*. 2020. V. 13. P. 1909.
28. Zhang J., Wang W. Corrosion behaviour between Al–Zr alloy conductor and Cu transition terminal via Sc addition // *Chemistry Africa*. 2020. V. 3. P. 317–321.
29. Ahmad Z., Aleem A., Aleem B., Abbas M. Effect of scandium doping on the corrosion resistance and mechanical behavior of Al–3Mg alloy in neutral chloride solutions // *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. № 4. P. 244–250.

30. *Ahmad Z., Aleem A.B.J.* Effect of nano Al ($\text{Sc}_{x-1}\text{Zr}_x$) precipitates on the mechanical and corrosion behavior of Al–2.5Mg alloys // *Mater. Corrosion*. 2011. V. 62. № 4. P. 335–345.
31. *Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Scavino G.* Assessing the corrosion resistance of binary Al–Sc alloys in chloride-containing environment // *Mater. Corrosion*. 2017. V. 68. № 4. P. 444–449.
32. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И.* Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы алюминий-скандий. III. Анализ экспериментальных данных // *Металлы*. 2012. № 6. С. 82–92.
33. *Fujita T., Horita Z., Langdon T.G.* Characteristics of diffusion in Al–Mg alloys with ultrafine grain sizes // *Philosoph. Magazine A*. 2002. V. 82. P. 2249–2262.
34. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И.* Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al–Sc. IV. Влияние распада твердого раствора на механические свойства сплавов // *Металлы*. 2013. № 5. С. 52–67.
35. *Шматко О.А., Усов Ю.В.* Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 325 с.
36. *Harada Y., Dunand D.C.* Microstructure of Al_3Sc with ternary rare-earth additions // *Intermetallics*. 2009. V. 17. P. 17–24.
37. *Harada Y., Dunand D.C.* Microstructure of Al_3Sc with ternary transition-metal additions // *Materials Sci. Eng. A*. 2002. V. 329–331. P. 686–695.
38. *Forbord B., Lefebvre W., Danoix F.* Three dimensional atom probe investigation on the formation of $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ -dispersoids in aluminium alloys // *Scripta Materialia*. 2004. V. 51. № 4. P. 333–337.
39. *Harada Y., Dunand D.C.* Creep properties of Al_3Sc and $\text{Al}_3(\text{Sc,X})$ intermetallics // *Acta Mater.* 2000. V. 48. № 13. P. 3477–3487.
40. *Fuller C.B., Murray J.L., Seidman D.N.* Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part I – Chemical compositions of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ precipitates // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 5401–5413.
41. *Fujikawa S.-I.* Impurity diffusion of scandium in aluminium // *Defect and Diffusion Forum*. 1997. V. 143–147. P. 115–120.
42. *Kerkove M.A., Wood T.D., Sanders P.G., Kampe S.L., Swenson D.* The diffusion coefficient of scandium in dilute aluminum-scandium alloys // *Metal. Mater. Trans. A*. 2014. V. 45. P. 3800–3805.

THE EFFECT OF A Sc : Zr RATIO ON THE CORROSION RESISTANCE OF CAST Al–Mg ALLOYS

N. A. Kozlova^{1,*}, A. V. Nokhrin¹, V. N. Chuvil'deev¹,
Ya. S. Shadrina¹, A. A. Bobrov¹, and M. K. Chegurov¹

¹Lobachevsky National Research State University, Nizhny Novgorod, 603600 Russia

*e-mail: nakozlova@nifti.unn.ru

The results of the studies of the corrosion resistance of Al–Mg alloys with different contents of magnesium and different ratios of scandium and zirconium (Sc : Zr) have been presented. The alloys have been obtained using induction casting. The effect of the annealing temperature on the microhardness and specific electrical resistivity of cast Al–Mg–Sc–Zr alloys has been studied. Electrochemical corrosion tests were performed in an environment simulating intergranular corrosion in aluminum alloys. It has been shown that an increase in the content of magnesium results in an increase in the corrosion current, and a decrease in the content of scandium (under the condition of Sc + Zr = const) results in a decrease in the rate of intergranular corrosion. It has been established that the dependence of the corrosion current density on the annealing temperature of Al–Mg–Sc–Zr alloys with an increased Sc : Zr ratio exhibits a non-monotonic pattern with a maximum.

Keywords: Al–Mg alloy, corrosion, scandium, zirconium, $\text{Al}_3(\text{Sc, Zr})$ particles

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО ($\alpha+\beta$)-СПЛАВА Cu–39.5 мас.%Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ, ПОДВЕРГНУТОГО МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2024 г. А. Э. Свирид^а,*, В. Г. Пушин^а, Н. Н. Куранова^а,
С. В. Афанасьев^а, Д. И. Давыдов^а, Л. А. Сташкова^а

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

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

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Проведено комплексное исследование структурно-фазовых превращений и физико-механических свойств метастабильного ($\alpha+\beta$)-сплава с эффектом памяти формы Cu–39.5 мас.%Zn, подвергнутого деформационно-термическим обработкам, включающим холодную прокатку и отжиг. Методами оптической и электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены особенности тонкой структуры, формирующейся при промежуточном и бейнитном фазовом превращении. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве до 500°C установлены температурные интервалы бейнитного $3R/9R$ и других фазовых превращений. В закаленном сплаве температура бейнитного превращения близка к 170°C. При механических испытаниях методом одноосного растяжения обнаружено, что холодная деформация и постдеформационная термическая обработка по различным режимам позволяет получить сплав в высокопрочном или пластичном состояниях (с пределом прочности σ_b больше 700 МПа или с относительным удлинением δ выше 40% соответственно).

Ключевые слова: медные сплавы, холодная прокатка, отжиг, микроструктура, механические свойства, термоупругое мартенситное превращение, эффект памяти формы

DOI: 10.31857/S0015323024080089 EDN: JWNAAR

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и обусловленными ими эффектом памяти формы (ЭПФ) широко используются в медицине, авиакосмической, строительной, транспортной и других сферах деятельности [1–5]. Уникальными по функциональным и механическим свойствам традиционно остаются и практически применяются сплавы на основе TiNi [4–9]. Известны и другие сплавы с ЭПФ, например, сплавы медной группы Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Sn [1–4, 6, 7]. Однако не все медные ОЦК-сплавы с ТМП могут найти прикладное применения из-за присущих им проблем и, прежде всего, низкой пластичности [3, 10]. С одной стороны установлено, что стремительный рост зерен β -фазы в процессе непродолжительных выдержек медных сплавов при высоких температурах в однофазной β -области снижает их

прочностные свойства и особенно пластичность. Ряд медных сплавов испытывает также эвтектоидный распад высокотемпературной β -фазы с образованием охрупчивающих выделений вторичных фаз [2]. Более того, ТМП в медных сплавах с высокой упругой анизотропией ($A \sim 9\text{--}10$ ед. [3, 6, 7, 11]) индуцируют большие когерентные напряжения и их накопление на границах зерен. Как следствие, могут образовываться закалочные трещины, обуславливающие преждевременное хрупкое интеркристаллитное разрушение при незначительных нагрузках [3]. По-видимому, после появления обзорных монографий [2, 3] интерес к медным сплавам с ТМП резко снизился и практического применения они до сих пор не нашли [10]. Низкие пластические свойства медных β - и $\alpha+\beta$ -сплавов не позволяют реализовать даже однократные ЭПФ при ТМП вследствие их преждевременного хрупкого разрушения.

С другой стороны, медные сплавы, включая $(\alpha+\beta)$ - и β -бронзы и латуни, имеют превосходные электро- и теплопроводность, хорошую обрабатываемость, коррозионную стойкость и низкую стоимость при изготовлении, что делает их экономически перспективными кандидатами для применения в качестве полифункциональных материалов с ЭПФ, если бы удалось повысить их пластичность [2, 3, 7].

Известно, что механические свойства различных сплавов с ЭПФ, в том числе и медных, определяются химическим и фазовым составом, а также их микроструктурным состоянием [3–9]. С изменением температуры или внешней нагрузки процесс ТМП формирует особые структурно-морфологические и размерно-ориентационные особенности сплавов [3–7]. Гетерогенное зарождение мартенситных кристаллов возможно на границах зерен, двойниках, дислокациях, дефектах упаковки, антифазных доменных границах и выделениях избыточных фаз. Поэтому необходимо учитывать роль термической, термомеханической, а также постдеформационной обработки сплавов. Такая обработка может привести как к появлению нежелательных выделений вторичных фаз, которые либо охрупчивают сплав, либо препятствуют протеканию ТМП снижая способность сплава проявлять ЭПФ, так и способна оказывать благоприятное воздействие [13, 14].

В настоящее время среди медных сплавов для практического применения предпочтительными являются сравнительно более пластичные сплавы с ТМП на основе Cu–Zn [2–4, 7]. Во-первых, в данных сплавах отсутствует эвтектический распад [2, 3, 12], в отличие от сплавов Cu–Al–Ni [13–15]. Во-вторых, ослаблено или отсутствует интеркристаллитное разрушение, что позволяет использовать их в качестве сплавов с ЭПФ [3, 7]. Показано, что в ряде легированных сплавов Cu–(40–42 мас.%) Zn в двухфазной области химических составов $\alpha+\beta$ -фазы, ТМП происходит в высокотемпературной ОЦК β -фазе с атомным упорядочением типа B2 при довольно низких температурах. Это позволяет использовать такие сплавы, например, в условиях пониженной температуры окружающей среды [12]. Напротив, при содержании в сплаве Zn меньше 40 мас.%, в двухфазных $(\alpha+\beta)$ -сплавах, ТМП в β -фазе может протекать при температурах, приближающихся к комнатной температуре (КТ) [3, 12]. Однако промежуточное бейнитное

превращение, по-видимому, происходит при более высоких температурах [2].

Поэтому в настоящей работе был исследован малоизученный поликристаллический метастабильный $(\alpha+\beta)$ -сплав Cu–39.5%Zn с ЭПФ перспективной системы Cu–Zn, подвергнутый закалке или холодной деформации и отжигу с целью выявления особенностей влияния данных обработок на формирование его микроструктуры и механическое поведение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав Cu–39.5%Zn (в мас.%) выплавлен из высокочистых компонентов Cu, Zn (чистотой 99.99%). Слиток сплава подвергали горячей ковке в прутки сечением 10×10 мм при 800°C и закалке в воду. Затем часть образцов подвергали деформации прокаткой на прокатном стане при КТ с большим суммарным обжатием на 80%, накопленном путем поэтапной прокатки с обжатием 5% на каждом проходе. С учетом известных данных о наличии промежуточного бейнитного превращения в исследуемом сплаве [2, 16, 17], отжиг холоднодеформированного сплава выполняли при температурах 250 и 500°C в течение 2 ч и 10 мин соответственно, с последующим охлаждением в воде. Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. РД выполняли в монохроматизированном медном излучении K_{α} на дифрактометре ДРОН-3М. Использовали ПЭМ Tescan G² 30, а также JEOL 200СХ при ускоряющем напряжении 300 и 200 кВ соответственно и РЭМ Tescan Mira (Чехия) с полевой термоэмиссионной пушкой при 20 или 30 кВ. Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Германия) в атмосфере азота при нагреве в интервале температур 20–500°C со скоростью 20°C/мин. Для их обработки использовали программный пакет NETZSCH Proteus Analysis®. Механические свойства плоских образцов, вырезанных из прокатанных полос на электроискровом станке (длина образцов с участками для захвата составляла 40 мм; размеры рабочей части образца: толщина $a_0 = 1$ мм, ширина $b_0 = 7$ мм, длина $l_0 = 21$ мм, радиус закругления $r = 1.5$ мм, площадь поперечного сечения $F_0 = 7.5$ мм²) определяли на универсальной

испытательной машине Instron 5982 (Великобритания) при скорости растяжения 1 мм/мин, согласно ГОСТ 11701–84. Коэффициент деформационного упрочнения (КДУ) рассчитывали на площадке текучести, определив тангенс угла наклона кривой в точках пересечения касательных выше предела текучести $\sigma_{0.2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из приведенного фрагмента рентгеновской дифрактограммы на рис. 1а следует, что закаленный сплав Cu–39.5%Zn находится в двухфазном α (ГЦК)- и β (ОЦК)-состоянии. Судя по соотношению интенсивностей отражений 111_{α} и 110_{β} с близкими углами 2θ , количество α -фазы составляло 25–35% от массовой концентрации β -фазы. Параметры элементарных ячеек $a_{\text{ГЦК}}=0.3681$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2929$ нм. Отжиг при 250°C, 2 ч привел к изменению соотношения α - и β -фаз на противоположное, т.е. количество β -фазы составило 25–35% от массовой концентрации α -фазы (рис. 1б).

Фрагменты рентгеновских дифрактограмм сплава Cu–39.5%Zn, подвергнутого большой по величине холодной прокатке на 80% и дополнительным отжигам при 250°C и 500°C, представлены на рис. 1в–д. Для сплава после холодной прокатки отражения β -фазы значительно уширились и ослабли (рис. 1в). Из рис. 1в видно также, что деформация прокаткой трансформирует аксиальную текстуру типа $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ в $\{110\}\langle \bar{3}12 \rangle_{\alpha}$. Отжиг наряду с некоторым увеличением количества β -фазы (особенно при 250°C, 2 ч) добавляет текстуру рекристаллизации $\{311\}\langle \bar{3}12 \rangle_{\alpha}$ к смешанной текстуре деформации α -латуни $\langle 111 \rangle + \{110\}\langle \bar{3}12 \rangle$ (рис. 1г, д).

Отжиг исходного закаленного сплава при 250°C, 2 ч (рис. 1б) или холодной деформации на 80% (рис. 1в) и последующие отжики при 250 и 500°C (рис. 1г, д) привели также к появлению на дифрактограммах отражений, совпадающих с основными сильными рефлексами α -фазы. Дополнительно были выявлены более слабые сверхструктурные отражения фаз $3R$ типа $L1_0$ с последовательностью укладки плотноупакованных плоскостей ABC (111) и $9R$ с орторомбической кристаллической решеткой ($ABCBCACAB$) [2, 18] (ее рефлексы обозначены стрелками зеленого цвета) (рис. 1). Обнаруженная композитная бейнитная фаза $3R/9R$ имеет, как известно [2, 16–18], мартенситоподобную структуру, которая по морфологии дифференцируется в виде отдельных пластин,

ограниченных зерен или зерен с пакетной смесью тонких двойников [2]. Таким образом, обнаруженная по РД-данным термо- и деформационно-индуцированная фаза является продуктом бейнитного $\beta \rightarrow 3R/9R$ -превращения, известного в β -сплавах Cu–Zn.

На рис. 2 приведены данные измерений ДСК сплава Cu–39.5%Zn после закалки и холодной прокатки. В обоих случаях фиксируется λ -образный эндотермический пик при температурах 459–465°C, который соответствует температуре атомного разупорядочения Курнакова (T_k $B2$ -фазы). Для сплава после закалки (рис. 2, кривая 1) отчетливо наблюдается широкий эндотермический провал с минимумом при температуре, близкой 170°C, который в работах [16–18] связывается с началом появления в сплаве бейнита с чередующейся структурой $3R/9R$. При дальнейшем увеличении температуры в интервале 200–320°C формируются размытые экзотермические пики, которые связаны с выделением α -фазы в закаленном сплаве при 220°C и с ее рекристаллизацией при 320°C после холодной деформации. В случае, когда сплав Cu–39.5%Zn был прокатан на большую степень в холодную, наблюдаемые эндо- и экзотермические пики были выражены гораздо менее отчетливо (рис. 2, кривая 2) очевидно, вследствие уже прошедшего при деформации бейнитного превращения (см. рис. 1в).

Исследования микроструктуры сплава Cu–39.5%Zn показали, что равноосные зерна ($\alpha+\beta$)-фаз со средним размером, близким к 70 мкм исходного закаленного сплава, в холоднотемпературном сплаве вытянулись в направлении прокатки, а их линейные размеры варьируются по толщине до 50 мкм и длине до 250 мкм (ср. рис. 3а и б). РЭМ-анализ наряду с РД-данными дополнительно свидетельствует о наличии внутри зерен в основном планарных двойниково-подобных колоний, как следствие бейнитного $\beta \rightarrow 3R/9R$ -превращения (рис. 3в, д).

Отжиг при 250°C способствовал также процессу первичной рекристаллизации, усиливая равноосность α -зерен (рис. 3г). Их средние размеры практически не изменились, но при этом отчетливо наблюдаются отдельные «новые» рекристаллизованные зерна с размерами 20–30 мкм. Очевидно, что температура 250°C выше температуры низкотемпературного порога рекристаллизации, определяемого как $0.4 \cdot T_{\text{пл}}$. Повышение температуры до 500°C еще больше интенсифицировало процессы рекристаллиза-

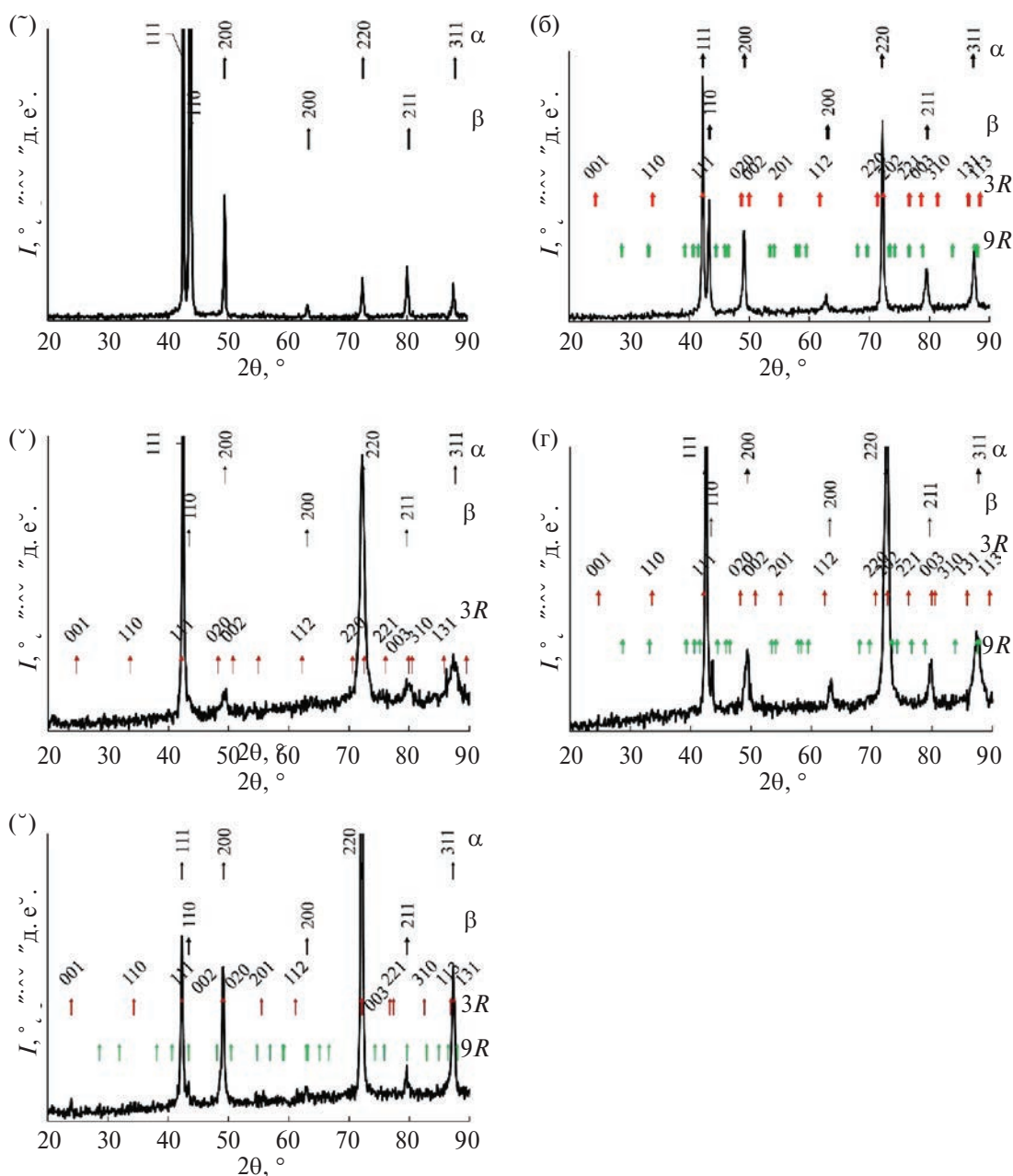


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu–39.5%Zn после закалки (а), отжига при 250°C, 2 ч (б), холодной прокатки (в), дополнительного отжига при 250°C, 2 ч (г) и 500°C, 10 мин (д) и соответствующие штрихдиаграммы отражений hkl α (ГЦК)-, 3R-, 9R- и β (ОЦК)-фаз.

ции α -фазы и бейнитного превращения. Зеренная структура представляет собой смесь равноосных рекристаллизованных α -зерен (размером от 3 до 5 мкм), которые на РЭМ-изображении хорошо различаются по светлomu контрасту (рис. 3д, е). Кроме того, в сплаве после отжига наряду с мелкими рекристаллизованными зернами наблюдаются полосы более крупных зерен с характерной внутренней пакетно-пластинчатой субструктурой бейнита. В этих условиях остаточная

β -фаза фиксируется практически лишь на рентгенограммах по следам отдельных брэгговских отражений, например, 110, 200 и 211, положения которых, однако, близки ряду рефлексов бейнита на рис. 1в–д, что делает не вполне однозначным выявление β -фазы РД-методом.

На рис. 4 приведены типичные изображения микроструктуры бейнита, полученные методом ПЭМ, и соответствующая микроэлектронограмма (рис. 4в) сплава в состоянии, сформированном

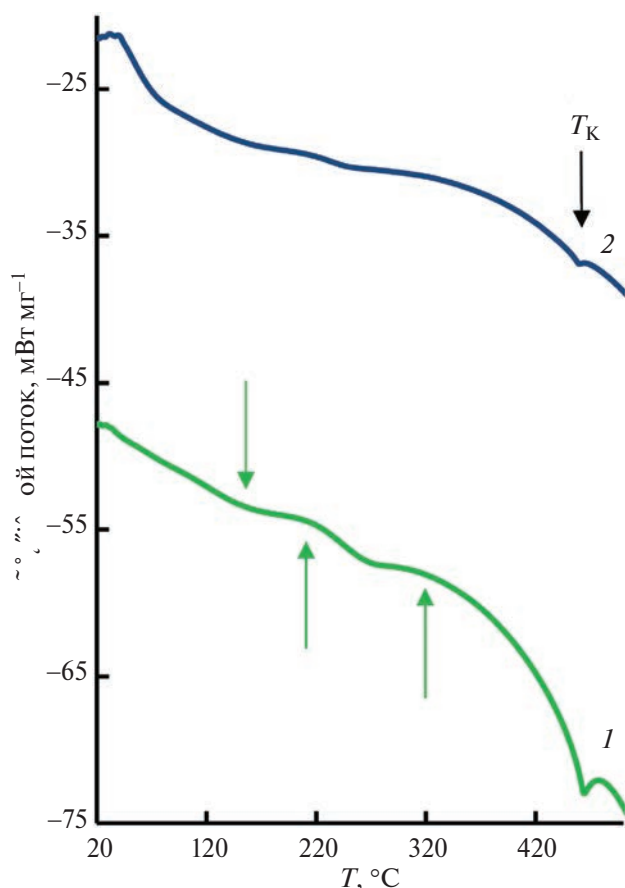


Рис. 2. ДСК-кривые сплава Cu–39.5%Zn после закалки (кривая 1) и холодной прокатки (кривая 2). Стрелки, направленные вниз, отмечают эндотермические эффекты, вверх – экзотермические эффекты.

холодной прокаткой с обжатием 80%. Светло- и темнопольные изображения тонкопластинчатой 3R/9R-бейнитной фазы на рис. 4а, б (в соответствии с РД-данными на рис. 1б) согласуются с наличием на микроэлектронограмме 9R-рефлексов на 1/3 положений между основными рефлексами типа 002 и $\bar{1}\bar{1}1$ и тонких острых диффузных штрихов по направлению $[1\bar{3}3]^*$ обратной 3R-решетки. Кристаллографический анализ показывает, что данные штрихи ориентированы перпендикулярно направлениям следов двойниковоподобных пластин на рис. 4а, б. На темнопольном изображении в слабом «размытом» рефлексе $\bar{1}\bar{3}0_{\beta}/111_{\alpha}$ видны также высокодисперсные частицы размером в несколько нанометров. Наличие этих частиц может быть обусловлено деформационно-индуцированным превращением. Из-за совпадения рефлексов на микроэлектронограмме и рентгеновской дифракции (рис. 3в) можно предполагать, что это частицы α - или β -фазы.

Результаты измерений механических характеристик сплава Cu–39.5%Zn, подверг-

нутого холодной прокатке, представлены на рис. 5 и в табл. 1. Предел прочности σ_B сплава Cu–39.5%Zn после холодной деформации достигает 740 МПа, предел текучести $\sigma_{0.2}$ – 460 МПа, однако удлинение при растяжении δ не превышает 9%. Данное поведение сплава при растяжении можно объяснить накоплением в сплаве в процессе холодной прокатки больших упругопластических напряжений, обусловленных нарастанием плотности дислокаций и других структурных дефектов наряду с диспергированием зеренной микроструктуры собственно α -фазы и бейнита 3R/9R.

Нагрев сплава при температуре 250°C, 2 ч, привел к повышению σ_B до 770 МПа, $\sigma_{0.2}$ до 485 МПа, снижению δ до 6%. При этом механические испытания при одноосном растяжении показали, что сплав как после холодной прокатки, так и после отжига 250°C, 2 ч характеризуется высоким коэффициентом деформационного упрочнения (КДУ) на стадии равномерной пластической деформации (рис. 5). Для сравнения в табл. 1 внесены данные механических характеристик закаленного сплава [7].

Повышение температуры кратковременного отжига до 500°C значительно повлияло на пластичность и прочность сплава: δ возросло до 45% (вдвое выше, чем $\delta=20\%$ для закаленного сплава), а величины σ_B и $\sigma_{0.2}$ снизились до 380 и 185 МПа соответственно, т.е. ниже, чем для закаленного сплава. Это указывает на то, что нагрев при 500°C интенсифицировал существенное снижение плотности дислокаций и формирование мелкозернистой рекристаллизованной структуры пластичных фаз α -ГЦК-латуни и бейнита (см. рис. 3д, е).

Данные фрактографического анализа образцов после растяжения холоднокатанного сплава Cu–39.5%Zn представлены на рис. 6. Ячеистая чашечноподобная поверхность излома в исходном холоднокатанном сплаве характеризует наличие вязкого внутризеренного механизма разрушения [19] и в основном представлена выстроенными в одном направлении в пределах одного зерна мелкими ямками размером до 5–10 мкм (рис. 6а). При этом на поверхности излома после холодной деформации и отжига при 250°C, 2 ч (рис. 6б), как и после холодной деформации сплава (рис. 6а), отчетливо наблюдается наличие полосовой направленности гребней рельефа данных ямок. Данное обстоятельство может быть следствием механизма вязкого раз-

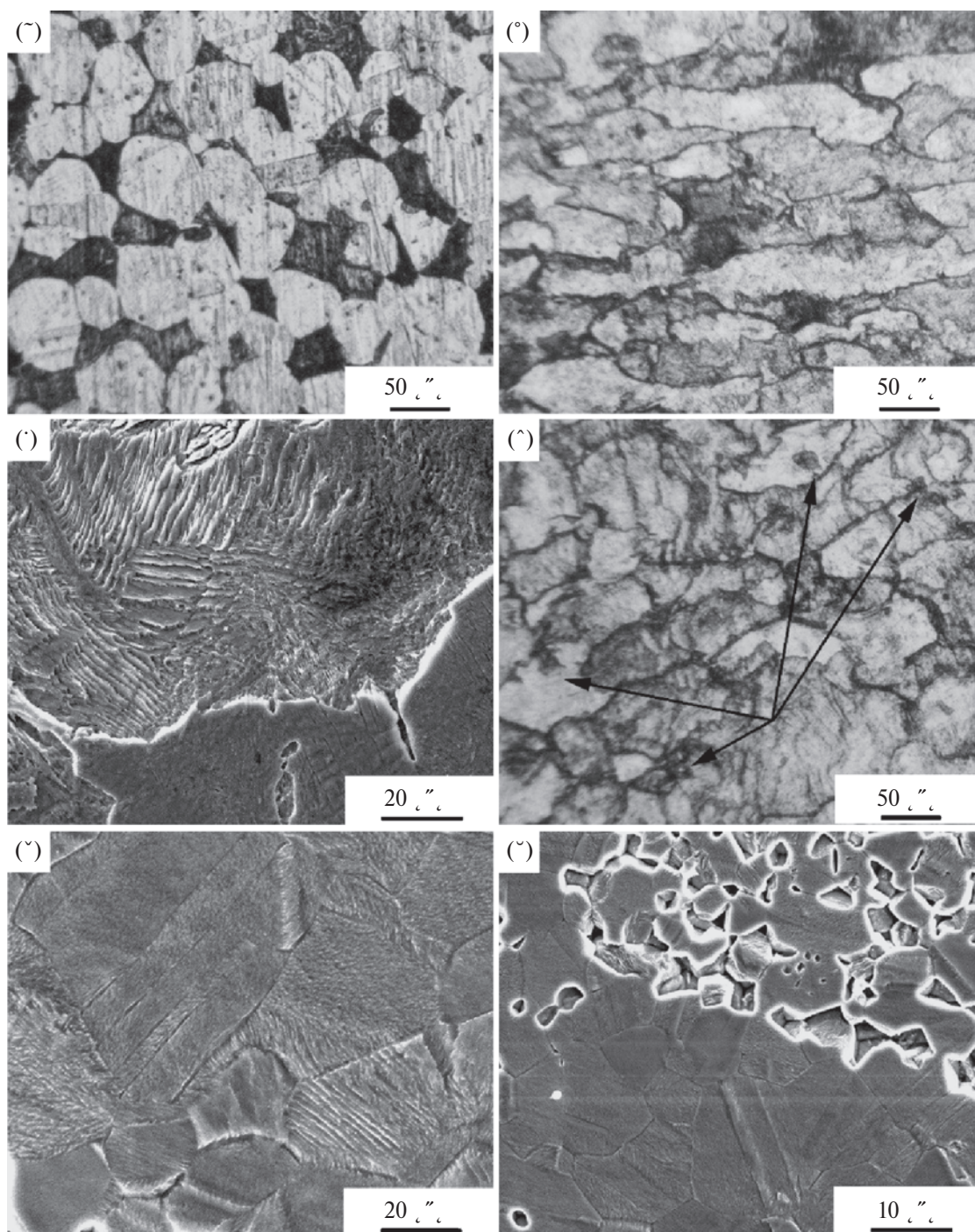


Рис. 3. ОМ- (а, б, г) и РЭМ- (в, д, е) изображения сплава Cu–39.5%Zn после закалки (а), холодной прокатки (б, в), дополнительного отжига при 250°С, 2 ч (г) и 500°С, 10 мин (д, е). На рис. 3г стрелками показаны новые рекристаллизованные мелкие зерна.

рушения вдоль протяженных бейнитных двойниковоподобных полос.

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании подробно изучено влияние механотермической обработки на

фазовый состав, морфологию, микроструктуру и механические свойства сплава Cu–39.5%Zn. Сделаны следующие основные выводы по работе:

1. Показано, что закаленный сплав Cu–39.5%Zn находится в двухфазном $\alpha(\text{ГЦК})+\beta(\text{ОЦК})$ -мелкозернистом состоянии

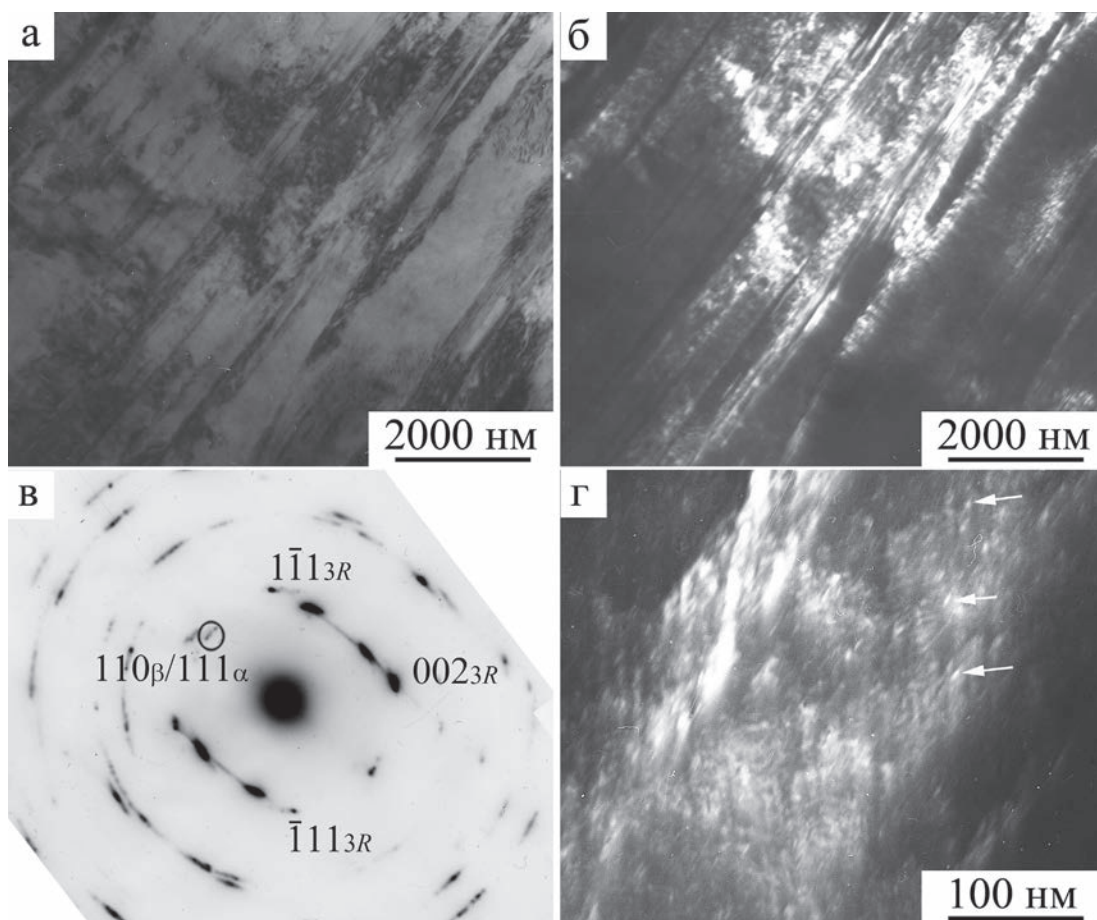


Рис. 4. Светло- (а) и темнопольные (б, г) ПЭМ-изображения и соответствующая микроэлектронграмма (в — ось зоны отражающих плоскостей, о.з., близка $[110]_{3R} \parallel [001]_{9R}$) сплава Cu–39.5%Zn после холодной прокатки. Темнопольное изображение наночастиц β -фазы на рис. 4 г (отмечены стрелками) получено в рефлексах типа 110_{β} -ОЦК и 111_{α} -фазы, отмеченных окружностью на рис. 4в.

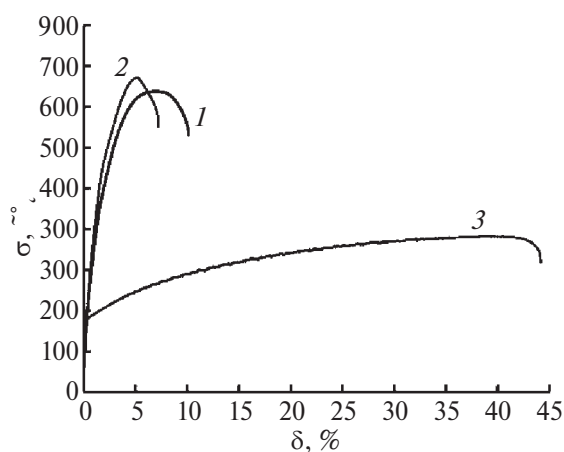


Рис. 5. Кривые деформации σ – δ сплава Cu–39.5%Zn после холодной прокатки (кривая 1) и дополнительной термической обработки при 250°C, 2 ч (кривая 2) или 500°C, 10 мин (кривая 3).

при комнатной температуре, где β (ОЦК)-фаза атомно упорядочена по типу $B2$.

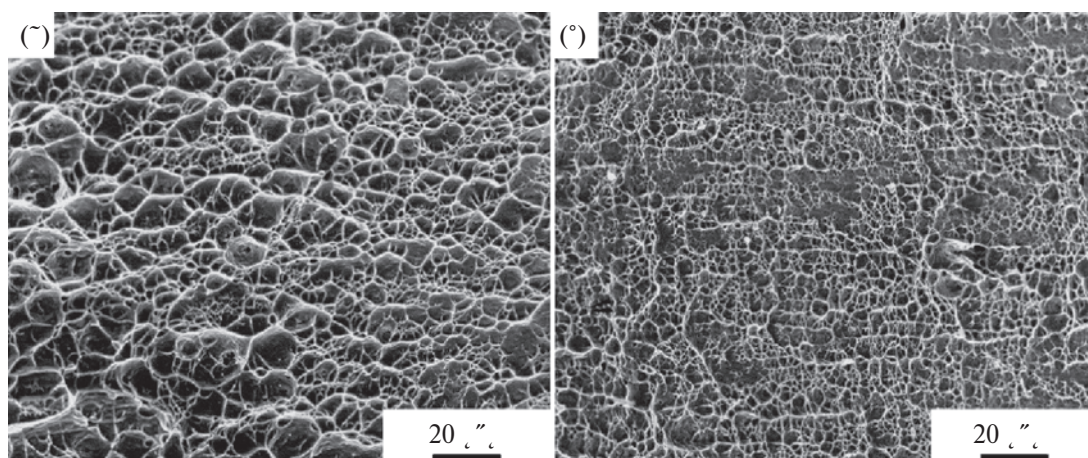
2. По данным рентгенофазового анализа и ДСК установлено, что отжиг при 250°C, 2 ч и холодная деформация с последующим отжигом при 500°C привели к появлению на дифрактограммах сильных отражений α -фазы. Дополнительно выявлены более слабые сверхструктурные отражения фаз $3R$ типа $L1_0$ с последовательностью укладки плотноупакованных плоскостей ABC (111) и $9R$ с орторомбической кристаллической решеткой ($ABCBCACAB$).

3. Механическая обработка сплава прокаткой при комнатной температуре обеспечивает промежуточное превращение β -фазы (вплоть до ее полного исчезновения) в бейнитную фазу $3R/9R$ тонкопластинчатой морфологии.

4. Обнаружено, что холодная прокатка вызывает существенное изменение прочностных и пластических свойств сплава Cu–39.5%Zn,

Таблица 1. Механические свойства сплава Cu–39.5%Zn, полученные при одноосном растяжении

Обработка	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	КДУ, ГПа
Закалка [7]	210	420	20	1.0
1. Холодная прокатка 80%	460	740	9	7.2
2. Холодная прокатка 80%+ отжиг 250°C, 2 ч	485	770	6	8.6
3. Холодная прокатка 80%+ отжиг 500°C, 10 мин	185	380	45	1.0

**Рис. 6.** РЭМ-изображения изломов сплава Cu–39.5%Zn после холодной прокатки (а) и дополнительного отжига 250°C, 2 ч (б).

регулирование которых возможно при использовании последующего отжига. Преимущественный рост прочности σ_b обеспечил отжиг при 250°C (более 700 МПа), тогда как отжиг при 500°C способствовал значительному повышению пластичности (относительного удлинения до разрушения более 40%) сплава.

Постановка задачи работы, синтез сплава, исследования, посвященные изучению влияния фазовых и микроструктурных превращений в сплаве методами оптической и электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции на механические свойства, и обсуждение их результатов выполнены А.Э. Свиридом при участии Д.И. Давыдова, В.В. Афанасьева за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл.).

Исследования и анализ тонкой микроструктуры бейнита сплава выполнены В.Г. Пушиным, Н.Н. Курановой, дифференциальная сканирующая калориметрия – Л.А. Сташковой в рамках государственного задания МИН-ОБНАУКИ России (тема «Структура», № г.р. № 122021000033-2).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нано-

технологий 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. Москва: Наука, 1980. 205 с.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути 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.
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. Предпериодные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
7. Материалы с эффектом памяти формы: Справ изд. / Под ред. В.А. Лихачева. Т. 1–4. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.

8. 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.
9. 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.
10. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures // *Acta Met.* 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.
11. 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.
12. 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.
13. 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).
14. Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects // *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. N 16. P. 1681–1698.
15. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Макаров В.В., Куранова Н.Н. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Cu–Al–Ni–(В) с термоупругим мартенситным превращением // *ФММ*. 2023. Т. 124. С. 635–643.
16. Lohan N.M., Pricop B., Burlacu L., Vujoreanu L.-G. Using DSC for the detection of diffusion-controlled phenomena in Cu-based shape memory alloys // *J. Therm Anal Calorim.* 2018. V. 131. P. 215–224.
17. Hull D. Spontaneous Transformation of Metastable β -brass in Thin Foils // *Philosophical Magazine*. 1961. V. 7. P. 537–550.
18. Kajiwara S. Strain-induced martensite structures of a Cu-Zn alloy // *J. Phys. Soc. Japan*. 1971. V. 30. P. 1757.
19. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. Москва: Металлургия, 1983. 352 с.

STRUCTURE FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF METASTABLE Cu–39.5 wt % Zn ($\alpha+\beta$) ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECT SUBJECTED TO THERMOMECHANICAL TREATMENT

A. E. Svirid^{1,*}, V. G. Pushin¹, N. N. Kuranova¹,
S. V. Afanasyev¹, D. I. Davydov¹, and L. A. Stashkova¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

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

A comprehensive study of structural-phase transformations and physical and mechanical properties of metastable Cu–39.5 wt % Zn $\alpha + \beta$ alloy with shape memory effect subjected to thermomechanical treatments including cold rolling and annealing has been carried out. The features of the fine structure formed at the intermediate and bainitic phase transformations have been studied using optical and electron microscopy as well as X-ray phase analysis. The temperature intervals of bainitic $3R/9R$ and other phase transformations were established by differential scanning calorimetry during heating up to 500°C. In the case of the hardened alloy, the temperature of the bainitic transformation was close to 170°C. In mechanical tests conducted using uniaxial tension, it has been demonstrated that cold deformation and post-deformation heat treatment under different modes can be employed to obtain the alloy in high-strength or ductile states. These states are characterized by an ultimate strength (σ_u) greater than 700 MPa and a relative elongation (δ) greater than 40%, respectively.

Keywords: copper alloys, cold rolling, annealing, microstructure, mechanical properties, thermoelastic martensitic transformation, shape memory effect

УДК 669.717, 669.7.017

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Са НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mn–Fe

© 2024 г. Н. О. Короткова^{а,*}, С. О. Черкасов^а, Н. Н. Авксентьева^а

^аНИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: n.korotkova@misis.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 02.05.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Расчетными и экспериментальными методами проведен анализ фазового состава алюминиевых сплавов на базе системы Al–Ca–Mn–Fe при постоянной концентрации кальция – 2 мас.% и переменном содержании Mn (0.5 и 1 мас.%) и Fe (0.1 и 0.3 мас.%). Оценка изменений в фазовом составе экспериментальных сплавов проведена для литой и деформированной микроструктуры ($\epsilon = 80\%$) в интервале температур отжига 300–600°C методами сканирующей электронной микроскопии, а также с помощью анализа удельного электросопротивления и твердости.

Ключевые слова: алюминиевые деформируемые сплавы, фазовый состав, система Al–Ca–Mn–Fe, гомогенизирующий отжиг, микроструктура, удельное электросопротивление, твердость

DOI: 10.31857/S0015323024080095 EDN: JWMXCX

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы типа АМц (АА3003) и АА8006, легированные марганцем в количестве $\sim 1\text{--}1.5\%$ (здесь и далее в мас.%), отличаются сочетанием удельной прочности, коррозионной стойкости и технологичности при обработке давлением [1, 2]. В отсутствие кремния, фазовый состав данных сплавов описывается диаграммой состояния Al–Mn–Fe [3]. Исходя из этого, согласно данным [3, 4], в равновесии с алюминиевым твердым раствором (далее – (Al)) могут быть фазы $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ и Al_3Fe . Марганец обладает растворимостью в алюминии 0.4% при 20°C, при температуре 657°C – 1.82% [4]. В связи с чем при неравновесной кристаллизации в микроструктуре указанных сплавов присутствует пересыщенный по Mn раствор (Al). При нагреве, как правило, гомогенизирующем отжиге, раствор (Al) претерпевает распад с выделением из него дисперсоидов Al_6Mn размером ~ 500 нм [1, 3]. Несмотря на выделение этих частиц остаточное количество Mn присутствует в (Al) около 0.5 мас. %, при максимальном распаде [3, 5–7]. При этом снижение концентрации Mn в (Al) позволило бы расширить сферу применения вышеуказанных сплавов. Исследования, проведенные в [8], установили, что дополнительное легирование сплавов Al–Mn кальцием приводит не только к ускорению распада (Al), но и снижению концентрации Mn в (Al).

Применительно к системе Al–Mn–Fe введение добавки кальция приводит к усложнению фазового состава. По данным [4, 8–17] в системе Al–Ca–Mn–Fe в равновесии с (Al) могут находиться фазы Al_4Ca , $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, Al_3Fe , $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. В работе [10] определено соотношение компонентов сплава данной системы, позволяющее избежать образования интерметаллидов $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$, которые, как правило, являются нежелательными в микроструктуре [3]. Особого внимания заслуживает соединение $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, которое в сплавах эвтектического состава системы Al–Ca–Mn имеет кристаллизационный характер образования [11], а в низколегированных сплавах образуется в виде вторичных выделений при распаде (Al) [18]. При этом дисперсоиды фазы $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ имеют размер сопоставимый с размером вторичных выделений Al_6Mn [18], и именно за счет присутствия фазы $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ обеспечивается снижение концентрации Mn в (Al). Закономерности формирования фазового состава сплавов системы Al–Ca–Mn–Fe остаются малоизученными, при этом особый интерес представляет оценка вклада кальция в фазовый состав применительно к низколегированным композициям. В связи с чем были обозначены цели настоящей работы:

– изучить фазовый состав и микроструктуру экспериментальных низколегированных сплавов до и после термической обработки;

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

Маркировка сплава	Номинальный состав, мас. %				Фактический состав, мас. %			
	Ca	Mn	Fe	Al	Ca	Mn	Mn–(Al) ¹	Fe
200		0	0		1.77 ± 0.03	0.00 ± 0.03	0.13 ± 0.08	0.00 ± 0.03
201		0	0.1		1.70 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.03 ± 0.08	0.11 ± 0.02
203		0	0.3		1.96 ± 0.02	0.00 ± 0.03	0.00 ± 0.09	0.36 ± 0.02
250		0.5	0		1.75 ± 0.02	0.47 ± 0.03	0.47 ± 0.10	0.02 ± 0.02
251	2	0.5	0.1	основа	1.92 ± 0.02	0.46 ± 0.03	0.44 ± 0.10	0.16 ± 0.02
253		0.5	0.3		1.62 ± 0.02	0.48 ± 0.03	0.48 ± 0.10	0.32 ± 0.04
210		1	0		1.69 ± 0.03	0.92 ± 0.04	0.86 ± 0.11	0.00 ± 0.04
211		1	0.1		1.71 ± 0.03	0.93 ± 0.04	0.87 ± 0.11	0.12 ± 0.03
213		1	0.3		1.59 ± 0.03	0.96 ± 0.04	0.94 ± 0.11	0.31 ± 0.04

¹ Mn–(Al) – концентрация Mn в растворе (Al) по данным РСМА.

– изучить влияние деформации и температуры отжига на твердость и удельное электропроводление.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были 9 сплавов, содержащих 2%Ca, с переменным содержанием Mn до 1% и Fe до 0.3% в виде слитков сечением 10×20 мм и полученных из них холоднокатаных листов.

Химический состав сплавов, отлитых со скоростью охлаждения ~ 15 К/с [19], полученный по данным спектрального анализа, приведен в табл. 1. Сплавы готовили на основе алюминия марки А99 ГОСТ 11069–2001. Кальций вводили в чистом виде, марганец и железо – в виде лигатур AlMn10 и AlFe10 по ГОСТ 53777–2010. Прокатку литых образцов проводили на вальцах ВЭМ-3М до толщины 2 мм при относительной степени обжатия (ϵ) 80%. Образцы полученных слитков и листов подвергали многостадийному

отжигу в муфельной печи SNOL 8.2/1100. Температурный диапазон отжига составил 300–600°C с шагом 50°C, время выдержки на каждой стадии 3 ч, режимы термической обработки приведены в табл. 2.

Удельное электропроводление (ρ) в качестве физического и структурно-чувствительного [20] свойства определяли на образцах слитков и листов как обратную величину электропроводности, регистрируемой методом вихревых токов на структуроскопе ВЭ-26НП. Твердость холоднокатаных образцов и слитков оценивали по методике ГОСТ 2999–75 на приборе DUROLINE МН-6 при нагрузке 1 кгс и времени нагружения 10 с. По достигнутому показателю твердости при многостадийном отжиге также оценивали параметр термостойкости сплавов [21].

Микроструктуру экспериментальных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Энергодисперсионный микроанализатор OXFORD Instruments X-act (РСМА) микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH применяли для определения химического состава на микроучастках.

Таблица 2. Режимы термической обработки экспериментальных сплавов

Обозначение	Режим отжига для слитков и листов
исходное	–
T300	300°C, 3 ч
T350	T300 + 350°C, 3 ч
T400	T350 + 400°C, 3 ч
T450	T400 + 450°C, 3 ч
T500	T450 + 500°C, 3 ч
T550	T500 + 550°C, 3 ч
T600	T550 + 600°C, 3 ч

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из данных, опубликованных в [4, 9, 13, 22–23], в системе Al–Ca–Fe имеют место неинвариантные перитектическая $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2$ и эвтектическая $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaFe_2$ (613°C [22]) реакции. В системе Al–Ca–Mn из данных [8, 11, 24] известно о протекании неинвариантной перитектической реакции $L + Al_6Mn \rightarrow (Al) + Al_{10}CaMn_2$ (638°C [11])

и эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaMn_2$ ($615^\circ C$ [8]). В системе Al–Fe–Mn кристаллизация сплавов оканчивается нон-вариантной эвтектической реакцией $L \rightarrow (Al) + Al_3Fe + Al_6(Fe, Mn)$ [4].

По данным [9] экспериментальные сплавы в табл. 1, относящиеся к системе Al–Ca–Mn–Fe, при кристаллизации попадают в область первичной кристаллизации (Al) диаграммы состояния при построении расчетной поверхности ликвидуса, что означает отсутствие, как правило, нежелательной фазы $Al_6(Fe, Mn)$ кристаллизационного происхождения в микроструктуре. Таким образом, расчет фазового состава экспериментальных сплавов велся из условия образования соединений $Al_{10}CaMn_2$ и $Al_{10}CaFe_2$ с использованием уравнения баланса массы, поскольку сведения о данных фазах отсутствуют в программе Thermo-Calc. Согласно изотермическому сечению, построенному с применением описанного подхода, на рис. 1 сплав 200 (табл. 1) отвечает двойной области (Al) + Al_4Ca , сплавы 201 и 203 – области кристаллизации тройной эвтектики (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$, а сплавы 250 и 210 – области эвтектики (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$. Сплавы, содержащие как марганец, так и железо, т.е. композиции 251, 253, 211 и 213, располагаются в четырехфазной области состава (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ + $Al_{10}CaMn_2$.

Из расчетных количественных данных, представленных в табл. 3, видно, что при $600^\circ C$ количество фазы $Al_{10}CaMn_2$ минимально, и повышение ее доли происходит с понижением температуры за счет снижения количества фазы Al_4Ca , как это показывают данные расчета при $300^\circ C$, доля Fe-содержащей фазы остается неиз-

менной. Этот результат соотносится с данными, полученными при образовании выделений $Al_{10}CaMn_2$ в системе Al–Ca–Mn [18], которые образуются в ходе гомогенизирующего отжига за счет распада (Al) по Mn. При этом согласно данным [8, 18] за счет высокой неравновесной растворимости Mn в (Al) в экспериментальных сплавах, отвечающих области состава (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$, в микроструктуре слитка следует ожидать появления эвтектики (Al) + Al_4Ca . Для сплавов, отвечающих четверной фазовой области (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$ + $Al_{10}CaFe_2$, соответственно имеющимся данным, ожидаемо образование тройной эвтектики (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ в микроструктуре слитка.

Анализ литой микроструктуры экспериментальных сплавов (рис. 2) установил соответствие качественного фактического фазового состава расчетному для сплавов, отвечающих областям (Al) + Al_4Ca и (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ (рис. 2а). Как предполагалось выше, в сплавах, соответствующих области состава (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$ (рис. 2б) и четверной области (рис. 2в), Mn находится в составе (Al), что также согласуется с данными [2, 3] о неравновесной растворимости Mn. В микроструктуре сплава 203 (рис. 2а, г) помимо соединения $Al_{10}CaFe_2$ выявляется малое количество дисперсной фазы Al_3Fe в составе тройной эвтектики (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ [22]. После отжига по режиму T550 (см. табл. 2) наблюдается эффект коагуляции и сфероидизации частиц $Al_{10}CaFe_2$ (рис. 2г, е) [21].

Тот же эффект ожидаем и для сплава 201 с меньшим содержанием железа (см. табл. 2). В сплавах с добавкой марганца при той же температуре отжига частицы фазы $Al_{10}CaMn_2$, об-

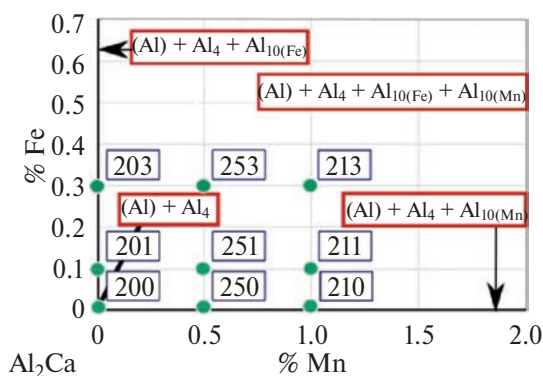


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния Al–Ca–Mn–Fe при 2%Ca и $600^\circ C$ с обозначением экспериментальных сплавов (Al_4 – Al_4Ca , $Al_{10(Fe)}$ – $Al_{10}CaFe_2$, $Al_{10(Mn)}$ – $Al_{10}CaMn_2$).

Таблица 3. Расчетный фазовый состав экспериментальных сплавов, отвечающих четырехфазной области изотермического сечения диаграммы состояния (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$ + $Al_{10}CaFe_2$

Сплав	T, °C	Доля фазы, мас.% (об.%)		
		Al_4Ca	$Al_{10}CaMn_2$	$Al_{10}CaFe_2$
251	300	6.55 (7.56)	1.99 (1.50)	0.41 (0.31)
	600	7.20 (8.26)	0.16 (0.12)	0.41 (0.31)
253	300	6.26 (7.24)	1.99 (1.50)	1.24 (0.94)
	600	6.91 (7.94)	0.17 (0.13)	1.24 (0.94)
211	300	5.82 (6.75)	4.06 (3.08)	0.41 (0.31)
	600	7.05 (8.10)	0.60 (0.45)	0.41 (0.31)
213	300	5.52 (6.43)	4.06 (3.09)	1.24 (0.95)
	600	6.75 (7.77)	0.62 (0.47)	1.24 (0.94)

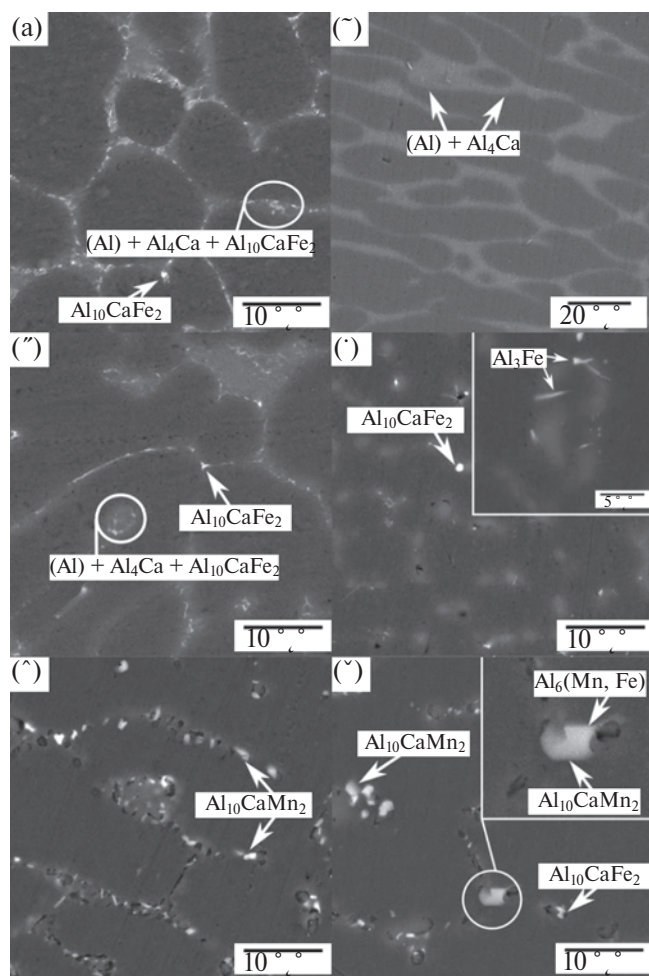


Рис. 2. Микроструктура экспериментальных сплавов: 203 (а, г), 210 (б, д) и 211 (в, е): (а, б, в) – литое состояние, (г, д, е) – после отжига T550 (см. табл. 2).

разованные при распаде (Al) по Mn, как показано на рис. 2д, е, уже претерпевают процессы коагуляции и сфероидизации, аналогичные для частиц фазы $Al_{10}CaFe_2$, достигая нескольких микрон в размере. Согласно данным [8, 18], наиболее эффективной обработкой при стабильности фазового состава для формирования максимального количества вторичных выделений $Al_{10}CaMn_2$ за оптимальное время является отжиг при температуре $450^\circ C$. При этом даже при обработке в течение 96 ч при данной температуре их размер составляет ~ 500 нм. В микроструктуре сплава 211 с добавкой марганца и железа после отжига (рис. 2е) помимо включений тройного соединения $Al_{10}CaMn_2$ выявляются частицы малого размера, идентифицированные как фаза $Al_6(Mn, Fe)$ [7, 10, 16, 18]. Рис. 2е демонстрирует эффект «налипания» частиц $Al_{10}CaMn_2$ и $Al_6(Mn, Fe)$ (согласно [3, 4] железо замещает марганец в фазе Al_6Mn). Для сплавов 251, 253

и 213, отвечающих той же фазовой области, что и рассмотренный выше сплав 211, ожидаем аналогичный эффект в микроструктуре. Микроструктура сплава 210 после отжига (рис. 2д) характеризуется выделением из (Al) вторичных частиц $Al_{10}CaMn_2$ с явными следами, указывающими на растворение фазы Al_4Ca , что согласуется с расчетными данными, приведенными в табл. 3, и результатами работы [8].

С целью получения наиболее полной информации о фазовом составе экспериментальных сплавов были изучены микроструктуры, полученные при медленном охлаждении (~ 0.1 К/с). Анализ микроструктуры сплава 203 (рис. 3а) установил, что из Fe-содержащих соединений помимо фазы $Al_{10}CaFe_2$ также присутствует фаза Al_3Fe . Это согласуется с данными [22, 25, 26], из которых следует что протекающая в системе Al–Ca–Fe перитектическая реакция $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2$ подавляется, что объясняет полученный результат. При этом в отожженной структуре, приведенной на рис. 2г, которая соответствует состоянию, наиболее приближенному к равновесию, частицы фазы Al_3Fe , вероятнее всего, образованы при кристаллизации и носят характер остаточного явления.

Микроструктура сплава 250 (рис. 3б) представлена включениями фазы Al_4Ca по границам дендритной ячейки (Al), что говорит о растворении Mn при данной скорости охлаждения. Анализ микроструктуры сплава 253 (рис. 3в) установил наличие соединения $Al_{10}CaFe_2$, что согласуется с расчетными данными, приведенными на рис. 1 и в табл. 2. Помимо этого Fe-содержащего соединения в микроструктуре медленно охлажденного сплава обнаружены частицы фазы $Al_6(Fe, Mn)$, как и в микроструктуре сплава 211 после отжига по режиму T550 (рис. 2е). Это является признаком неполного протекания перитектической реакции в системе Al–Ca–Mn–Fe. По совокупности имеющихся литературных сведений с полученными расчетными и экспериментальными результатами спрогнозировано распределение фаз в твердом состоянии (рис. 4а) и политемпературная проекция (рис. 4б) алюминиевого угла диаграммы состояния Al–Ca–Fe–Mn. Согласно предложенному варианту, система содержит 3 четырехфазные области: I – $(Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$, II – $(Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_{10}CaMn_2 + Al_{10}CaFe_2$, III – $(Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_3Fe + Al_6(Fe, Mn)$. Экспериментальные сплавы в соответствии с расчетными данными принадлежат области состава I.

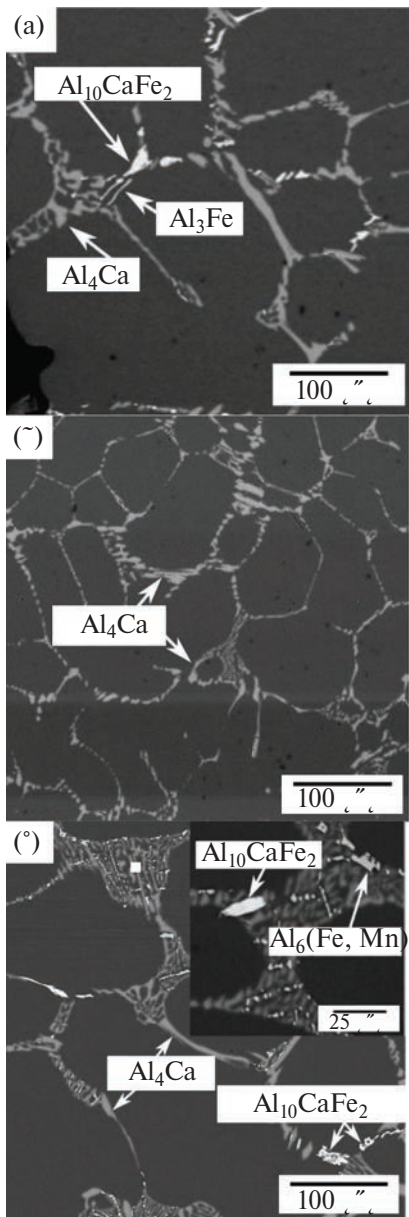


Рис. 3. Микроструктура сплавов 203 (а), 250 (б) и 253 (в) (см. табл. 2) после медленного охлаждения.

При этом согласно предложенному варианту в системе протекают две политермические реакции (P1) $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_{10}CaFe_2$ и (P2) $L + Al_6(Fe, Mn) \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$. Кристаллизация сплавов при этом должна завершаться нонвариантной эвтектической реакцией с образованием фазы Al_4Ca : (E) $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaMn_2 + Al_{10}CaFe_2$.

Анализ зависимости удельного электросопротивления как физического свойства и свойства, отражающего структурно-фазовые изменения от температуры отжига, установил для сплавов с добавкой Mn минимум значений при

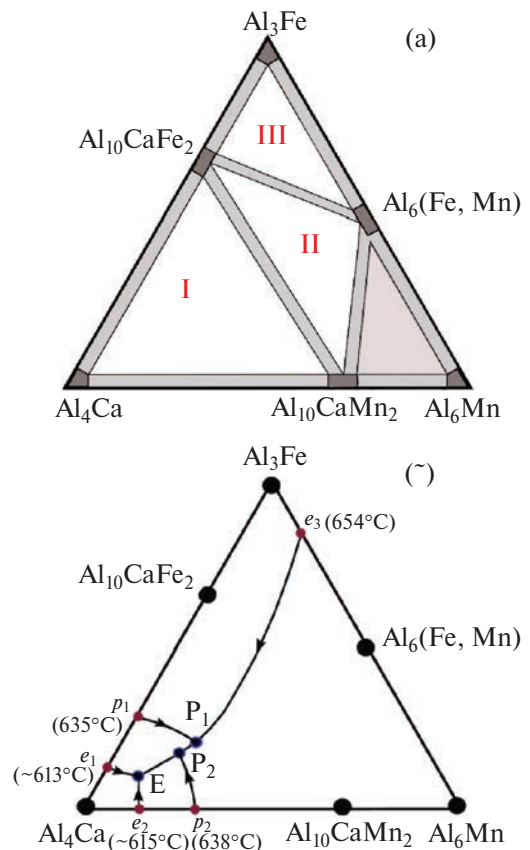


Рис. 4. Спрогнозированное распределение фаз в твердом состоянии (а) и политермическая проекция (б) алюминиевого угла диаграммы состояния Al–Ca–Mn–Fe.

450°C в листах (рис. 5а) и при 550°C (рис. 5б) в слитке. Полученные результаты соответствуют литературным данным [4, 8, 18] о температурах максимального распада (Al) по Mn в литой и деформированной микроструктуре. В экспериментальных сплавах снижение УЭС происходит за счет снижения концентрации Mn в (Al), влияние Fe при этом незначительно. В сплавах Al–2%Ca с различным содержанием Fe (сплавы 200, 201, 203) достигнутый уровень электросопротивления стабилен в пределах погрешности измерения в интервале температур отжига, что с точки зрения фазового состава говорит о его стабильности (рис. 5а, б).

В сплавах состава Al–2%Ca–1%Mn с различным содержанием Fe средний минимум УЭС составляет 39.1 нОм·м в листе после отжига при 450°C, в сплавах состава Al–2%Ca–0.5%Mn с различным содержанием Fe – 35.9 нОм·м в аналогичном состоянии. Поскольку влияние Fe на УЭС нивелируется в процессе распада (Al) по Mn, из экспериментальных данных следует, что остаточная концентрация Mn в (Al) корре-

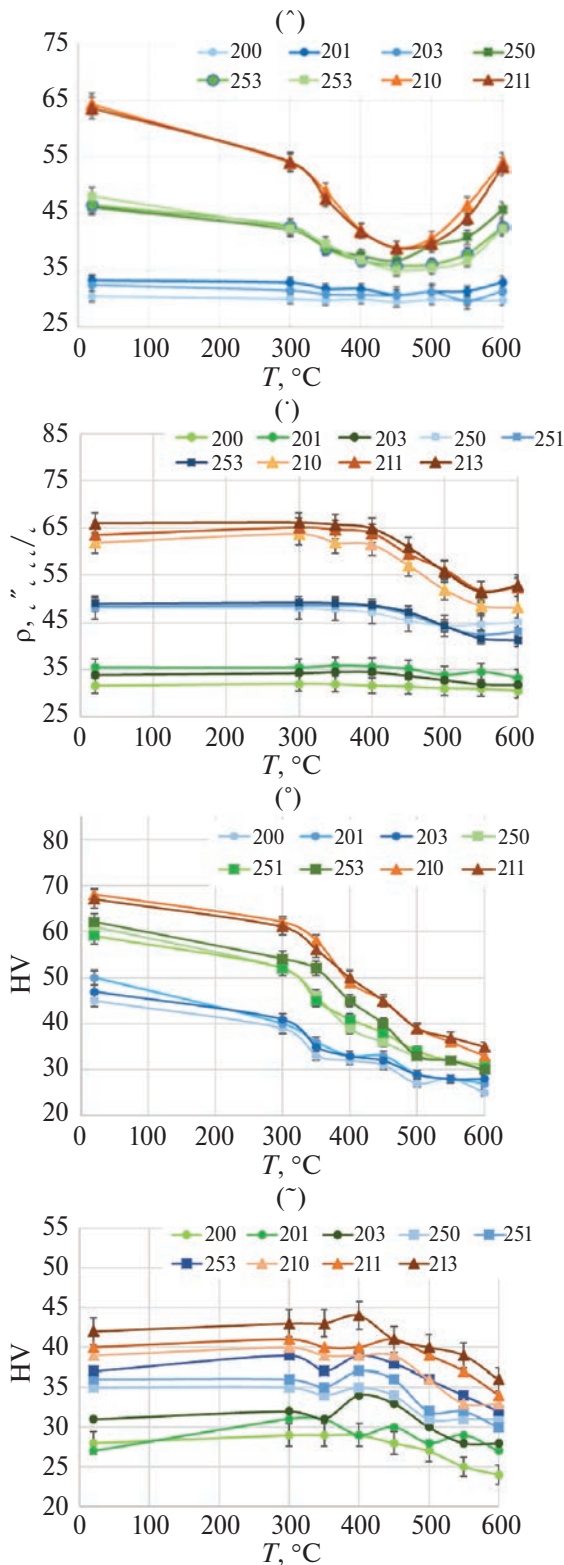


Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления (ρ) (а, б) и твердости (HV) (в, г) от температуры отжига для холоднокатаных листов (а, в) и слитков (б, г).

лирует с содержанием этого компонента в сплаве. По всей видимости, для достижения эквивалентной концентрации Mn в (Al), как в сплаве с 0.5%Mn, для сплавов с добавкой 1%Mn требуется более длительная выдержка при отжиге. Снижение значений электросопротивления в листе от максимального в деформированном состоянии до минимального после отжига для сплавов с добавкой 0.5%Mn составило 24%, для сплавов с добавкой 1%Mn – 39%. (рис. 5а). По сведениям из [26], в двойных сплавах Al–Mn, с содержанием Mn до 1.5% включительно, добавка в количестве 0.1% Mn повышает УЭС на 2.8 нОм·м в нагартованном состоянии.

После многостадийного отжига (по режиму, аналогичному указанному в табл. 2) при температуре 450 $^{\circ}\text{C}$ вклад добавки 0.1%Mn в рост УЭС составляет 2.2 нОм·м. При этом из данных на рис. 5а, б следует, что отжиг нагартованных образцов обеспечивает более эффективное снижение электросопротивления, чем отжиг слитков, что обосновано в [19] накопленными дислокациями, ускоряющими процесс распада (Al). Сплав состава 213 в холоднокатаном состоянии был исключен из анализа, поскольку испытал растрескивание при прокатке.

Проведенная оценка твердости листов экспериментальных сплавов (рис. 5в) показала, что для сплавов с добавкой 1%Mn: 210 и 211 – отжиг при 300 $^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению абсолютных значений на ~9%, отжиг по режиму T350 снижает твердость уже на 15%. Для сплавов с добавкой 0.5%Mn отжиг при 300 $^{\circ}\text{C}$ снижает значения на 13%, при обработке по режиму T350 – на 21%. Совокупность полученных данных говорит о способности марганца повышать термостойкость в сплаве при нагреве до 300 $^{\circ}\text{C}$. Упрочнение сплава в литом (рис. 5г) и в деформированном состоянии (рис. 5в) растет пропорционально повышению содержания Mn, который в обоих случаях растворен в (Al). Так, сплав 203 обладает твердостью после нагартовки ~ 50 HV, а сплав 213 – ~70 HV. В общем случае, для экспериментальных сплавов разупрочнение происходит с сохранением разницы значений, присущей сплавам с различным содержанием Mn. В связи с чем, для деформированной микроструктуры характерно разупрочнение, вызванное процессом рекристаллизации при температуре выше 400 $^{\circ}\text{C}$ [8, 19, 21] и снятия наклепа ниже этой температуры за счет процессов возврата. Для литой микроструктуры при нагреве не характерны заметные сдвиги в показателях твердости.

Незначительное снижение твердости, выраженное в изменении абсолютных значений до 5 единиц, при температуре максимального распада (Al) возможно объяснить, как самим процессом распада, так и огрублением структуры за счет протекания процессов коагуляции и сфероидизации, которые также имеют место быть, как и в деформированной структуре при температуре свыше 500°C.

ВЫВОДЫ

1. С использованием расчетных и экспериментальных методов изучен фазовый состав и микроструктура сплавов Al–2%Ca с переменным содержанием Mn – 0, 0.5 и 1%, и Fe – 0, 0.1 и 0.3%. Установлено, что в микроструктуре сплавов, содержащих Mn, в присутствии Fe, образуется фаза $Al_{10}CaFe_2$, малое количество кристаллов фазы $Al_6(Fe, Mn)$ компактной морфологии следует ожидать вследствие подавления перитектической реакции $L + Al_6(Fe, Mn) \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$.

2. Установлена зависимость удельного электросопротивления и твердости экспериментальных сплавов в литом и деформированном состоянии от температуры отжига в интервале 300–600°C. Показано, что при различном содержании Mn в сплаве минимум электросопротивления в листах достигается при температуре отжига 450°C, а в слитках – при 550°C, что вызвано распадом (Al) по Mn. Вклад Fe в рост электросопротивления при этом незначительный. Установленная зависимость твердости при отжиге холоднокатаных листов характеризуется разупрочнением после обработки при 300°C: на 9% и 13% для сплавов с 1%Mn и 0.5%Mn соответственно, при различном содержании Fe.

3. Предложен вариант распределения фаз в твердом состоянии в алюминиевом угле диаграммы состояния Al–Ca–Fe–Mn. В соответствии с полученными расчетными и экспериментальными результатами система характеризуется последовательным протеканием реакций $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_{10}CaFe_2$ и $L + Al_6(Fe, Mn) \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$. Кристаллизация сплавов при этом завершается по эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaMn_2 + Al_{10}CaFe_2$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00106, <https://rscf.ru/project/22-79-00106/>.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatch J.E.* Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. Ohio: American Soc. Metals, 1984. 424 p.
2. *Елагин В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 248 с.
3. *Белов Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. 511 с.
4. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
5. *Федоров В.М., Бер Л.Б., Лебедева Т.И., Лобанова Н.А.* Исследование закономерностей изменения структуры и свойств сплавов Al–Mn в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации // Металлургия гранул. ВИЛС. № 3. С. 374–379.
6. *Li Ya., Arnberg L.* Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization // Acta Mat. 2003. V. 51. № 12. P. 3415–3428. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00160-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00160-5)
7. *Rios P.R., Fonseca G.S.* Grain boundary pinning by Al_6Mn precipitates in an Al–1wt%Mn alloy // Scripta Mat. 2004. V. 50. P. 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09>
8. *Белов Н.А., Короткова Н.О., Дорошенко В.В., Аксенов А.А.* Влияние кальция на электросопротивление и фазовый состав сплава Al–1.5% Mn // Цвет. Мет. 2022. № 9. С. 85–91. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.09.12>
9. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016. 256 с.
10. *Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A.* Effect of manganese and iron on the phase composition and microstructure of aluminum-calcium alloys // Tsvet. Met. 2017. № 8. P. 66–71. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.08.10>
11. *Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.* Determination of the parameters of a peritectic reaction that occurred in the Al-rich region of the Al–Ca–Mn system // PHMM. 2022. V. 123. № 8. P. 759–767. <https://doi.org/10.1134/S0031918X22060047>
12. *Huang H.-W., Ou B.-L.* Evolution of precipitation during different homogenization treatments in a 3003 aluminum alloy // Mater. Design. 2009. V. 30. P. 2685–2692. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.10.012>
13. *Shen T., Zhang Sh., Liu Z., Yu Sh. Jiang J.* Convert harm into benefit: The role of the $Al_{10}CaFe_2$ phase in Al–Ca wrought aluminum alloys having high compatibility with Fe // Materials. 2023. V. 16. № 23. P. 7488. <https://doi.org/10.3390/ma16237488>

14. *Martins J.P., Carvalho A.L.M., Padilha A.F.* Microstructure and texture assessment of Al–Mn–Fe–Si (3003) aluminum alloy produced by continuous and semicontinuous casting processes // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 2966–2976.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3393-z>
15. *Han K., Ohnuma I., Kainuma R.* Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al–Fe binary system // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 668. P. 97–106.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.215>
16. *Moelans N., Miroux A., Anselmino E., Zwaag S., Blanpain B., Wollants P.* Phase-field simulations of coarsening of Al₆Mn precipitates located on grain boundaries in Al-alloys // *Proc. TMS.* 2009. P. 303–310.
https://www.researchgate.net/publication/266293972_Phase-field_simulations_of_coarsening_of_Al6Mn_precipitates_located_on_grain_boundaries_in_AL_alloys
17. *Akopyan T.K., Letyagin N.V., Belov N.A., Koshmin A.N., Gizatulin D.Sh.* Analysis of the microstructure and mechanical properties of a new wrought alloy based on the ((Al) + Al₄(Ca,La)) eutectic // *PHMM.* 2020. V. 121. P. 914–919.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20080025>
18. *Короткова Н.О., Дорошенко В.В., Хабибулина А.И., Аксенов А.А.* Сравнительный анализ удельного электросопротивления листов из сплавов Al – 1.5%Mn и Al – 1.5%Mn – 0.5%Ca // *Цвет. Мет.* 2023. № 7. С. 56–63.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2023.07.07>
19. *Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н., Орелкина Т.А., Сидельников С.Б., Трифоненков Л.П., Фролов В.Ф., Сальников А.В., Федорова О.В.* Разработка режимов отжига катанки из сплавов системы Al–Zr для достижения заданного комплекса свойств // *J. Siberian Federal University. Eng. Techn.* 2014. V. 7(5). P. 587–595.
20. *Воронцова Л.А.* Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. М.: Энергия, 1971. 224 с.
21. *Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов / 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
22. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V.* Phase diagram of the Al–Ca–Fe–Si system and its application for the design of aluminum matrix composites // *JOM.* 2018. V. 70. P. 2710–2715.
<https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3>
23. *Belov N.A., Naumova E.A., Ilyukhin V.D., Doroshenko V.V.* Structure and mechanical properties of Al – 6% Ca – 1% Fe alloy foundry goods, obtained by die casting // *Tsvetnye Metally.* 2017. № 3. P. 69–75.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2017.03.11>
24. *Naumova E., Doroshenko V., Barykin M., Sviridova T., Lyasnikova A., Shurkin P.* Hypereutectic Al–Ca–Mn–(Ni) alloys as natural eutectic composites // *Metals.* 2021. V. 11. № 6. P. 890.
<https://doi.org/10.3390/met11060890>
25. *Doroshenko V., Shurkin P., Sviridova T., Fortuna A., Shkaley I.* Phase Composition and microstructure of cast Al–6%Mg–2%Ca–2%Zn alloy with Fe and Si additions // *Metals.* 2023. V. 13. № 9. P. 1584.
<https://doi.org/10.3390/met13091584>
26. *Doroshenko V.V., Naumova E.A., Aksenov A.A., Shcherbakova O.O., Finogeev A.S.* The structure and mechanical properties of rolled sheets of the multicomponent Al–2.5Ca–2.5Mg alloy doped with scandium and zirconium // *PHMM.* 2023. V. 124. № 7. P. 692–697.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600272>
27. *Короткова Н.О.* Удельное электросопротивление сплава Al–0.5%Mn с добавкой кальция / Сборник науч. статей 12-ой Межд. науч.-практ. конф. «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (МТО-67). 2022. С. 190–194.

EFFECT OF Ca ADDITION ON THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF LOW-ALLOYED Al–Mn–Fe ALLOYS

N. O. Korotkova^{1,*}, S. O. Cherkasov¹, and N. N. Avxent'ieva¹

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

*e-mail: n.korotkova@misis.ru

The phase composition of Al–Ca–Mn–Fe-based aluminum alloys with an unchanged Ca content of 2 wt % and variable Mn (0.5 and 1 wt %) and Fe (0.1 and 0.3 wt %) contents is analyzed using calculations and experimental methods. Scanning electron microscopy and electrical resistivity and hardness measurements are used to estimate changes in the phase compositions of experimental alloys with the cast and deformed microstructure ($\epsilon = 80\%$) after annealing in a temperature range of 300–600°C.

Keywords: aluminum wrought alloys, phase composition, Al–Ca–Mn–Fe system, homogenizing annealing, microstructure, electrical resistivity, hardness

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ СЕРДЦЕВИНЫ ОДНОВОЛОКОННОГО КОМПОЗИТА $MgB_2/Nb, Cu$

© 2024 г. Е. И. Кузнецова^{а,*}, Т. П. Криницина^а, Ю. В. Блинова^а, М. В. Дегтярев^а,
П. В. Коновалов^б, К. К. Дихтиевская^б, И. М. Абдюханов^б, А. С. Цаплева^б

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

^бАО «ВНИИИМ», ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 02.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Исследована микроструктура MgB_2 -сердцевины одноволоконного композита, состоящего из MgB_2 , Nb-барьера и Cu-оболочки ($MgB_2/Nb, Cu$), полученного методом «порошок в трубе», способом *ex-situ*, с последующим отжигом. Показано, что в дополнение к уплотнению, в процессе холодной деформации в сердцевине MgB_2 формируется дислокационная микроструктура, проявляющая высокую термическую стабильность. Наблюдается высокая плотность дислокаций внутри зерен MgB_2 . Дислокации образуют стенки с малыми углами разориентации между субзернами. Отжиг при температуре 900°C в течение часа приводит к большей плотности керамики MgB_2 , площадь межзеренного контакта увеличивается. При этом образуются включения MgO , размером 10 нм и меньше. Таким образом, формируются разного рода дефекты структуры, которые можно рассматривать как вероятные центры закрепления магнитного потока.

Ключевые слова: диборид магния, вторичные фазы, спекание, дефекты структуры

DOI: 10.31857/S0015323024080107 **EDN:** JWKKDW

ВВЕДЕНИЕ

Провода на основе MgB_2 , полученные методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*, изготавливают с использованием уже синтезированного порошка MgB_2 , который засыпают в металлические трубки и деформируют методом волочения до заданного диаметра. Изготовленные таким способом провода уже обладают сверхпроводящими свойствами [1, 2]. Затем следует термообработка (отжиг), обычно при температурах от 900 до 1000°C в течение нескольких часов, в процессе которой частицы порошка MgB_2 спекаются друг с другом. В результате токонесущая способность возрастает. Существует несколько особенностей, характерных для проводов этого типа. Поскольку частицы порошка MgB_2 , как правило, покрыты слоем оксида магния, существенной становится проблема слабой межзеренной связи, что снижает максимально достижимые значения критического тока [3]. Кроме того, температура отжига настолько высока, что, во-первых, зерна MgB_2 укрупняются, а, во-вторых, может происходить взаимодействие порошковой сердцевины и материала оболочки. Это может привести к ухудшению свойств проводов. Еще одна проблема состоит в том, что затрудне-

но легирование MgB_2 в исходном состоянии, так как используется уже синтезированный порошок диборида магния, который, как правило, не содержит легирующих элементов. Кроме того, при изготовлении проводов этим методом технологически сложно добиться высокой плотности порошковой сердцевины, так как в исходном состоянии диборид магния представляет собой твердые недеформируемые частицы, при засыпке которых в композиционную заготовку между частицами неизбежно образуются поры [4].

Термическое воздействие (высокотемпературный отжиг) после холодной обработки проводов на основе MgB_2 , полученных методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*, улучшает связность зерен и способствует росту плотности критического тока [2]. Известно, что хорошее спекание достигается за счет применения методов, использующих высокие внешнее давление и температуру, таких как горячее изостатическое прессование [5, 6], спекание под сверхвысоким давлением [7], искровое плазменное спекание [8]. С другой стороны, в бинарной системе Mg–В даже при давлении до 100 МПа, при высоких температурах MgB_2 будет разлагаться с образованием богатых бором фаз, таких как MgB_4 и MgB_7 [9].

При промышленном изготовлении одноволоконного композита $MgB_2/Nb,Cu$ первостепенную роль играет связность зерен MgB_2 и структурные дефекты, которые могут быть центрами закрепления вихрей магнитного потока. В связи с этим целью настоящей работы является анализ микроструктуры диборида магния, составляющего сердцевину одноволоконного композита, полученного методом *ex-situ* «порошок в трубе», после спекания при атмосферном давлении, и ее влияния на свехпроводящие свойства композита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композит $MgB_2/Nb,Cu$ в виде провода изготовлен путем волочения с диаметра 20 мм до диаметра 1 мм заготовки, состоящей из биметаллической трубки (Cu – стабилизирующая внешняя оболочка и Nb – диффузионный барьер [1]) с сердцевиной из коммерческого порошка MgB_2 микронного размера (0.5–2 мкм).

Для электронно-микроскопических исследований путем деформации осадкой получена лента шириной 1.2 мм. Отжиг проводили при температуре 900°C в течение 1 ч в кварцевой трубке в атмосфере $Ag+H_2$, охлаждение с печью.

Микроструктурный фазовый анализ проведен следующими методами:

1. Рентгеноструктурный анализ (РСА) на дифрактометре Емругеан в излучении CuK_{α} .
2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA с приставкой для микроанализа ULTIM MAX OXFORD INSTRUMENTS (изображения структуры получены в режиме вторичных электронов).
3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в режиме высокого разрешения на приборе Теспаі G²30. Фольги для ПЭМ готовили методом ионного травления.

Для определения критической температуры свехпроводящего перехода T_k исследуемого провода диаметром 1 мм и лент разной толщины использовали стандартный резистивный метод [10]. Для получения вольт-температурной характеристики (ВТХ) использовали ток плотностью менее 1 А/мм². Скорость нагрева или охлаждения образца в области свехпроводящего перехода составляла не более 0.1 К/мин, что обеспечивает воспроизводимость результата при записи ВТХ в режиме охлаждение–нагрев, и, таким образом, погрешность определения T_k сводится к погрешности температурного датчика Сernox (± 20 мК) в области температур 30–40 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы исходного коммерческого порошка MgB_2 и проводов *ex-situ* до и после спекания. В исходном порошке обнаружены фазы MgB_2 и небольшое количество MgO и MgB_4 .

На рис. 2 приведено СЭМ-изображение структуры сердцевины ленты $MgB_2/Nb,Cu$ до (рис. 2а, б) и после термообработки (рис. 2в, г). Исследование методом СЭМ показало, что термическое воздействие привело к спеканию частиц MgB_2 , образованию межзеренных границ

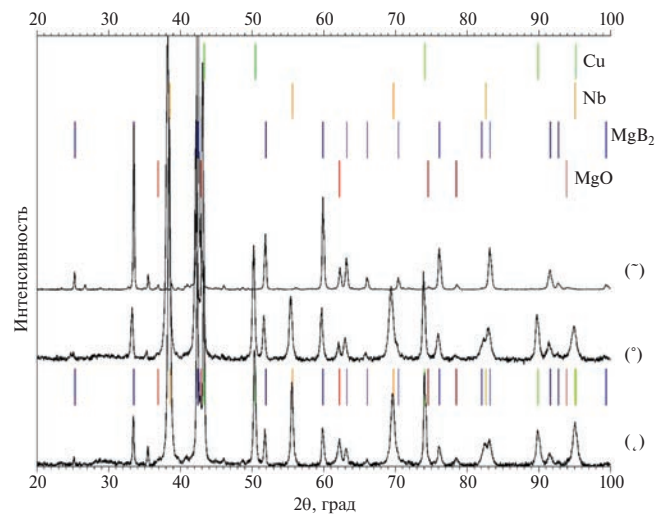


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного коммерческого порошка (а), ленты $MgB_2/Nb,Cu$ без термообработки (б) и после термообработки (в).

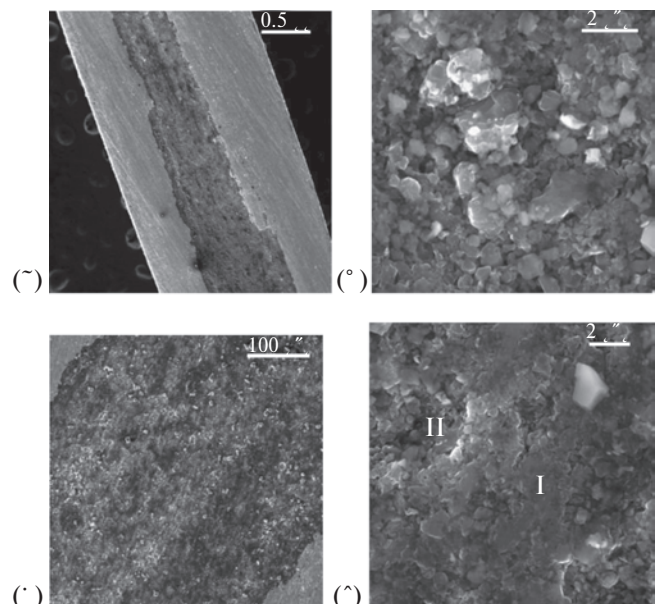


Рис. 2. СЭМ-изображение структуры сердцевины ленты $MgB_2/Nb,Cu$ без термообработки (а, б) и после термообработки (в, г).

и уменьшению пористости сердцевинки ленты. В общем случае, можно выделить два типа областей в спеченной керамике MgB_2 : плотные области и области с пористостью (рыхлые), что согласуется с результатами работы [11, 12]. На рис. 2г плотная область отмечена цифрой I, а рыхлая область с высокой пористостью – цифрой II. Следует отметить, что роста зерен в ходе спекания при 900°C не произошло.

Согласно обзору Олейник [13], все механизмы пластической деформации и особенности ее

развития, известные для металлических материалов, характерны также для керамик с ковалентной связью. При этом возможно образование дислокационной субструктуры различного типа: ячеистой, субзеренной, плоских дислокационных сеток.

В настоящей работе при изготовлении композита использовали холодную пластическую деформацию волочением. Вследствие этого, в структуре MgB_2 -сердцевинки наблюдается высокая плотность дислокаций (рис. 3–5), ко-

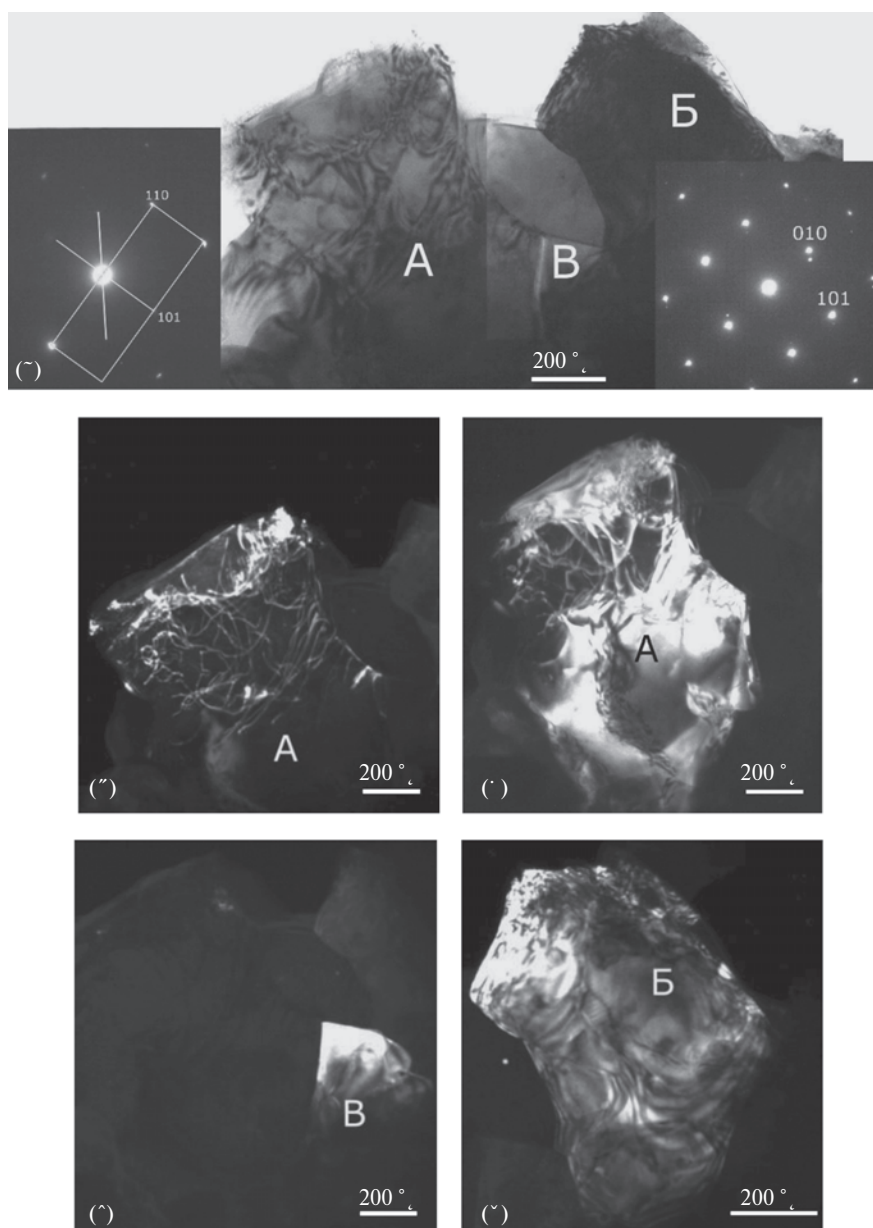


Рис. 3. ТЕМ-изображение структуры сердцевинки ленты $MgB_2/Nb,Cu$ без отжига: а – светлопольное изображение (на вставке слева – электронограмма от зерен А (белый прямоугольник) и В (белые линии), ось зоны $[101]_{MgB_2}$; на вставке справа – электронограмма от зерна Б, ось зоны $[101]_{MgB_2}$; б – темнопольное изображение в рефлексе $(110)_{MgB_2}$; в – темнопольное изображение зерна А в рефлексе $(110)_{MgB_2}$; г – темнопольное изображение зерна В в рефлексе $(202)_{MgB_2}$; д – темнопольное изображение зерна Б в рефлексе $(101)_{MgB_2}$.

торые, как оказалось, достаточно устойчивы к последующей термообработке. В зернах MgB_2 видна дислокационная ячеистая структура. Размер ячеек составляет 200–300 нм, ширина границ ячеек достигает 50–100 нм.

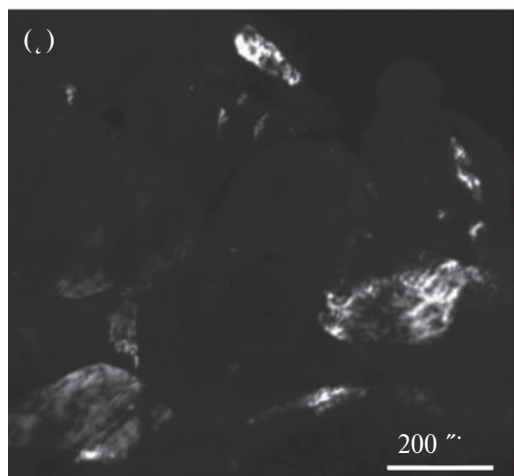
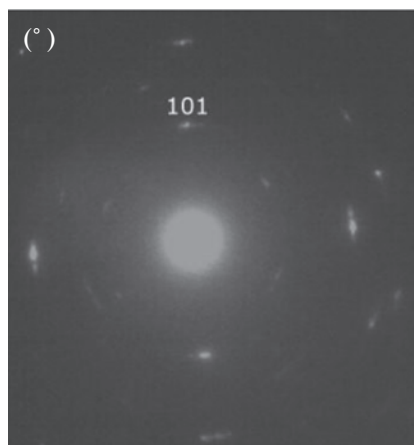
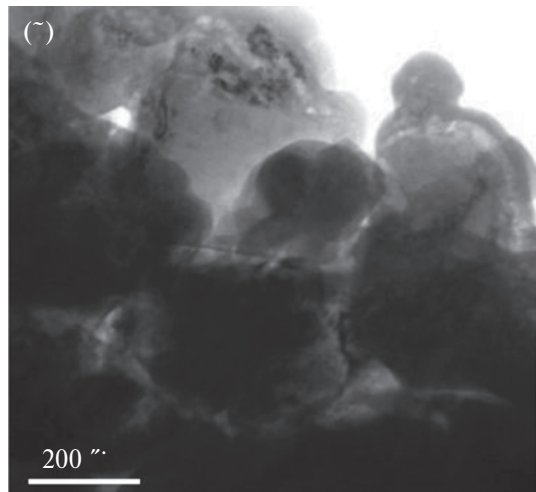


Рис. 4. ТЕМ-изображение структуры сердцевинки ленты $MgB_2/Nb,Cu$ без отжига: а – светлопольное изображение; б – электронограмма; в – темнопольное изображение в рефлексе $(101)_{MgB_2}$.

Электронограмма в левом нижнем углу рис. 4а содержит два набора дифракционных пятен. Один набор дифракционных пятен от зерна А (выделен прямоугольником на электронограмме), а другой – от зерна В (выделен белыми линиями на электронограмме). Электронограмма в правом нижнем углу рис. 4а получена от зерна Б. Точечный характер рефлексов на дифракционных картинах с выбранных областей от зерен А, Б и В может свидетельствовать, что разориентировки внутри зерен относительно невелики. Напротив, в кристаллитах (рис. 4 и 5) наблюдается ориентационный разброс, на что указывает изменение контраста внутри кристаллитов и азимутальное размытие рефлексов на дифракционных картинах (рис. 4б). По мнению [14] имеется прямая зависимость плотности критического тока от плотности дислокаций в поликристаллическом MgB_2 , и дислокационные ячейки являются сильными центрами пиннинга. Отметим, что ранее высокая плотность дислокаций, образующих субструктуру внутри

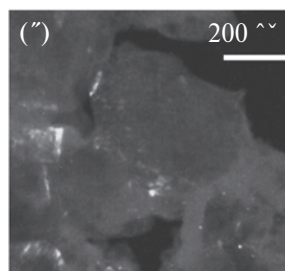
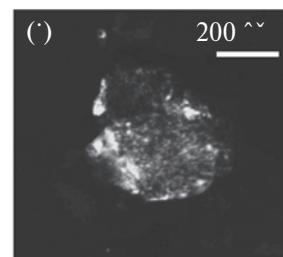
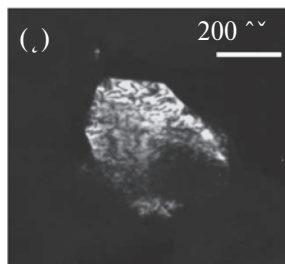
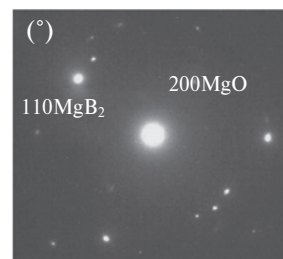
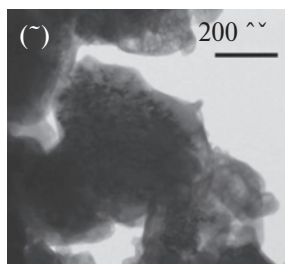


Рис. 5. ТЕМ-изображение структуры сердцевинки ленты $MgB_2/Nb,Cu$ без отжига: а – светлопольное изображение; б – электронограмма; в, г, д – темнопольные изображения в рефлексах $(110)_{MgB_2}$, $(110)_{MgB_2}$ и $(200)_{MgO}$ соответственно.

зерен MgB_2 , была обнаружена только после деформации частиц порошка методом горячего изостатического прессования [6] или спекания под сверхвысоким давлением [7].

Несмотря на то, что при использовании коммерческих порошков обычно наблюдается межкристаллитная прослойка MgO толщиной ~ 10 нм [15], в нашей работе границы зерен чистые, без оксидного слоя, что, возможно, связано с разрушением оксидного слоя вокруг каждой частицы при уплотнении порошка MgB_2 в процессе волочения провода [16].

На темнопольном изображении в рефлексе с $d = 2.083 \text{ \AA}$, соответствующем $(110)_{\text{MgB}_2}$ и $(200)_{\text{MgO}}$, наблюдается очень небольшое количество мелких выделений размером 10–50 нм (рис. 5д). Энергодисперсионные спектры (ЭДС) (рис. 6) показывают, что частицы содержат гораздо больше кислорода, но меньше бора, чем окружающая матрица. Это позволяет предположить, что они могут принадлежать MgO , что соответствует результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Известно, что термическая обработка при высоких температурах может резко изменить плотность дислокаций за счет возврата и рекристаллизации в металлических материалах. Напротив, в керамике гораздо меньше известно о тепловом влиянии на дислокации, образовавшиеся в процессе пластической деформации при комнатной температуре.

Как сообщается в работе [17], термообработка при температуре 800°C в течение 1 ч одножильного *ex-situ* композита приводит к снижению плотности дислокаций. В работе [7] показано, что дислокационные сетки образуются в процессе спекания под высоким давлением 5 ГПа при температуре 900°C , но отсутствуют в образцах, термообработанных при 1100°C .

В настоящей работе мы наблюдали высокую термическую стабильность дислокаций (рис. 7), введенных при комнатной температуре в керамику. Черно/белый контраст на электронномикроскопических изображениях указывает на значительные искажения, связанные с высокой плотностью дислокаций. Деформированная область при большем увеличении показана в верхней части рис. 7в, г. Отдельные дислокации почти не различимы. Причем, в мелких зернах не наблюдается заметной деформации кристаллической решетки, в то время как крупные зерна демонстрируют сильный деформационный контраст. Таким образом, температура и длительность отжига (900°C , 1 ч), по-види-

мому, оказались недостаточными для аннигиляции дислокаций. В работе [18] авторы соотнесли термическую стабильность дислокаций с сопутствующими изменениями механических свойств и показали, что увеличение плотности дислокаций, наблюдаемое после термической обработки, влияет на вязкость разрушения, что значительно увеличивает устойчивость к повреждениям.

В отличие от металлов, в керамике движение дислокаций, в основном, затруднено даже при значительных напряжениях [19]. Различие коэф-

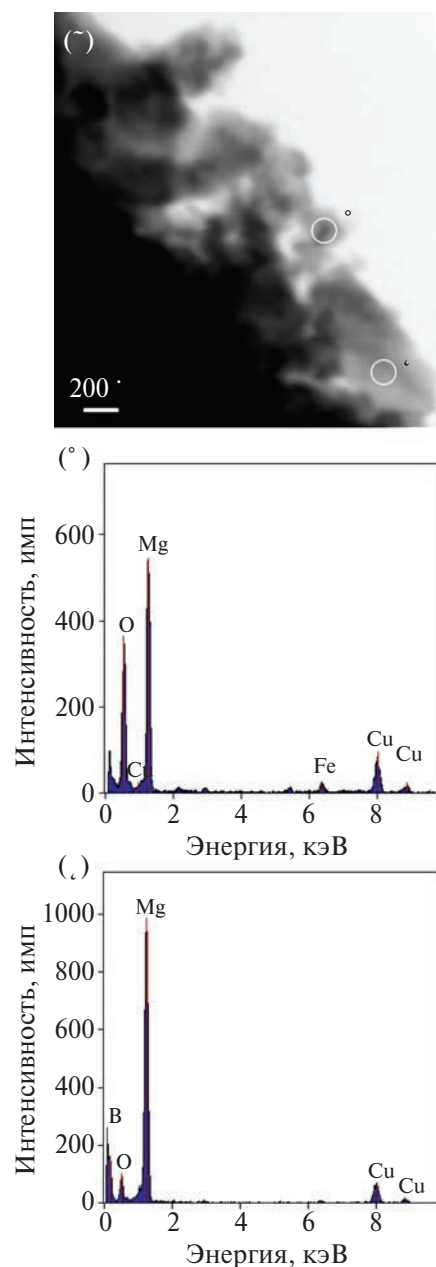


Рис. 6. Структура керамики MgB_2 (а) и ЭДС-спектры, полученные от частицы (б) и от матрицы (в).

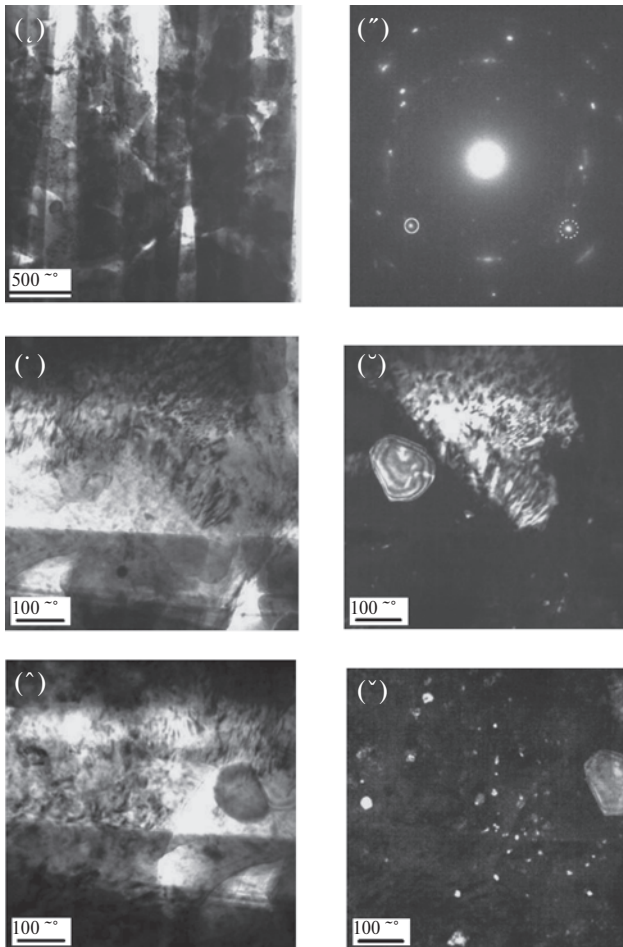


Рис. 7. ТЕМ-изображение структуры сердцевины ленты $\text{MgB}_2/\text{Nb,Cu}$ после отжига: а – светлопольное изображение при меньшем увеличении; б – электронограмма; в – светлопольное изображение при большем увеличении; г – темнопольное изображение в рефлексе $\text{MgB}_{2(101)}/\text{MgO}_{(200)}$ (обведен сплошной линией); д – светлопольное изображение соседнего участка; е – темнопольное изображение в рефлексе $\text{MgB}_{2(101)}/\text{MgO}_{(200)}$ (обведен пунктирной линией).

фициентов теплового расширения материалов оболочки и порошковой сердцевины приводит к термическим напряжениям. В условиях затрудненной аннигиляции дислокаций эти напряжения могут привести к растрескиванию. На рис. 8 и на светлопольном, и на темнопольном изображениях видна тонкая трещина (указана стрелками), проходящая через область с высокой плотностью дислокаций. Подобные трещины не наблюдались в не термообработанных образцах. В работе [20] трещины не были зафиксированы ни после деформации, ни после термообработки при 700°C . По-видимому, в процессе термообработки при 900°C сформировалась более плотная керамика с более высоким уровнем внутренних напряжений, скомпенсированных в объеме образца.

Известно, что для производства сверхпроводящих композитов на основе MgB_2 размер зерна (плотность границ зерен) имеет решающее значение, так как границы зерен служат центрами пиннинга [7]. Дефекты решетки, такие как дислокации, также могут являться эффективными центрами пиннинга потока [21]. На темнопольном изображении (рис. 7е) в рефлексах, принадлежащих MgB_2 и MgO (обведены пунктирной линией на рис. 7б), наблюдаются сравнительно крупное зерно фазы MgB_2 и мелкие частицы MgO . Частиц MgO значительно больше, чем в неотожженном композите, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Размер частиц составляет 10 нм и меньше, что означает, что они также могут выступать в качестве центров пиннинга [22].

Измерение ВТХ провода диаметром 1 мм показало, что сверхпроводящий переход в не

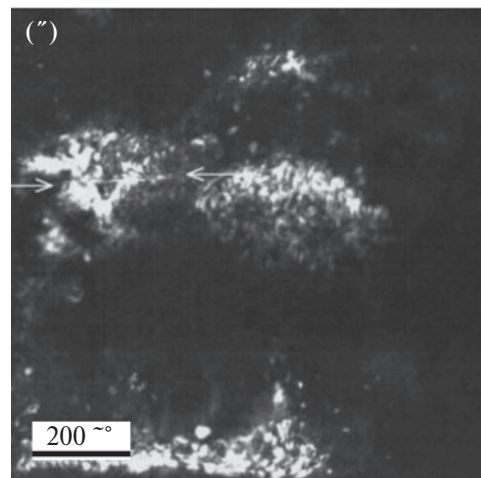
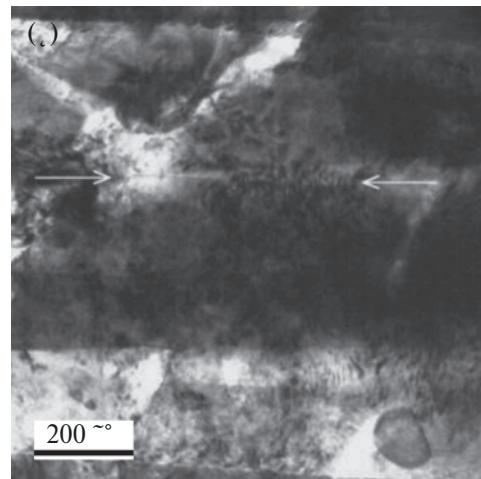


Рис. 8. ТЕМ-изображение структуры сердцевины ленты $\text{MgB}_2/\text{Nb,Cu}$ после отжига: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $\text{MgB}_{2(101)}$.

отожженном проводе происходит в интервале температур 17–26 К (рис. 9). Такая ширина сверхпроводящего перехода позволяет сделать вывод о наличии большого количества примесных фаз, которые могли сформироваться в процессе подготовки прекурсоров и изготовления провода.

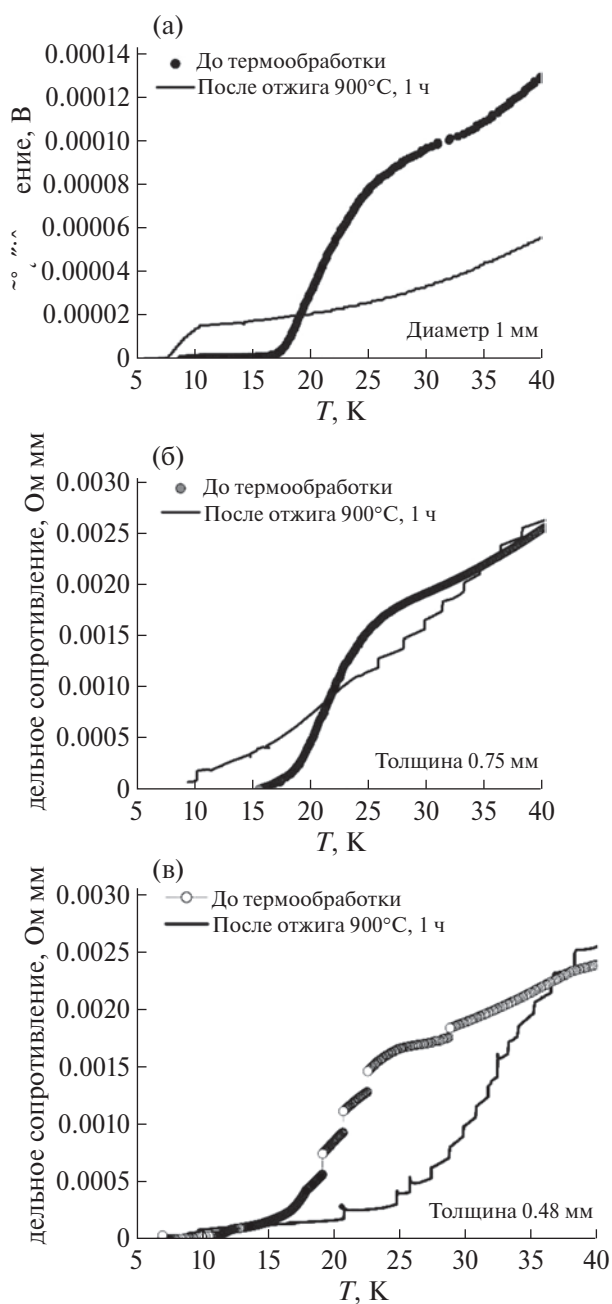


Рис. 9. Вольт-температурная характеристика провода диаметром 1 мм (а). Температурная зависимость удельного сопротивления лент толщиной 0.75 мм (б) и лент толщиной 0.48 мм (в).

ВТХ образца после термообработки также представлены на рис. 9а. Видно, что T_k снизилась и соответствует значению T_k ниобия (9.2 К), который является оболочкой/диффузионным барьером данного проводника.

Лента толщиной 0.75 мм (получена из исходного провода диаметром 1 мм) показала аналогичную круглому проводу аномалию. До термообработки $T_k=20.9$ К, $\Delta T=6.6$ К. А после термообработки перехода в сверхпроводящее состояние нет (рис. 9б).

В ленте толщиной 0.48 мм до термообработки T_k составила 19.1 К, $\Delta T=8.2$ К (рис. 9в), а после проведения термообработки T_k значительно повысилась до 28.7 К, $\Delta T=13.4$ К.

Полученный результат свидетельствует о недостаточно хорошей структуре сердцевинки провода MgB_2 , скорее всего, это связано с низкой плотностью сердцевинки.

Авторы статьи [20] для получения *ex-situ* композита $MgB_2/Nb, Cu$ с высоким критическим током 427 А (0 Тл, 4.2 К; $j_c \geq 10^5$ А/см²) использовали полидисперсный порошок. Композит $MgB_2/Nb, Cu$, структура которого исследована в настоящей работе, изготовлен *ex-situ* с сердцевинкой из коммерческого монодисперсного порошка MgB_2 , состоящего из частиц микронного размера.

Преимущество использования полидисперсного порошка для уплотнения сердцевинки MgB_2 в композите можно объяснить следующим образом. Увеличение интервала размеров частиц порошка приводит к увеличению плотности за счет более эффективного заполнения объема. В работе [23] гранулирование было использовано как удобный метод приготовления искусственно агломерированных порошков для изучения процесса спекания в неоднородно-упакованных порошковых компактах. Межагломератные поры агломератного «каркаса формовки» [23] были частично или полностью заполнены индивидуальными частицами с образованием внутри этих пор локальных областей с низкой плотностью компакта. Причем, малый размер частиц в этих низкоплотных областях обеспечивал их высокую способность к спеканию. В работе [24] включение более крупных частиц в мелкозернистую порошковую основу способствовало более высокой плотности и меньшей общей пористости. Комбинация частиц двух различных размеров позволила мелкодисперсному порошку заполнить пустоты между более крупными частицами.

ВЫВОДЫ

Показано, что изготовление композита $\text{MgB}_2/\text{Nb,Cu}$ (методом *ex-situ* из коммерческого порошка MgB_2 микронного размера) путем волочения композиционной заготовки приводит к недостаточному уплотнению материала сердцевины и, соответственно, к слабому переходу в сверхпроводящее состояние.

После уплотнения сердцевины в результате деформации осадкой круглого провода до ленты толщиной 0.48 мм T_c составила 19.1 К, $\Delta T=8.2$ К. Последующая термообработка повысила T_c до 28.7 К, $\Delta T=13.4$ К.

В сердцевине ленты наблюдали высокую плотность дислокаций. Отжиг при 900°C, 1 ч не привел к снижению плотности дислокаций и к заметному росту зерна MgB_2 . Кроме того наблюдали частицы MgO размером менее 10 нм. Все эти структурные дефекты (дислокации, границы зерен, наночастицы MgO) могут выступать в качестве центров пиннинга. Полученная микроструктура MgB_2 является благоприятной для достижения высокой токонесущей способности, но только при условии высокой плотности сердцевины с хорошей межзеренной связью между частицами диборида магния.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема «Давление», Г.р. № АААА-А18-118020190104-3). Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования проведены в отделах электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа ЦКП ИФМ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность Т.Б. Чариковой и К.В. Туруткину за помощь в проведении эксперимента.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В. Сверхпроводники на основе MgB_2 : структура и свойства // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1271–1295.
2. Yamamoto K., Osamura K., Balamurugan S., Nakamura T., Hoshino T., Muta I. Mechanical and superconducting properties of PIT-processed MgB_2 wire after heat treatment // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. P. 1052–1058.
3. Collings E.W., Sumption M.D., Bhatia M., Susner M.A., Bohnenstiehl S.D. Prospects for improving the intrinsic and extrinsic properties of magnesium diboride superconducting strands // Supercond. Sci. Technol. 2008. V. 21. P. 103001.
4. Lei Z.Y., Yao C., Guo W.W., Wang D.L., Ma Y.W. Progress on the Fabrication of Superconducting Wires and Tapes via Hot Isostatic Pressing // Materials. 2023. V. 16. P. 1786.
5. Gajda D., Morawski A., Zaleski A.J., Häßler W., Nenkov K., Rindfleisch M.A., Żuchowska E., Gajda G., Czujko T., Cetner T., Hossain M.S.A. The critical parameters in in-situ MgB_2 wires and tapes with *ex-situ* MgB_2 barrier after hot isostatic pressure, cold drawing, cold rolling and doping // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 173908.
6. Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T., Civale L., Hammon D.L., Peterson D.E., Mueller F.M., Nesterenko V.F., Gu Y. Defect structures in MgB_2 wires introduced by hot isostatic pressing // Superconductor Sci. Technol. 2003. V. 16. № 7. P. 799–803.
7. Gao Z.L., Santra S., Amirhanlou S., Eardley E., Wort C., Grovenor C.R.M., Speller S.C. Microstructures and superconducting properties of MgB_2 bulk samples processed by ultra-high pressure-assisted sintering // J. European Ceramic Soc. 2022. V. 42. № 16. P. 7481–7490.
8. Park J.W., Ahn J.H. Superconducting properties of spark plasma sintered MgB_2 // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 28. P. 181–184.
9. Bohnenstiehl S.D., Susner M.A., Dregia S.A., Sumption M.D., Donovan J., Collin E.W. Experimental determination of the peritectic transition temperature of MgB_2 in the Mg–B phase diagram // Thermochim. Acta. 2014. V. 576. P. 27–35.
10. МЭК (IEC) 61788-10 – Critical Temperature of Composite Superconductors by a Resistance Method.
11. Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акшенцев Ю.Н., Дегтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB_2 // ФММ. 2014. Т. 115. № 2. С. 186–197.
12. Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах // ФТТ. 2015. Т. 57. № 5. С. 859–865.
13. Олейник Г.С. Структурные механизмы пластической деформации керамических материалов // Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер.: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов. 2014. № 20. С. 3–30.
14. Mikheenko P. Dislocations as Origin of High Critical Current Density in Bulk MgB_2 // 2019 IEEE 9th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Odessa, Ukraine, 2019. P. 1–4.

15. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В. Вторичные фазы в сверхпроводящей керамике // ФММ. 2023. Т. 124. № 7. С. 644–652.
16. Kovač P., Melišek T., Koperka L., Hušek I., Polak M., Kulich M. Progress in electrical and mechanical properties of rectangular MgB₂ wires // Supercond. Sci. Technol. 2009. V. 22. P. 075026.
17. Sobrero C.E., Malachevsky M.T., Serquis A. Core Microstructure and Strain State Analysis in MgB₂ Wires with Different Metal Sheaths // Advanc. Cond. Matter Physics. 2015. V. 2015. Article ID 297363. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/297363>.
18. Salem N., Ding K., Rödel J., Fang X.F. Thermally enhanced dislocation density improves both hardness and fracture toughness in single-crystal SrTiO₃ // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. P. 1344–1355.
19. Porz L. 60 years of dislocations in ceramics: A conceptual framework for dislocation mechanics in ceramics // International Journal of Ceramic Engineering & Science. 2002. V. 4. № 4. P. 214–239.
20. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П. Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита MgB₂/Nb,Cu с высоким критическим током // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.
21. Li S., White T., Laursen K., Tan T.T., Sun C.Q., Dong Z.L., Li Y., Zhu S.H., Horvat J., Dou S.X. Intense vortex pinning enhanced by semicrystalline defect traps in self-aligned nanostructured MgB₂ // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 2. P. 314–316.
22. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Сударева С.В. Тонкая структура массивного сверхпроводника MgB₂ после деформации и термической обработки // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 364–371.
23. Галахов А.В. Неоднородность упаковки в порошковых компактах и прочность получаемой из них керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1997. № 5. С. 14–19.
24. Marczyk J., Hebda M. Effect of the Particle Size Distribution of Irregular Al Powder on Properties of Parts for Electronics Fabricated by Binder Jetting // Electronics. 2023. V. 12. P. 2733.

STRUCTURAL DEFECTS OF SUPERCONDUCTING CORE OF THE SINGLE FIBER MgB₂/Nb,Cu COMPOSITE

E. I. Kuznetsova^{1,*}, T. P. Krinitsina¹, Yu. V. Blinova¹, M. V. Degtyarev¹, P. V. Konovalov²,
K. K. Dikhtiyevskaya², I. M. Abdyukhanov², and A. S. Tsapleva²

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

²AO VNIIINM, Moscow, 123098 Russia

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

The microstructure of the MgB₂ core of the single fiber composite consisting of MgB₂, the Nb barrier, and the Cu shell (MgB₂/Nb,Cu), which is synthesized by the powder-in-tube method with an ex situ option and by subsequent annealing, has been studied. It is shown that a dislocation microstructure that exhibits high thermal stability is formed in the MgB₂ core during cold deformation, in addition to powder compaction. A high dislocation density is observed inside MgB₂ grains. Dislocations form walls with small misorientation angles between subgrains. Annealing at a temperature of 900°C for 1 h leads to a higher density of MgB₂ ceramics, and the intergranular contact area increases. Moreover, MgO inclusions with a size of 10 nm or less are formed. Thus, various kinds of structural defects are formed, which can be considered as probable pinning centers for the magnetic flux.

Keywords: magnesium diboride, secondary phases, sintering, structural defects

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СДВИГОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАРТЕНСИТНЫХ И МАРТЕНСИТНО-ФЕРРИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ

© 2024 г. М. Л. Лобанов^{a,*}, А. А. Гусев^b, Л. А. Лобанова^{a,c}, В. Ю. Ярков^{a,d}

^aУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bООО «Исследовательский центр ТМК», Большой б-р, 5, Москва, 121205 Россия

^cООО «Исследовательский центр ТМК», ул. Р. Люксембург, 49, Екатеринбург, 620026 Россия

^dАО «Институт реакторных материалов», Заречный, п/о 29, 624250 Россия

*e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

Методом ориентационной микроскопии (EBSD) после закалки исследована микроструктура нержавеющей сталей мартенситного и мартенситно-ферритного классов. Стали содержали 15 мас.% Cr, Ni и Nb и отличались дополнительным легированием Cu или Mo. С использованием спектров отклонений межфазных α/γ -границ от ориентационных соотношений (ОС), а также процедуры восстановления исходного аустенитного зерна по ОС, установлено, что мартенситное превращение, протекающее в обеих сталях, реализуется с выполнением ОС, наиболее близких к ОС Курдюмова–Закса или ОС: $(112)\gamma\|(113)\alpha$; $[11\bar{1}]\gamma\|[\bar{1}\bar{1}0]\alpha$. Показано, что зерна δ -феррита, присутствующие в стали мартенситно-ферритного класса до и после закалки, находятся с аустенитом в тех же ОС, что, по-видимому, является следствием зарождения мартенситных кристаллов на межфазной границе δ -феррит/аустенит. Также показано, что с помощью ориентационной микроскопии можно с достаточно высокой точностью оценивать зеренную аустенитную структуру нержавеющей сталей при высоких температурах, по структуре, формирующейся в результате сдвигового превращения.

Ключевые слова: мартенситное превращение, нержавеющая сталь, феррит, ориентационная микроскопия, ориентационные соотношения, исходное зерно аустенита

DOI: 10.31857/S0015323024080115 EDN: JWHSX

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие происходит активная разработка проектов по бережному природопользованию, в частности утилизации CO₂ в поглощающие скважины. Перспективным материалом в этом направлении выступают нержавеющие стали мартенситного и мартенситно-ферритного классов, содержащие 15–17 мас.% Cr [1].

Мартенситные коррозионностойкие стали обычно содержат: 12–17 мас.% Cr; до 4 мас.% Ni и 0.05–1.0 мас.% C. Для улучшения специальных свойств добавляют такие легирующие элементы, как Mo, V, Nb, Al и Cu. Термическая обработка таких сталей заключается в проведении закалки для получения мартенситной структуры с последующим высоким отпускком, направленным на снижение внутренних напряжений и упрочнение вторыми фазами [2–4]. Данные стали закаливают на воздухе от 950–1050°C, при этом их микроструктура при нагреве под закалку состоит либо полностью из аустенита, либо содержит

более 10% δ -феррита. Интервал между температурами начала и конца сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения обычно находится выше 20°C.

Сдвиговое фазовое превращение аустенита оказывает влияние на формирование конечной микроструктуры металла, которая в свою очередь определяет получаемый комплекс прочностных и пластических свойств стали [5, 6]. Сдвиговое превращение в сталях всегда происходит в соответствии с ориентационными соотношениями (ОС) между исходной и конечной фазами [7–13]. Как правило, при этом выполняются ОС Курдюмова–Закса (К–З): $(111)\gamma\|(011)\alpha$, $[\bar{1}30]\gamma\|[\bar{1}31]\alpha$; Нишиямы–Вассермана (Н–В): $(111)\gamma\|(011)\alpha$, $[\bar{2}33]\gamma\|[\bar{0}31]\alpha$; Гренингера–Трояно (Г–Т): $(111)\gamma\|(011)\alpha$, $[\bar{3}2, 3, 17]\gamma\|[\bar{3}, \bar{3}7, 17]\alpha$ и др. Важно отметить, что перечисленные ОС при экспериментальной проверке их выполнения не являются точными в любых сталях, т.е. имеют угловые отклонения по плоскостям и направлениям от 3° до 6°. Более точны ОС, предложенные в работах

[12, 13], поскольку позволяют учесть тетрагональность решетки мартенсита и рассчитать релаксационный поворот кристаллитов мартенсита для получения инвариантной плоскости [14]. Также сравнительно недавно в работе [11] было показано, что основные ОС для сталей могут быть получены как следствие выполнения более общих ОС: $(112)\gamma \parallel (113)\alpha$, $[1\bar{1}3]\gamma \parallel [1\bar{3}0]\alpha$. Выполнение определенных ОС интересно тем, что оно отражает механизм трансформации кристаллических решеток в ходе превращения, а также указывает на особенности механизмов превращения в различных условиях [15].

Получение требуемых прочностных и вязкопластических свойств стали после термической обработки зависит от характеристик исходного зерна аустенита, которое формируется при нагреве под закалку. Размер и форма зерен аустенита определяет морфологию и дисперсность продуктов фазового $\gamma \rightarrow \alpha'(\alpha)$ -превращения [16].

После термической обработки «кристаллографическая структура» металла состоит из продуктов фазового $\gamma \rightarrow \alpha'(\alpha)$ -превращения, которые формируют действительное зерно, наблюдаемое при микроструктурном анализе. По продуктам распада аустенита при помощи ориентационной микроскопии, основанной на дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD – electron backscatter diffraction) возможно восстановить информацию о характеристиках исходного аустенитного зерна. Метод EBSD дает достаточно точные данные о размерах, границах и кристаллографической ориентации зерен, а также о текстуре и фазовом составе материала [17–18].

Возможность восстановления обусловлена кооперативной перестройкой конфигурации атомов при сдвиговых превращениях, где связь между исходной структурой и продуктами превращения прослеживается через ОС. Выполнение ОС приводит к появлению в новой структуре специальных строго определенных разориентаций, по наличию и количеству которых может быть проведено восстановление ориентации зерен родительской фазы [12, 19].

Восстановление исходного аустенитного зерна осуществляется с использованием оценки разориентации соседних реек мартенсита. Разработаны методики, рассчитывающие возможные ориентировки аустенитных зерен по зафиксированным границам в мартенситной структуре. Большинство методов получения исходного зерна аустенита основываются на постепенном «восстановлении» аустенитных зерен через оценку угла разориентации между прилегающими струк-

турными составляющими. Точность методов ограничивается количеством анализируемых элементов (пикселей) и временем вычислений [20].

Данная работа посвящена установлению кристаллографических особенностей сдвигового превращения в мартенситных и мартенситно-ферритных нержавеющей сталях с использованием методов ориентационной микроскопии, в том числе для построения методики восстановления аустенитного зерна в подобных материалах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования были выбраны две нержавеющей стали с 15 мас. % Cr и 5 мас. % Ni, условно обозначенные в работе сталь № 1 и № 2. Исследуемые стали были дополнительно легированы карбидообразующими элементами, которые обеспечивают их дисперсионное упрочнение при отпуске. Сталь № 1, кроме основных легирующих элементов, содержит Nb и 3 мас. % Cu. Легирование медью осуществляли с целью обеспечения дисперсионного упрочнения по аналогии со сталями, применяемыми в аэрокосмической отрасли и других областях [21–22]. Сталь № 2 содержит в химическом составе V и Nb, а также сравнительно высокое количество Mo—2 мас. % для улучшения комплекса механических свойств, повышения стойкости к локальной коррозии и препятствия росту аустенитного зерна при нагреве [21, 23–28].

Исследования сталей проводили в состоянии после закалки с охлаждением на спокойном воздухе. Исследование микроструктуры проведено на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT.

Содержание δ -феррита определяли металлографическим методом на продольных шлифах, выбирая место с наибольшим содержанием δ -фазы. Травление шлифов проводили в реактиве Марбле. Для расчета доли δ -феррита использовали данные по размерам (максимальным диаметрам) областей (зерен) δ -феррита.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры проводили на растровом микроскопе Tescan Mira3 с приставкой EBSD HKL Inca и системой анализа Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследуемые области имели размеры $\sim 1000 \times 1000$ мкм. Шаг сканирования 0.05 мкм. Погрешность определения ориентации кристаллической решетки – не более 1° (в среднем 0.6°). Высокая точность идентификации ориентаций, и, соответственно, локальных разориентаций при проведении EBSD-анализа (выше 90% распознава-

ния для всех исследуемых областей) позволили использовать программное обеспечение Oxford Instruments для определения параметров микроструктуры образцов.

Для восстановления исходного аустенитного зерна использовали программное обеспечение Aztec Crystals. Восстановление проводили с использованием ОС К–3, Н–В, Г–Т, а также ОС из работы Крапошина [11] – ОСК, с учетом выполнения ОС с двумя соседними зернами (правило отбора). Предложенные в работах [12–14] ОС содержат дробные числа, либо угловые величины. К сожалению, программное обеспечение, применяемое в исследовании, не позволяет вводить подобные значения. По этой причине в данной работе указанные ОС не применяли.

Для того чтобы двойное ОС могло выполняться на большинстве обычных границ, соот-

ношение на одной стороне границы зерна могло отклоняться до 10° от точного ОС.

Методом ориентационной микроскопии определяли средний размер кристаллита ($D_{\text{ср}}$) – диаметр окружности, эквивалентной средней площади кристаллитов, максимальный размер кристаллита (D_{max}), количество проанализированных зерен (N). В качестве кристаллита принимали объект, ограниченный со всех сторон границами с углами разориентации не менее 8° [29]; анализ проводили по всем кристаллитам, за исключением кристаллитов с размером меньше 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно результатам металлографического исследования, микроструктура стали № 1 представляет собой пакетный мартенсит (рис. 1а). Микроструктура стали № 2 представлена мар-

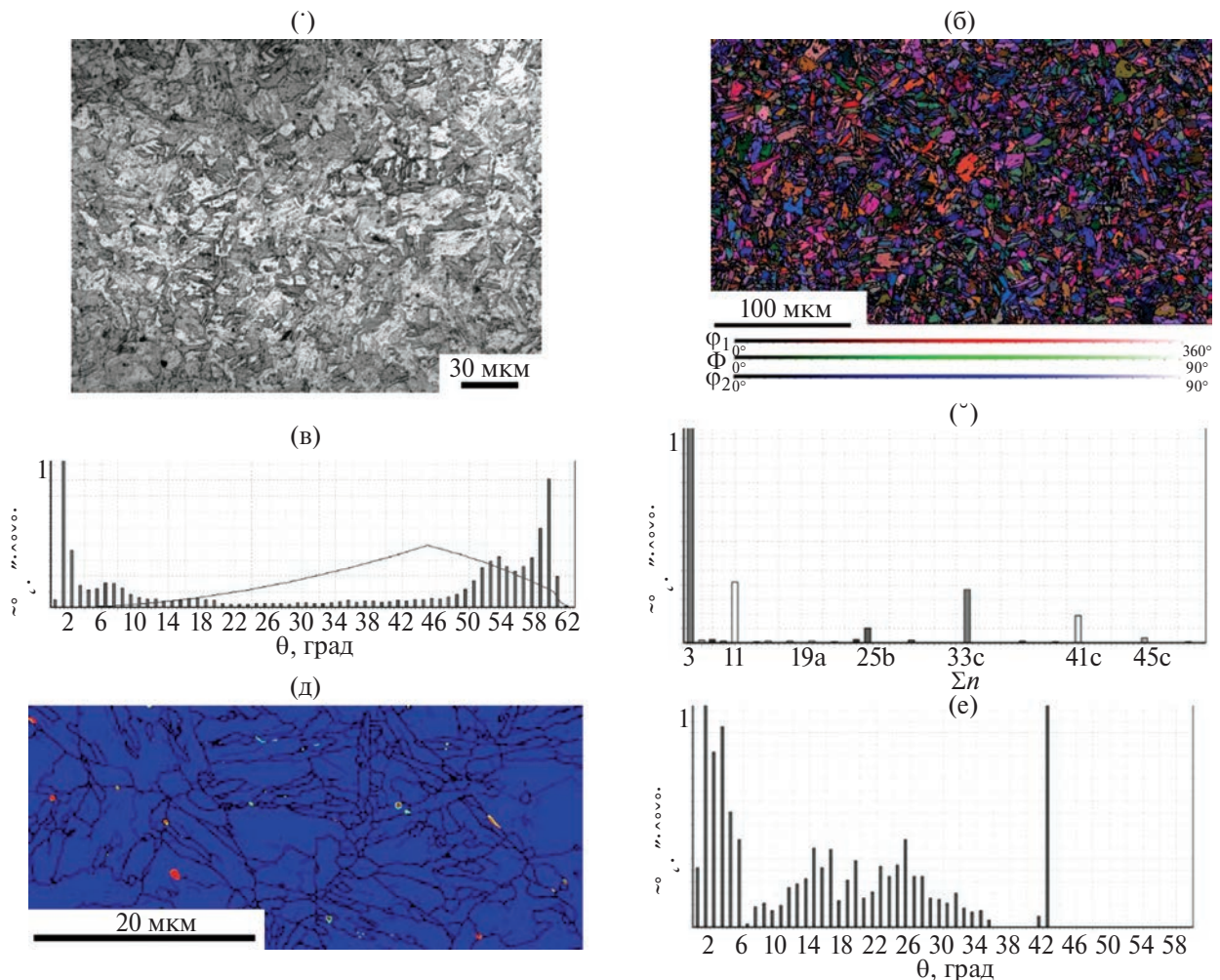


Рис. 1. Микроструктура стали № 1: а – оптическая микроскопия; б – ориентационная микроскопия в углах Эйлера; в – гистограмма распределения границ по углам разориентации; г – спектр РСУ-границ; д – фазовая карта (синий цвет – α' (α)-фаза, красный – γ -фаза, желтым выделены межфазные границы с отклонением от К–3 больше 10°); е – спектр отклонений от ориентационных соотношений.

тенситом и 20% δ-феррита (рис. 2а). Значительное количество образовавшегося δ-феррита связано с легированием стали Мо – сильным ферритообразующим элементом.

Средний размер (D_{cp}) кристаллитов, выявленный с помощью ориентационной микроскопии (рис. 1б, рис. 2б) составил 2.7 ± 0.7 мкм для стали № 1 и 2.0 ± 0.6 мкм для стали № 2.

Наибольшее количество высокоугловых границ находится в углах разориентации от 47° до 60° (рис. 1в, рис. 2в).

На основании данных спектра специальных границ (рис. 1г, рис. 2г) установлено, что в спектре преимущественно зафиксированы специальные границы модели решетки совпадающих узлов (PCY-границы): $\Sigma 3$, $\Sigma 11$, $\Sigma 25b$, $\Sigma 33c$, $\Sigma 41c$. В работах [29, 30] показано, что появление дан-

ного спектра является результатом сдвигового фазового превращения. Преобладание таких границ допускает возможность методами ориентационной микроскопии восстановить исходное аустенитное зерно на основе кристаллографических особенностей микроструктуры. В спектре PCY-границ, дополнительно к выше перечисленным, наблюдаются слабые пики специальных границ $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$, $\Sigma 13b$, $\Sigma 19a$, $\Sigma 29b$, $\Sigma 37c$, $\Sigma 41c$, $\Sigma 45c$ и др. Согласно анализу, проведенному в работе [29], возникновение большей части из них связано с реализацией релаксационных процессов (полигонизации и первичной рекристаллизации) в ОЦК-решетке.

По результатам ориентационного межфазного анализа (рис. 1д, рис. 2д) определено, что доля γ -фазы в микроструктуре стали № 2 состав-

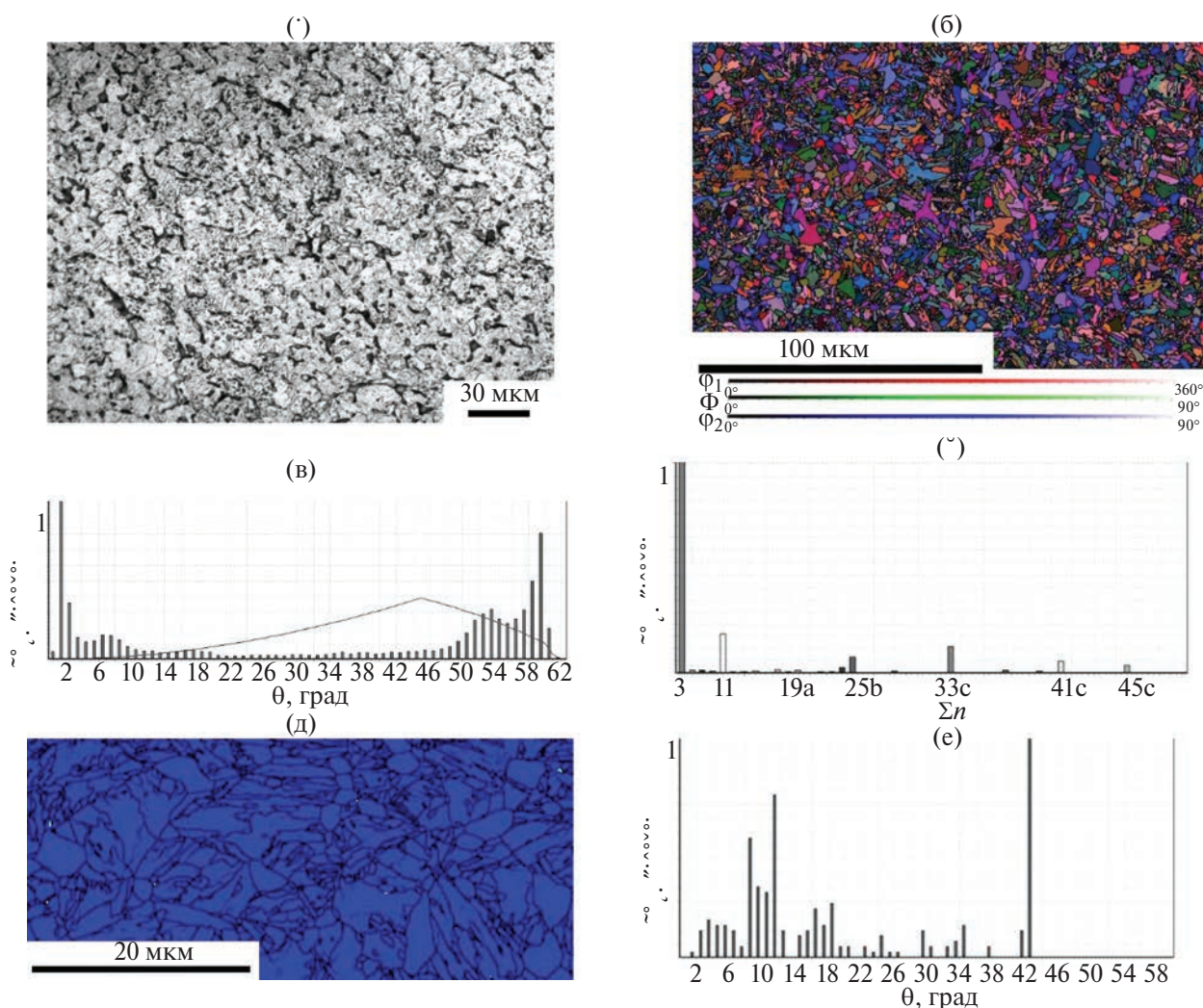


Рис. 2. Микроструктура стали № 2: а – оптическая микроскопия; б – ориентационная микроскопия в углах Эйлера; в – гистограмма распределения границ по углам разориентации; г – спектр PCY-границ; д – фазовая карта (синий цвет – α' (α)-фаза, красный – γ -фаза, желтым выделены межфазные границы с отклонением от К–З больше 10°); е – спектр отклонений от ориентационных соотношений.

ляет 0.06%, что значительно меньше, чем в стали № 1, в которой доля γ -фазы равна 0.73%.

Анализ полученных спектров отклонений межфазных α' - γ -границ от ОС показал, что часть γ -фазы находится с мартенситом в ОС близких к ОС К-3 (максимум около 4.5° – 5.5°). Другая часть γ -фазы связана с мартенситом ОС, отличными от ОС К-3, поскольку угловые отклонения межфазных α' - γ -границ превышают 10° . При этом в спектре присутствует максимальное значение интенсивности на 42.5° (рис. 1е, рис. 2е).

Максимальное значение интенсивности на 42.5° соответствует ситуации, когда ориентации соседствующих зерен двух фаз практически совпадают. Данная ситуация не может возникать при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении, реализующемся при выполнении любых ОС (К-3, Н-В, Г-Т). Появление подобной ситуации возникает в связи с ошибочной идентификацией фаз при ОР-EBSD, связанной с неточностями, возникающими при использовании преобразования Хафа [31, 32].

Результаты восстановления зерен аустенита по мартенситной и мартенситно-ферритной микроструктурам с использованием ОС К-3, Н-В, Г-Т и ОСК приведены соответственно на рис. 3 и рис. 4. Данные по размерам восстановленных аустенитных зерен указаны в табл. 1.

При восстановлении исходной аустенитной структуры на основе кристаллографических особенностей разориентации кристаллитов было показано, что для различных ОС получены близкие значения среднего и максимального размера зерна (D_{cp} , D_{max}) (табл. 1, рис. 3 и рис. 4).

Наиболее точный результат восстановления был достигнут при использовании ОС К-3 и ОСК, поскольку объемная доля невосстановленного аустенита ($V\alpha_n$) для этих ОС была наименьшей.

Отмечено, что кристаллографические ориентации зерен δ -феррита в микроструктуре стали № 2 и восстановленных аустенитных зерен удовлетворяют ОС К-3, Н-В, Г-Т, ОСК, что может быть следствием зарождения мартенситных кристаллов на межфазной границе δ -феррит/аустенит. При этом в мартенситно-ферритной стали доля невосстановленных зерен аустенита составляет от 4.5 до 10%, что больше по сравнению с мартенситной сталью – от 1 до 3.9%. Следовательно, характеристики кристаллитов γ -фазы для стали № 2 рассчитаны с меньшей точностью.

Таким образом, возможно применять методики ориентационной микроскопии для восстановления зерен аустенита в нержавеющей стали на основе кристаллографических особенностей мартенситной и мартенситно-ферритной микроструктуры с использованием любых ОС (К-3, Н-В, Г-Т, ОСК). Сдвиговое $\gamma \rightarrow \alpha'$ (α)-превращение реализуется в опытных сталях с выполнением ОС, наиболее близких к ОС К-3 и ОСК.

Достаточно высокая близость параметров восстановления зерен аустенита с использованием различных ОС: К-3, Г-Т и ОСК (исключение ОС Н-В), имеющих экспериментально установленные угловые отклонения от точных по плоскостям и направлениям от 3° до 6° , а также результаты работы [15] позволяют

Таблица 1. Результаты восстановления зерен аустенита по различным ОС

Структура	ОС	* $V\alpha_n$, %	Характеристики зерен		
			D_{cp} , мкм	D_{max} , мкм	**N
<i>Сталь № 1</i>					
α'	–	–	2.7±0.7	19.0	10 886
	К-3	1.1	4.3±0.9	34.9	3648
	Н-В	3.9	3.2±0.8	20.7	7300
	Г-Т	2.8	5.1±0.9	35.1	2706
	ОСК	1	4.6±0.9	34.9	3251
<i>Сталь № 2</i>					
$\alpha' + \delta$	–	–	2.0±0.6	14.2	21 876
	К-3	4.5	3.2±0.8	18.9	7414
	Н-В	10.2	1.6±0.8	20.4	1840
	Г-Т	10	3.2±0.8	19.8	6836
	ОСК	4.4	3.3±0.8	19.6	6741

*доля невосстановленного аустенита; ** количество зерен, по которым проведен анализ.

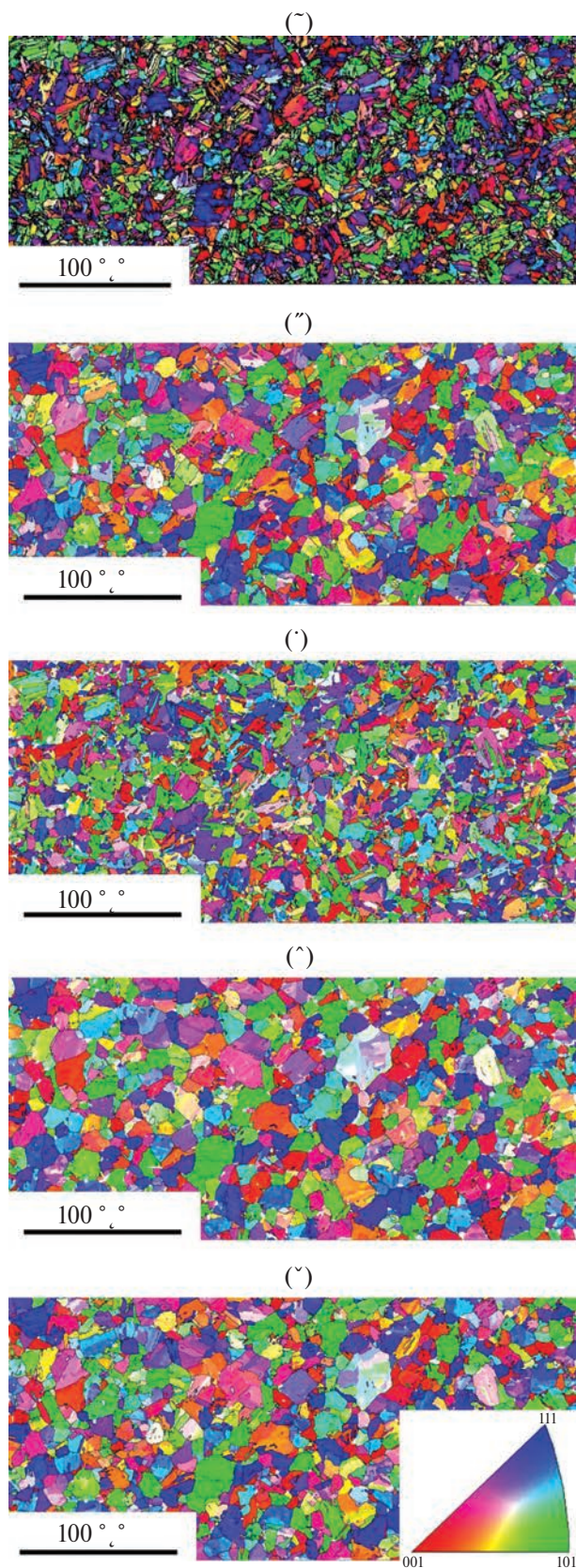


Рис. 3. Ориентационные карты (EBSD) исходной и «восстановленной» микроструктуры стали № 1 по ОС: а – исходная микроструктура; б – К–3; в – Н–В; г – Г–Т; д – ОСК.

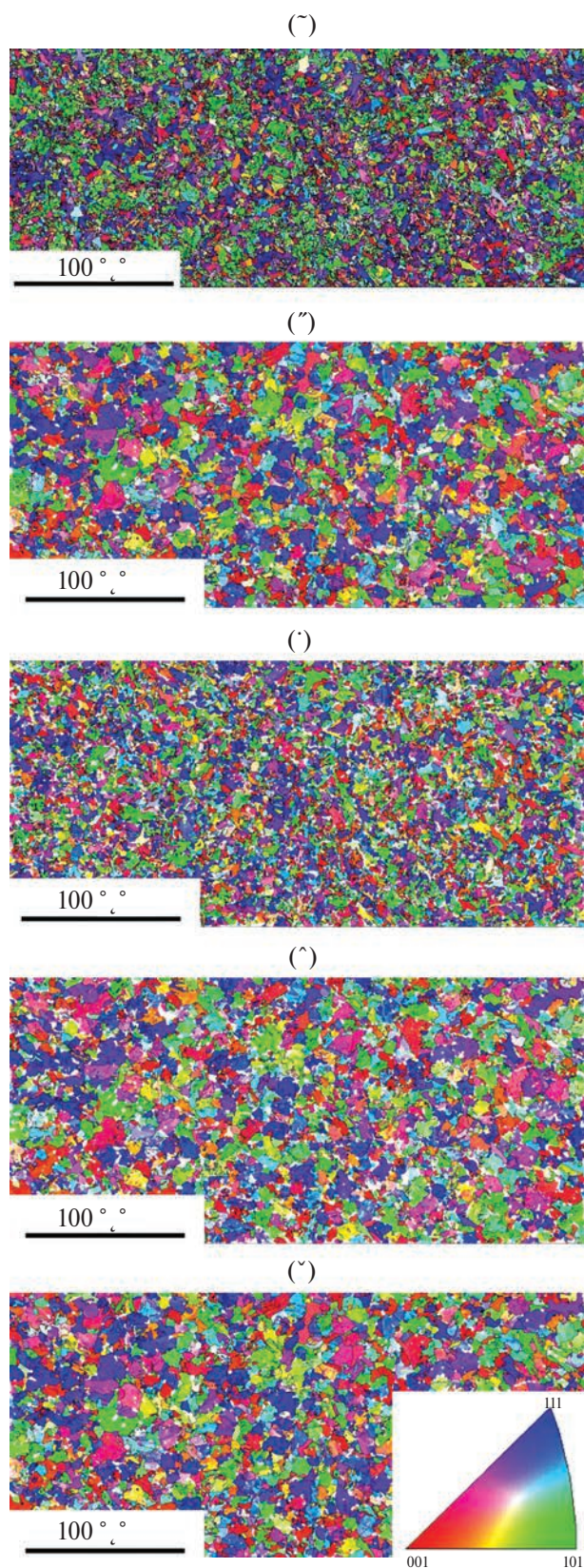


Рис. 4. Ориентационные карты (EBSD) исходной и «восстановленной» микроструктуры стали № 2 по ОС: а – исходная микроструктура; б – К–3; в – Н–В; г – Г–Т; д – ОСК.

предполагать, что все известные ОС для сталей не являются строгими закономерностями. ОС, как некие следы, отражают кристаллогеометрические особенности превращений только для определенной среды (химический состав области превращения, конкретные расхождения в периодах решеток фаз и угловые расхождения между определенными кристаллографическими направлениями и плоскостями), при этом для удобства выраженные в виде максимально простых индексах Миллера.

ВЫВОДЫ

Установлено, что мартенситное превращение в исследуемых сталях происходит в соответствии с ориентационными соотношениями, наиболее близкими к ОС $K-3(111)\gamma \parallel (011)\alpha$, $[130]\gamma \parallel [1\bar{3}1]\alpha$ и ОСК $(112)\gamma \parallel (113)\alpha$; $[11\bar{3}]\gamma \parallel [1\bar{3}0]\alpha$.

Показано, что в мартенситно-ферритной микроструктуре зерна δ -феррита также находятся с аустенитом в тех же ОС. Данный факт, вероятно, является следствием зарождения мартенситных кристаллов на межфазных границах δ -феррит/аустенит.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00615, <https://rscf.ru/project/23-29-00615/>, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Свердловская обл.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kimura M., Tamari T., Shimamoto K.* High Cr Stainless Steel OCTG with High Strength and Superior Corrosion Resistance // JFE GIHO. 2005. № 9. P. 7–12.
2. *Odnobokova M.V., Kipelova A.Yu., Belyakov A.N., Kaibyshev R.O.* Mechanical behavior and brittle-viscous transition in highchromium martensitic steel // Phys. Met. Metal. 2016. V. 117 (4). P. 390–398.
3. *Hu X., Song Y., Yan D., Rong L.* Aging characteristics and properties of Fe–16Cr–2.5Mo–1.0Cu damping alloy // Mater. Sci. Eng. 2018. A. 734. P. 184–191.
4. *Akhmed'yanov A.M., Rushchits S.V., Smirnov M.A.* Hot deformation of martensitic and supermartensitic stainless steels // International Conference on Industrial Engineering-2016, Materials Science Forum 870 (Trans Tech Publications, Switzerland). 2016. P. 259–264.
5. *Nakada N., Ito H., Matsuoka Y., Tsuchiyama T., Takaki S.* Deformation-induced martensitic transformation behavior in cold-rolled and cold-drawn type 316 stainless steels // Acta Mater. 2010. V. 58. № 3. P. 895–903.
6. *Cho L., Seo E.J., Bruno C., De Cooman B.C.* Near Ac3 austenitized ultra-fine-grained quenching and partitioning (Q&P) steel // Scripta Mater. 2016. V. 123. P. 69–72.
7. *Kurdjumow G., Sachs G.* Über den Mechanismus der Stahlhärtung // Zeitschrift für Phys. 1930. V. 64. P. 325–343.
8. *Nishiyama Z.* X-ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-Centered Cubic Lattice to Body-Centered Cubic // Sci. Rep. Tohoku Univ. 1934. V. 23. P. 637–664.
9. *Wassermann G.* Über Den Mechanismus Der α - γ -Umwandlung Des Eisens. Verlag Stahleisen, Düsseldorf. 1935. 7.
10. *Greninger A.B., Troiano A.R.* Kinetics of the Austenite \rightarrow Martensite Transformation in Steel // Metall. Trans. 1940. V. 28. P. 537–562.
11. *Kraposhin V., Jakovleva I., Karkina L., Nuzhny G., Zubkova T., Talis A.* Microtwinning as a common mechanism for the martensitic and pearlitic transformations // J. Alloys Compounds. 2013. V. 577S. P. 30–36.
12. *Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливец В.М.* Ориентационные соотношения и механизм мартенситного превращения в среднеуглеродистой стали с пакетным мартенситом // Изв. РАН. Сер. физическая. 2017. Т. 81. № 11. С. 1435–1441.
13. *Гундырев В.М., Зельдович В.И.* Кристаллографический анализ мартенситного ГЦК \rightarrow ОЦТ-превращения в высокоуглеродистой стали // ФММ. 2014. Т. 115. № 10. С. 1035.
14. *Гундырев В.М., Зельдович В.И.* Релаксационный поворот при мартенситном превращении в сплавах с термоупругим и нетермоупругим мартенситом // ФММ. 2023. Т. 124. № 4. С. 409–414.
15. *Лобанов М.Л., Пастухов В.И., Редикульцев А.А.* Влияние специальных границ на γ - α -превращение в аустенитной нержавеющей стали // ФММ. 2021. Т. 122. № 4. С. 424–430.
16. *Эфрон Л.И.* Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. Москва: Металлургиздат, 2012. 696 с.
17. *Maitland T., Sitzman S.* Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples / Scanning Microscopy for Nanotechnology. Zhou W., Wang Z.L. (Eds.). 2007. 522 p.
18. *Nolze G., Winkelmann A., Cios G., Tokarski T.* Tetragonality mapping of martensite in a high-carbon steel by EBSD // Materials Characterization. 2021. V. 175. P. 1044–5803. 111040.

19. Adachi Y., Ojima M., Morooka S., Tomota Y. Hierarchical 3D/4D characterization on deformation behavior of austenitic and pearlitic steels // Materials Science Forum. 2010. P. 638–642.
20. Meishuai L., Yudong Z., Wang X., Beausir B., Zhao X., Zuo L., Esling C. Crystal defect associated selection of phase transformation orientation relationships (ORs) // Acta Mater. 2018. V. 152. P. 315–326.
21. Алексеев В.И., Юсупов В.С., Лазаренко Г.Ю. Механизм влияния молибдена и меди на антикоррозионные свойства стали // Перспективные материалы. 2009. № 6. С. 21–29.
22. Алексеев В.И., Юсупов В.С., Лазаренко Г.Ю. Роль меди как легирующего элемента в стали для повышения ее антикоррозионных свойств в атмосферных условиях // Перспективные материалы. 2010. № 4. С. 95–101.
23. Chenna Krishna S., Pant B., Jha A., George K.M., Gangwar N.K. Microstructure and properties of 15Cr–5Ni–1Mo–1W martensitic stainless steel // Steel Research International. 2015. V. 86. № 1. P. 51–58.
24. Kumar A.V., Gupta R.K., Narahari P., Amruth M., Ramkumar P., Narahari P. Development and characterization of 15Cr–5Ni–1W martensitic precipitation hardening stainless steel for aerospace applications // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 830–831. P. 15–18.
25. Потак Я.М. Высокопрочные стали. Москва: Металлургия, 1972. 208 с.
26. Mariani F.E., Takeya G.S., Casteletti L.C., Lombardi A.N., Totten G.E. Heat treatment of precipitation-hardening stainless steels alloyed with niobium // Mater. Perfor. Characteriz. 2016. V. 5. № 1. P. 38–46.
27. Wang Z., Li H., Shen Q., Liu W., Zhanyong W. Nanoprecipitates evolution and their effects on mechanical properties of 17-4 precipitation-hardening stainless steel // Acta Mater. 2018. V. 156. P. 158–171.
28. Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Битюков С.М., Алиева Е.С., Гусев А.А., Михайлов С.Б., Лобанов М.Л. Особенности фазовых превращений в сталях мартенситного класса для высокопрочных коррозионноустойчивых труб нефтяного сортамента // Металлург. 2021. № 11. С. 35–42.
29. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикольцев А.А., Беликов С.В., Карабаналов М.С., Струина Е.Р., Гервасьев А.М. Исследование специальных разориентаций в речном мартенсите низкоуглеродистой стали методом ориентационной микроскопии // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 266–271.
30. Сухомлин Г.Д. Большеугловые низкоэнергетические границы в мартенситных структурах доэпитектонидных сталей // Металлофиз. новейшие технол. 2013. Т. 35. № 8. С. 1109–1122.
31. Lobanov M.L., Zorina M.A., Karabanalov M.S., Urtsev N.V., Redikultsev A.A. Phase Transformation Crystallography in Pipeline HSLA Steel after TMCP // Metals. 2023. V. 13 (6). 1121.
32. Ram F., Zaefferer S., Jäpel T., Raabe D. Error Analysis of the Crystal Orientations and Disorientations Obtained by the Classical Electron Backscatter Diffraction Technique // J. Appl. Crystal. 2015. V. 48. P. 797–813.

CRYSTALLOGRAPHIC FEATURES OF SHEAR TRANSFORMATION IN MARTENSITIC AND MARTENSITIC–FERRITIC STAINLESS STEELS

M. L. Lobanov^{1,*}, A. A. Gusev², L. A. Lobanova^{1,3}, and V. Yu. Yarkov^{1,4}

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

²OOO TMK Research Center, Moscow, 121205 Russia

³OOO TMK Research Center, Ekaterinburg, 620026 Russia

⁴JSC Institute of Reactor Materials, Zarechny, 624250 Russia

*e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru

The microstructure of stainless steels belonging to the martensitic and martensitic–ferritic classes was examined by orientation microscopy (EBSD) following quenching. The steels comprised 15 wt % Cr, Ni, and Nb, and were distinguished by the addition of Cu or Mo as alloying elements. Using the deviation spectra of interfacial α/γ -boundaries from orientation relationships (OR), as well as the initial austenitic grain recovery procedure according to OR, it was found that the martensitic transformation occurring in both steels is realized according to the closest to Kurdjumov–Sachs OR, or $(112)\gamma \parallel (113)\alpha$; $[11\bar{1}]\gamma \parallel [1\bar{1}0]\alpha$ OR. It is demonstrated that the δ -ferrite grains present in the martensitic–ferritic grade steel before and following quenching are in the same OR with austenite. This appears to be a consequence of the nucleation of martensitic crystals at the δ -ferrite/austenite phase interface. It is demonstrated also that the application of orientation microscopy enables the estimation of the grain austenitic structure of stainless steels at elevated temperatures with an acceptable degree of precision. This is achieved by analyzing the structure resulting from shear transformation.

Keywords: martensitic transformation, stainless steel, ferrite, orientation microscopy, orientation relationships, initial austenite grain

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{87}Ni_6Nd_7$

© 2024 г. П. А. Ужакин^{a,*}, В. В. Чиркова^a, Н. А. Волков^a, Г. Е. Абросимова^a, А. С. Аронин^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Акад. Осипьяна, 2, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: uzhakin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Исследован процесс кристаллизации аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$. Установлено, что кристаллизация аморфного сплава протекает в три стадии, определены температуры и энергии активации каждой стадии кристаллизации. На первой стадии кристаллизации происходит образование нанокристаллов Al, на второй стадии из оставшейся аморфной фазы дополнительно к нанокристаллам Al выделяются кристаллы фазы $Al_{11}Nd_3$. На третьей стадии кристаллизации образуется ранее неизвестная кристаллическая фаза. Определена структура новой фазы.

Ключевые слова: аморфные сплавы, кристаллизация, нанокристаллы, структура

DOI: 10.31857/S0015323024080124 EDN: JWEGSE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка путей создания новых материалов с выдающимися физико-химическими свойствами является приоритетным направлением исследований современной науки. Для создания таких материалов необходимо развивать представления о структурных и фазовых превращениях, происходящих в материалах при различных внешних воздействиях. Известно множество работ, посвященных исследованию структуры и корреляции структуры и свойств материалов при воздействиях разного типа: термических, деформационных, при облучении [1–3]. В последнее время аморфные и частично-кристаллические сплавы привлекают большое внимание исследователей [4–6]. Среди них особый интерес представляют легкие сплавы на основе алюминия [7–16]. Интерес к этим материалам связан как с необычной для сплавов некристаллической структурой, так и с хорошими прочностными характеристиками при малом удельном весе. Наибольшее внимание привлекают сплавы группы «алюминий – переходный металл – редкоземельный металл»: Al – TM(Ni, Fe) – RE(Y, Yb, La, Gd). Аморфные сплавы обычно получают скоростной закалкой расплава на быстровращающемся колесе, а частично кристаллические – путем последую-

щей термообработки аморфного сплава. Кристаллизация аморфных сплавов часто начинается с образования метастабильных фаз, причем некоторые из этих фаз образуются только при кристаллизации аморфной фазы и не формируются при каких-либо других условиях [17]. При кристаллизации могут образовываться не только метастабильные кристаллические фазы, но и квазикристаллические фазы [18, 19]. Важной особенностью кристаллизации аморфных сплавов Al–TM–RE, отличающей их от большинства аморфных сплавов, является образование кристаллов чистого алюминия, поскольку ни переходные металлы, ни редкоземельные компоненты в решетке Al не растворяются. Размер нанокристаллов Al обычно не превышает 25 нм. Высокие прочностные характеристики (предел текучести до 1.6 ГПа) делают этот материал весьма привлекательным для практического использования. Формирование наноструктуры зависит от ряда параметров и, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию этих материалов, много вопросов остается до настоящего времени открытыми.

Известно, что свойства аморфных сплавов могут быть заметно улучшены при частичной кристаллизации. В ряде работ было показано, что образование разных фаз в процессе кристал-

лизации аморфных сплавов [4, 20, 21] может приводить к кардинальным изменениям свойств. Свойства, естественно, зависят от многих параметров: химического и фазового состава, размера структурных составляющих, их морфологии, взаимного расположения и др. Поскольку все эти параметры могут оказывать решающее влияние на свойства материала, исследование условий формирования структуры и фазовых превращений, происходящих при переходе из аморфного в кристаллическое состояние, является весьма актуальным. Цель настоящей работы – исследование эволюции структуры при кристаллизации одного из представителей группы Al–TM–RE – аморфного сплава системы Al–Ni–Nd.

МЕТОДИКА

Слитки сплава алюминия, содержащего 6 ат.% Ni и 7 ат.% Nd были получены дуговой плавкой компонентов Al (99.99%), Ni (99.9%) и Al₃Nd (99.7%) в атмосфере аргона. Аморфные сплавы состава Al₈₇Ni₆Nd₇ были получены в виде лент методом скоростной закалки расплава на быстро движущуюся подложку. Толщина лент составляла 20 мкм, ширина – около 12 мм. Состав сплавов контролировался с помощью локального рентгеноспектрального анализа.

Процессы кристаллизации при нагреве исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра PerkinElmer DSC-7. Скорости нагрева составляли 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин. Структуру образцов изучали методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурные

исследования проводили на рентгеновском дифрактометре SIMENS D-500 с использованием Co K_α-излучения. Для обработки спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовили ионным утонением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуру образцов контролировали на каждом этапе термообработки. После закалки ленты были аморфными. На рис. 1 показана термограмма образца после нагрева до 723 К со скоростью 20 К/мин.

Видно, что переход из аморфного в полностью кристаллическое состояние осуществляется в три стадии. Установлено, что температура начала каждой стадии превращения составляет 469 К, 575 К и 627 К, а энтальпии первой, второй и третьей стадии кристаллизации равны 21.5 Дж/г, 22.6 Дж/г и 28.5 Дж/г соответственно.

Энергию активации трех стадий кристаллизации рассчитывали с помощью метода Киссинджера. Значения энергии активации кристаллизации определяли из зависимости $\ln(T^2/\beta)$ от $1/T$, где β – скорость нагрева, T – температура начала каждой стадии кристаллизации при определенной скорости нагрева. Эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 2); по наклону этой линии (для каждой стадии) рассчитывали энергию активации.

В результате проведенных расчетов было установлено, что энергия активации первой ста-

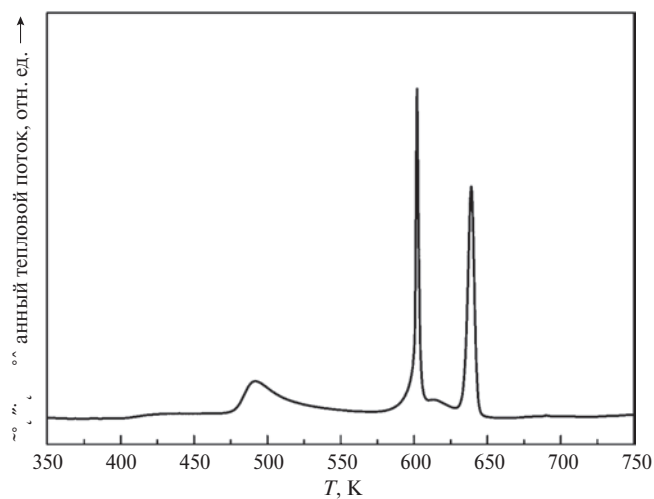


Рис. 1. Термограмма аморфного сплава, полученная при скорости нагрева 20 К/мин.

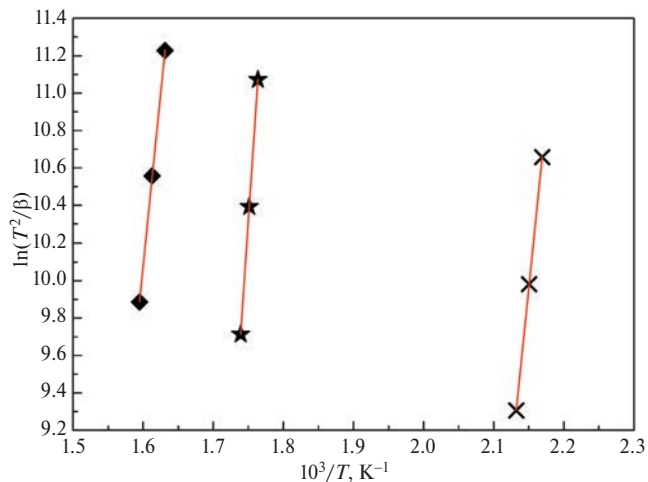


Рис. 2. Графики Киссинджера для сплава Al₈₇Ni₆Nd₇: ромбики – 1 стадия кристаллизации; звездочки – 2 стадия кристаллизации; крестики – 3 стадия кристаллизации.

дии кристаллизации составляет 304 кДж/моль, второй стадии – 460 кДж/моль и третьей стадии – 306 кДж/моль.

Значения энергии активации первой стадии кристаллизации близки к соответствующим значениям для других сплавов исследуемой группы Al–TM–RE. Так, например, энергия активации кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Sm}_6$ составляет – 260 кДж/моль [22], $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Y}_7$ – 283 кДж/моль [23], $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Ce}_7$ – 363 кДж/моль, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ – 199 кДж/моль [24].

Как и в других сплавах группы Al–TM–RE кристаллизация начинается с выделения нанокристаллов алюминия. Средний размер нанокристаллов составлял 23 нм. На рис. 3 приведена рентгенограмма образца после окончания первой стадии кристаллизации, а на рис. 4 – электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся на первой стадии кристаллизации. Если доля кристаллической фазы составляет 20% (типичная величина для сплавов исследуемой группы), то состав оставшейся после первой стадии кристаллизации аморфной фазы оказывается $\text{Al}_{83.75}\text{Ni}_{7.5}\text{Nd}_{8.75}$.

При повышении температуры, на второй стадии кристаллизации наряду с нанокристаллами алюминия формируются кристаллы фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$. Анализ процессов кристаллизации аморфной фазы в разных сплавах системы Al–Ni–RE показывает, что обычно фазой, выделяющейся на второй стадии кристаллизации, является фаза Al_3Ni с орторомбической решеткой пространственной группы $Pnma$ с па-

раметрами $a = 6.598 \text{ \AA}$, $b = 7.352 \text{ \AA}$, $c = 4.802 \text{ \AA}$ (4 молекулярные единицы в ячейке, плотность $\rho = 4.00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) [25]. Структура фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ также является орторомбической с параметрами $a = 4.359 \text{ \AA}$, $b = 10.017 \text{ \AA}$, $c = 12.924 \text{ \AA}$ (2 молекулярные единицы в ячейке, объем элементарной ячейки составляет 564.3 \AA^3 , плотность $\rho = 4.29 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) [26].

Формирование интерметаллида Al–RE вместо интерметаллида Al–Ni является нетипичным для исследуемой системы. Как уже отмечалось, согласно литературным данным [16, 27, 28], вторая стадия кристаллизации аморфных сплавов системы Al–Ni–RE приводит к формированию нанокристаллов фазы Al_3Ni , однако в некоторых сплавах происходит образование метастабильных фаз другого состава. Например, в [7] в сплавах системы Al–Y–Nd–Ni–Co наблюдали образование ранее неизвестных метастабильных фаз, причем формирование этих фаз существенно зависело от концентрации компонентов и, в частности, от концентрации неодима. При

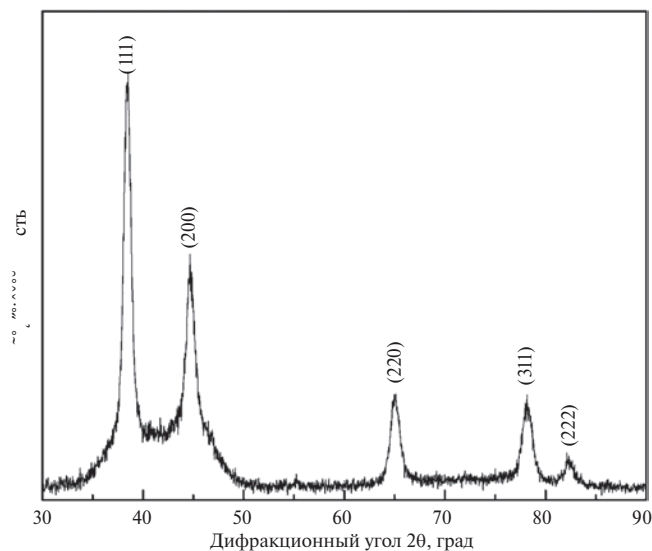


Рис. 3. Рентгенограмма сплава после окончания первой стадии кристаллизации.

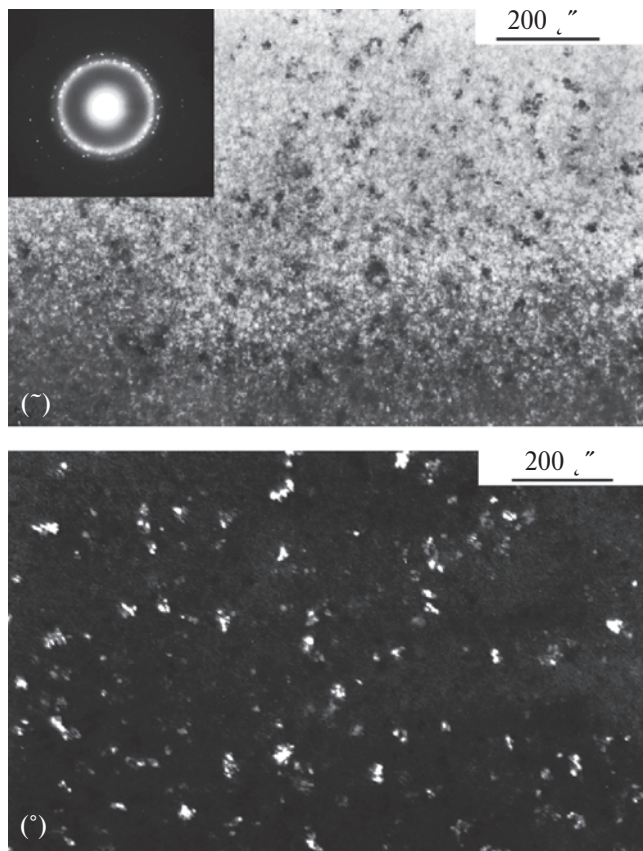


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава после окончания первой стадии кристаллизации: а) светлопольное изображение, б) темнопольное изображение.

этом в некоторых сплавах, помимо образования Al_3Ni , появляется также фаза $Al_{11}RE_3$ [29, 30].

В исследуемом в данной работе сплаве не наблюдается образования Al_3Ni , но присутствуют отражения от фазы $Al_{11}Nd_3$. Следует отметить, что состав этой фазы иногда записывается как $(Nd_3Al_{11}rt)$ [26].

На рис. 5 показана рентгенограмма сплава после окончания второй стадии кристаллизации, на которой отражения нанокристаллов Al помечены ромбиками, а отражения фазы $Al_{11}Nd_3$ — звездочками. На рентгенограмме виден также пьедестал в области 40–46 градусов, обусловленный рассеянием от оставшейся аморфной фазы. Как и после окончания первой стадии кристаллизации, состав аморфной фазы изменяется.

При увеличении температуры или длительности термообработки оставшаяся аморфная фаза полностью кристаллизуется. На рис. 6 показана рентгенограмма сплава после окончания третьей стадии кристаллизации. На рисунке ромбиками помечены отражения от кристаллов Al, звездочками — отражения $Al_{11}Nd_3$, а треугольниками — отражения от ранее неизвестной фазы.

При определении структуры новой фазы использовались известные данные о фазовом составе других сплавов группы Al–Ni–RE и, в частности, о фазовых превращениях в близком по химическому составу сплаве $Al_{87}Ni_7Nd_6$ [27, 30].

В ряде работ [22, 31] наблюдалось образование фазы типа Al_7Ni_2Nd . В исследуемом нами сплаве фаза Al_7Ni_2Nd обнаружена не была. Известно также [26, 32–36], что в сплавах системы Al–Ni–RE часто наблюдается образование трехкомпонентных фаз таких как Al_4NiRE , $Al_{23}Ni_6RE_4$, $Al_{19}Ni_5RE_3$. Одним из типичных примеров может служить работа [37], в которой при кристаллизации аморфного сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ наблюдалось образование фазы Al_4NiY .

На основании анализа интенсивности и угловых положений дифракционных пиков на рентгенограммах наблюдаемой фазы и данных для известных фаз $Al_4(Ni,RE)$, $Al_{23}Ni_6RE_4$, $Al_{19}Ni_5RE_3$ было предположено, что обнаруженная фаза имеет структуру типа $Al_{19}Ni_5RE_3$ [38].

В табл. 1 представлены межплоскостные расстояния d_{hkl} для наблюдаемой фазы (начальная часть дифрактограммы) и для сравнения приве-

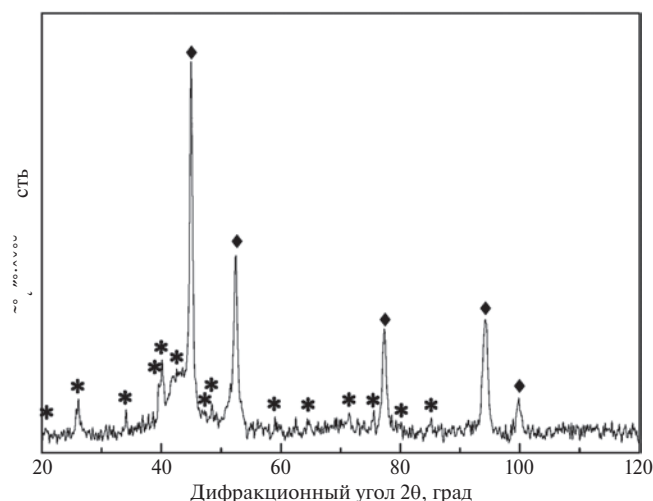


Рис. 5. Рентгенограмма сплава после окончания второй стадии кристаллизации: ♦ — Al, * — $Al_{11}Nd_3$.

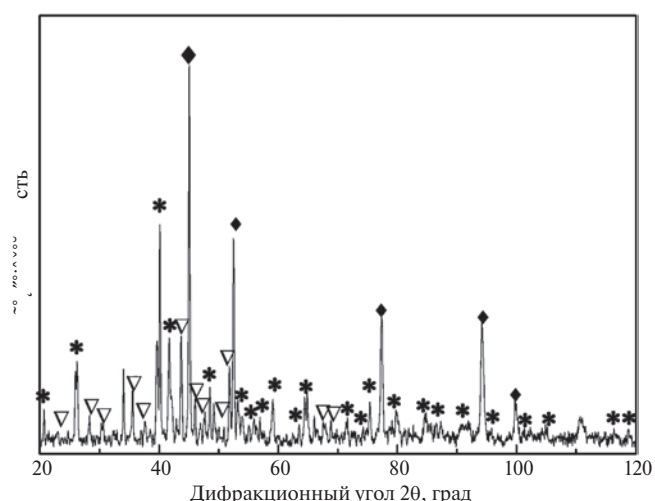


Рис. 6. Рентгенограмма сплава после окончания третьей стадии кристаллизации: ♦ — Al, * — $Al_{11}Nd_3$, ▽ — новая фаза.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d_{hkl} исследуемой фазы и фаз $Al_{19}Ni_5(Y, Sm, Gd)_3$

Межплоскостное расстояние, d_{hkl} , Å				
hkl	$Al_{19}Ni_5Gd_3$ [38]	$Al_{19}Ni_5Y_3$ [39]	$Al_{19}Ni_5Sm_3$ [40]	Наблюдаемая фаза
006	4.482	4.512	4.490	4.473
043	3.653	3.669	3.663	3.650
114	3.417	3.421	3.426	3.420
134	2.924	2.929	2.932	2.928
117	2.766	2.776	2.772	2.774
119	2.395	2.406	2.400	2.401

дены соответствующие данные для фаз $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5(\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd})_3$.

Для расчета параметров новой фазы использовали данные о положениях атомов в решетке фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ [38], при этом предполагалось, что атомы Nd занимали позиции атомов Gd. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков совпадают с экспериментальными значениями.

Результаты расчета приведены в табл. 2, для сравнения в ней приведены данные о межплоскостных расстояниях и интенсивности отражений фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$. Поскольку параметры решетки (в частности, параметр c) велики и количество отражений очень большое, в таблице 2 приведены данные для углового интервала 20–60 градусов и отражения, интенсивность которых больше 5%. В табл. 2 наиболее сильные отражения выделены жирным шрифтом.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и интенсивности I отражений плоскостей hkl фаз $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$ и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$

hkl	Наблюдаемая фаза		$\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$	
	$d_{hkl}, \text{Å}$	I	$d_{hkl}, \text{Å}$	I
0 2 5	4.565	29.6	4.482	33.3
0 4 0	4.018	25.2	3.996	26.0
0 2 6	4.007	16.0	3.989	15.5
0 4 1	3.976	49.8	3.952	52.6
1 1 0	3.936	21.8	3.953	24.1
1 1 1	3.897	7.4	3.916	10.5
0 4 3	3.685	72.2	3.653	72.1
1 1 3	3.622	11.3	3.625	13.6
0 2 7	3.554	17.9	3.481	14.9
0 4 4	3.476	18.2	3.441	19.2
1 1 5	3.210	90.1	3.196	95.2
0 2 8	3.184	5.9	3.116	6.3
0 4 6	3.033	11.5	2.991	11.2
1 1 6	2.997	11.6	2.976	9.7
1 3 4	2.932	57.5	2.924	63.8
0 2 9	3.878	56.4	2.815	56.0
1 1 7	2.795	6.8	2.766	7.2
0 0 10	2.774	9.4	2.707	9.4
0 6 0	2.678	8.3	2.664	9.4
1 5 0	2.520	19.8	2.517	20.5
1 5 1	2.509	28.3	2.507	30.6
0 6 4	2.498	25.9	2.479	27.7
0 4 9	2.445	13.7	2.403	14.6
1 5 3	2.431	10.3	2.425	11.4
1 1 9	2.427	100	2.395	100
1 5 4	2.368	11.7	2.360	12.6
1 3 8	2.366	48.7	2.341	50.9
0 0 12	2.312	10.7	2.256	10.5
1 5 5	2.294	50.9	2.283	53.0
0 4 10	2.283	16.9	2.241	16.1
0 2 12	2.222	10.8	2.171	10.3
1 5 7	2.126	60.1	2.110	57.8
0 6 8	2.120	7.7	2.093	8.5
2 0 0	2.030	58.9	2.043	60.5
0 6 9	2.022	13.8	1.994	12.5
0 8 1	2.004	12	1.992	12.5

Видно, что между межплоскостными расстояниями наблюдаемой фазы и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ имеется хорошее соответствие, что позволяет сделать заключение, что наблюдаемая фаза имеет такую же структуру, как фаза $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$.

Как отмечалось выше, подобные фазы наблюдались при кристаллизации ряда сплавов системы Al–Ni–RE: $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ [39], $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Sm}_3$ [40]. Структурным прототипом указанных фаз является фаза $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}$, имеющая орторомбическую решетку с параметрами $a = 4.0858 \text{ \AA}$, $b = 15.9821 \text{ \AA}$, $c = 27.0713 \text{ \AA}$ (пространственная группа $Cmcm$, 4 молекулярные единицы в ячейке, объем элементарной ячейки составляет 1767.7 \AA^3 , плотность $\rho = 4.80 \text{ Мг}\cdot\text{м}^{-3}$) [38].

Анализ, проведенный для дифракционных отражений в более широком угловом интервале ($20^\circ < 2\theta < 120^\circ$), позволил сделать вывод, что обнаруженная фаза имеет орторомбическую решетку пространственной группы $Cmcm$

с параметрами $a=4.06 \text{ \AA}$, $b=16.07 \text{ \AA}$, $c=27.74 \text{ \AA}$. Объем элементарной ячейки составляет 1810 \AA^3 , состав $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$. Элементарная ячейка фазы показана на рис. 7 (маленькие светлые атомы – Al, маленькие темные атомы – Ni, крупные атомы Nd).

Объем элементарной ячейки фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$ (1810 \AA^3) немного больше объема элементарной ячейки фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Gd}_3$ (1767.7 \AA^3), что, очевидно, связано с различием в размерах атома редкоземельных компонентов (радиусы атомов Gd и Nd составляют 1.802 \AA и 1.821 \AA соответственно).

Таким образом, после третьей стадии кристаллизации структура сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ состоит из кристаллов Al, $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ и фазы типа $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы процессы кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$. Показано, что переход из аморфного в полностью кристаллическое состояние осуществляется в три стадии. Для каждой стадии кристаллизации определена температура начала, энтальпия тепловыделения и энергия активации кристаллизации. На первой стадии кристаллизации образуются нанокристаллы Al, и после окончания этой стадии структура состоит из нанокристаллов Al и оставшейся аморфной фазы. На второй стадии кристаллизации из оставшейся аморфной фазы образуются кристаллы фазы $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$. После окончания этой стадии структура сплава содержит кристаллы Al и $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, а также небольшую долю оставшейся аморфной фазы. На третьей стадии кристаллизации происходит образование ранее неизвестной кристаллической фазы, и после окончания этой стадии структура сплава является полностью кристаллической. Определена структура новой фазы.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансирование исследований (грант 23-23-00171).

Авторы благодарят Р.И. Усманова за проведение дифференциальной сканирующей калориметрии.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

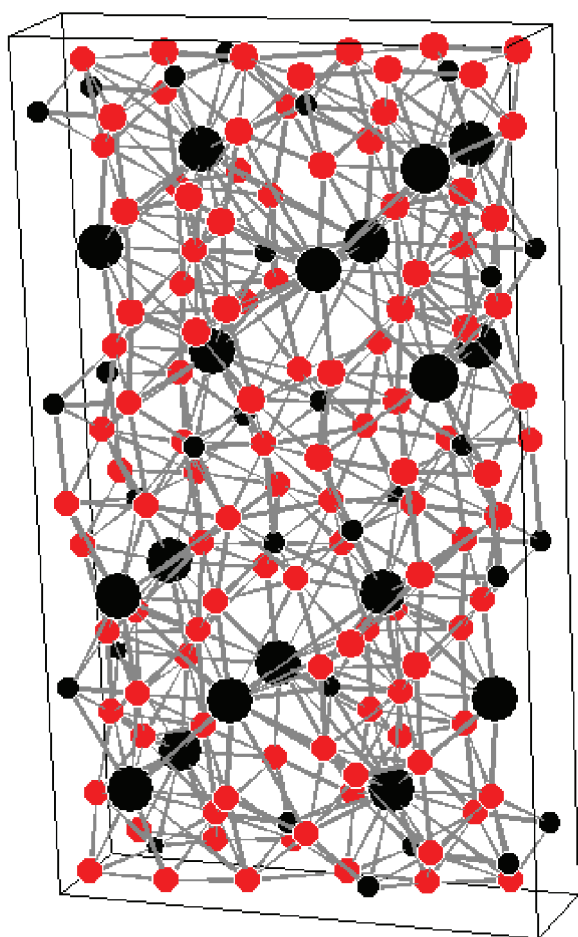


Рис. 7. Структура фазы $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Nd}_3$, маленькие светлые атомы – Al, маленькие темные атомы – Ni, крупные атомы Nd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Влияние термообработки на структуру и механические свойства нанокристаллического сплава Cu–14Al–3Ni, полученного кручением под высоким давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 948–956.
<https://doi.org/10.31857/S0015323021090138>
2. Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В., Шорохов Е.В., Акоюн Т.К. Механические свойства Al–Zn–Mg–Fe–Ni-сплава эвтектического типа при разных скоростях деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1322–1328.
<https://doi.org/10.1134/s0015323019120131>
3. Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В., Балушкин С.В., Куликов Г.В., Симонов А.Ю. Структурные исследования и реология схождения толстостенных оболочек из Al–Mg сплава // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1211–1219.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600922>
4. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г. Атомная структура сплава Ti₂NiCu после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработки // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1253–1260.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023601502>
5. Занаева Э.Н., Базлов А.И., Убийвовк Е.В., Милькова Д.А. Аморфные сплавы системы Fe–Co–Cr–B–Si для разработки наноструктурированных магнитотвердых материалов // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 453–459.
<https://doi.org/10.31857/s0015323023600050>
6. Фирсова А.Г., Табачкова Н.Ю., Базлов А.И. Влияние высокотемпературной прокатки и отжига на структуру и свойства аморфного сплава на основе циркония // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 845–850.
<https://doi.org/10.31857/s0015323021080064>
7. Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 311. № 3. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(02\)01375-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(02)01375-3)
8. Perepezko J.H. Nucleation-controlled Reactions and Metastable Structures // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. № 3–4. P. 263–284.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00028-8)
9. Louzguine-Luzgin D., Inoue A. Nano-devitrification of glassy alloys // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 999.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2005.158>
10. Mu J., Fu H., Zhu Z., Wang A., Li H., Hu Z.Q., Zhang H. Synthesis and properties of Al–Ni–La bulk metallic glass // Adv. Eng. Mater. 2009. V. 11. № 7. P. 530–532.
<https://doi.org/10.1002/adem.200900100>
11. Yang B.J., Yao J.H., Chao Y.S., Wang J.Q., Ma E. Developing aluminum-based bulk metallic glasses // Phil. Mag. 2010. V. 90. № 23. P. 3215–3231.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.484401>
12. Tkach V.I., Rassolov S.G., Popov V.V., Maksimov V.V., Maslov V.V., Nosenko V.K., Aronin A.S., Abrosimova G.E., Rybchenko O.G. Complex crystallization mode of amorphous/nanocrystalline composite Al₈₆Ni₂Co_{5.8}Gd_{5.7}Si_{0.5} // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 7. P. 1628.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.029>
13. Du S.Z., Li C.C., Pang S.Y., Leng J.F., Geng H.R. Influences of melt superheat treatment on glass forming ability and properties of Al₈₄Ni₁₀La₆ alloy // Mater. Des. 2013. V. 47. P. 358–364.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.002>
14. Abrosimova G., Volkov N., Pershina E., Tuan T. V., Aronin A. Amorphous structure rejuvenation under cryogenic treatment of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 528. P. 119751.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119751>
15. Aronin A., Abrosimova G. Specific Features of Structure Transformation and Properties of Amorphous-Nanocrystalline Alloys // Metals. 2020. V. 10. № 3. P. 358.
<https://doi.org/10.3390/met10030358>
16. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. The effect of free volume on the crystallization of Al₈₇Ni₈Gd₅ amorphous alloy // Metals. 2022. V. 12. № 2. P. 332.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
17. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Об образовании метастабильных фаз при кристаллизации аморфных сплавов на основе железа // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 450–454.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120030030>
18. Saida J., Matsushita M., Zhang T., Inoue A., Chen M.W., Sakurai T. Precipitation of icosahedral phase from a supercooled liquid region in Zr₆₅Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni₁₀Ag₁₀ metallic glass // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 22. P. 3497–3499.
<https://doi.org/10.1063/1.125367>
19. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Матвеев Д.В., Молоканов В.В. Образование и структура нанокристаллов в массивном металлическом стекле Zr₅₀Ti₁₆Cu₁₅Ni₁₉ // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2119.

20. Louzguine-Luzgin D.V., Bazlov A.I., Ketov S.V., Inoue A. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.058>
21. Abrosimova G., Aronin A. The increase of strength properties at nanocrystal formation // Mater. Lett. 2017. V. 206. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.098>
22. Battezzati L., Rizzi P., Rontó V. The difference in devitrification paths in Al₈₇Ni₇Sm₆ and Al₈₇Ni₇La₆ amorphous alloys // Mat. Sci. and Eng. A. 2002. V. 375–377. P. 927.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.042>
23. Huang Z.H., Li J.F., Rao Q.L., Zhou Y.H. Primary crystallization of Al–Ni–Re amorphous alloys with different type and content of re // Mat. Sci. and Eng. A 2008. V. 489. № 1–2. P. 380.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.027>
24. Mika T., Karolus M., Boichyshyn L., Haneczok G., Kotur B., Nosenko V. Crystallization of Al₈₇Y₅Ni₈ amorphous alloys doped with Dy and Fe // Chem. Met. Alloys. 2012. V. 5. P. 50.
25. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) Springer Materials.
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1601445 15.05.2024
26. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) Springer Materials.
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0250405 15.05.2024
27. Anghelus A., Avettand-Fenoel M.-N., Cordier C., Taillard R. Thermal crystallization of an Al₈₈Ni₆Sm₆ metallic glass // J. Alloys Compd. 2015. V. 65. P. 454.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.102>
28. Gu X.J., Jin H.J., Zhang H.W., Wang J.Q., Lu K. Pressure-enhanced thermal stability against eutectic crystallization in Al-based metallic glasses // Scripta Mater. 2001. V. 45. № 9. P. 1091–1097.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01145-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01145-9)
29. Li G.H., Wang W.M., Ma H.J., Li R., Zhang Z.H., Niu Y.C., Qu D.J. Effect of different annealing atmospheres on crystallization and corrosion resistance of Al₈₆Ni₉La₅ amorphous alloy // Mat. Chem. and Phys. 2011. V. 125. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.084>
30. Rizzi P., Battezzati P. Mechanical properties of Al based amorphous and devitrified alloys containing different rare earth elements // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 344. № 1–2. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2004.07.022>
31. Ronto V., Battezzati L., Yavari A.R., Tonegaru M., Lupu N., Heunen G. Crystallization behaviour of Al₈₇Ni₇La₆ and Al₈₇Ni₇Sm₆ amorphous alloys // Scripta Mater. 2004. V. 50. № 6. P. 839.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.12.012>
32. Bazlov A.I., Tabachkova N.Yu., Zolotarevsky V.S., Louzguine-Luzgin D.V. Unusual crystallization of Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates // Intermetallics 2018. V. 94. № 6. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.12.024>
33. Cuevas F.G., Lozano-Perez S., Aranda R.M., Caballero E.S. Crystallisation of amorphous Al–Sm–Ni–(Cu) alloys // Intermetallics. 2019. V. 112. P. 106537.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106537>
34. Cuevas F.G., Lozano-Perez S., Aranda R.M., Astacio R. Crystallization process and microstructural evolution of melt spun Al–RE–Ni–(Cu) ribbons // Metals. 2020. V. 10. № 4. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/met10040443>
35. Aronin A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G. The effect of changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization // J. Alloys Compd. 2017. V. 715. P. 176–183.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305>
36. Battezzati L., Pozzovivo S., Rizzi P. Phase Transformations in Al₈₇Ni₇Ce₆ and Al₈₇Ni₇Nd₆ Amorphous Alloys // Mat. Trans. 2002. V. 43. № 10. P. 2593.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2593>
37. Battezzati L., Kusy' M., Rizzi P., Rontó V. Devitrification of Al-Ni-Rare earth amorphous alloys // J. Mat. Sci. 2004. V. 39. P. 3927.
<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000031473.19334.5b>
38. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.).
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1633312 15.05.2024
39. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.).
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1011587 15.05.2024
40. Villars P. (Chief Editor) PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, Springer Materials (online database), Springer, Heidelberg (ed.).
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1633311 15.05.2024

PHASE TRANSFORMATIONS UPON CRYSTALLIZATION OF AN $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ AMORPHOUS ALLOY

P. A. Uzhakin^{1,*}, V. V. Chirkova¹, N. A. Volkov¹, G. E. Abrosimova¹, and A. S. Aronin¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: uzhakin@issp.ac.ru*

The crystallization process of an $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ amorphous alloy has been studied. It has been established that the crystallization of an amorphous alloy occurs in three stages, and the temperatures and activation energies of each crystallization stage have been determined. At the first crystallization stage, Al nanocrystals are formed; at the second stage, in addition to Al nanocrystals, the crystals of an $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ phase are precipitated from the remaining amorphous phase. At the third crystallization stage, a previously unknown crystalline phase is formed. The structure of the new phase has been determined.

Keywords: amorphous alloys, crystallization, nanocrystals, structure

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ ПРИ СЖАТИИ

© 2024 г. И. В. Киреева^{а,*}, Ю. И. Чумляков^а, А. В. Выродова^а, А. А. Сараева^а,
З. В. Победенная^а, Е. С. Марченко^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
Сибирский физико-технический институт, пл. Новособорная, 1, Томск, 634050 Россия

*e-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

На монокристаллах $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ (ат.%) исследовано влияние марформинга (низкотемпературная деформация сжатием $B19'$ -мартенсита при 203 К и последующий отжиг при 713 К в течение 0.5 ч) на сверхэластичность (СЭ), температурный интервал СЭ и циклическую стабильность сверхэластичного поведения при температуре 323 К при сжатии. Показано, что марформинг приводит к увеличению напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной $B2$ -фазы и к развитию СЭ, которую не наблюдали в закаленных кристаллах. Установлена ориентационная зависимость температурного интервала СЭ и циклической стабильности сверхэластичного поведения, которая определяется ориентационной зависимостью напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы. Максимальный температурный интервал СЭ 87 К и циклическая стабильность сверхэластичного поведения при температуре 323 К обнаружена в ориентации $[001]_{B2}$ с высоким уровнем напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы.

Ключевые слова: монокристаллы сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$, сверхэластичность, циклическая стабильность, сжатие

DOI: 10.31857/S0015323024080131 EDN: JVTAEY

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы TiNi обладают уникальными свойствами — эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ), благодаря которым широко используются в медицине, авиации и космонавтике [1–10]. В закаленном состоянии сплавы TiNi с концентрацией никеля 49.8–50.3 ат.% испытывают одностадийное мартенситное превращение (МП) из высокотемпературной $B2$ -фазы в низкотемпературный $B19'$ -мартенсит [2, 3]. Несмотря на то, что эти сплавы являются пластичными в высокотемпературной $B2$ -фазе и в $B19'$ -мартенсите, их практическое приложение ограничивается низким уровнем напряжений $B2$ -фазы на пределе текучести $\sigma_{0.1}$. Известно [1, 11], что развитие СЭ в широком температурном интервале и стабильность сверхэластичного поведения при циклических испытаниях в циклах «нагрузка–разгрузка» определяются уровнем напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной $B2$ -фазы.

Под циклической стабильностью сверхэластичного поведения понимают такое поведение в циклах «нагрузка–разгрузка», при котором напряжение $\sigma_{кр}$ для начала развития МП под нагрузкой, величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ остаются постоянными при повторяющихся циклах «нагрузка–разгрузка» и при разгрузке нет необратимой деформации $\epsilon_{необ}$. При низком уровне напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы $B2$ – $B19'$ -МП под нагрузкой может развиваться одновременно с пластической деформацией самой $B2$ -фазы. Это затрудняет обратное $B19'$ – $B2$ -МП при снятии нагрузки, приводит к стабилизации $B19'$ -мартенсита и появлению необратимой деформации $\epsilon_{необ}$ при исследовании СЭ на кривых «напряжение–деформация». При циклических испытаниях в циклах «нагрузка–разгрузка» сверхэластичное поведение сопровождается уменьшением напряжений $\sigma_{кр}$ для начала МП под нагрузкой и увеличением механического гистерезиса $\Delta\sigma$ [2].

Высокий уровень напряжений $\sigma_{0,1}$ $B2$ -фазы в сплавах TiNi с концентрацией никеля 49.8–50.3 ат.% и создание условий для развития СЭ и циклической стабильности сверхэластичного поведения в этих сплавах достигаются за счет термомеханических обработок марформинга (низкотемпературная деформация в мартенситной фазе и последующий отжиг) и аусформинга (деформация в высокотемпературной фазе и последующий отжиг) [12, 13]. Марфоминг в достижении высокого уровня напряжений $\sigma_{0,1}$ $B2$ -фазы в сплавах TiNi является более эффективным, чем аусформинг. При марформинге вводятся не только дислокации, но и остаточный $B19'$ -мартенсит [13], которого нет при аусформинге. Кроме того, после низкотемпературной деформации в мартенситной фазе остаточный $B19'$ -мартенсит может содержать двойники двух типов: первый описывается феноменологической теорией МП, второй – механические двойники, которые не описываются феноменологической теорией МП, а появляются в процессе деформации мартенсита [2, 13]. Наличие механических двойников может играть важную роль в упрочнении $B2$ -фазы и стабильности сверхэластичного поведения при развитии МП под нагрузкой.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние марформинга на развитие СЭ и циклическую стабильность сверхэластичного поведения при сжатии монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$, ориентированных вдоль $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ направлений в $B2$ -фазе. Выбор ориентаций обусловлен следующим. Во-первых, эти кристаллы будут характеризоваться различным уровнем напряжений высокотемпературной $B2$ -фазы за счет разного фактора Шмида для скольжения дислокаций с вектором Бюргерса $a\langle 100 \rangle \{110\}$ в $B2$ -фазе при сжатии ($m_{ck}=0$ в ориентации $[001]_{B2}$ и $m_{ck}=0.43$ в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$) [2, 13]. Во-вторых, эти кристаллы имеют разные значения теоретической величины деформации решетки при превращении ϵ_0 для $B2$ – $B19'$ МП при сжатии. В ориентации с осью сжатия $[001]_{B2}$ деформация превращения ϵ_0 связана только с образованием сдвойникового мартенсита, $\epsilon_{CVP}=4.5\%$, так как деформация ϵ_{detw} , связанная с раздвойникованием $B19'$ -мартенсита, равна 0%, и $\epsilon_0=\epsilon_{CVP}$. В ориентации с осью сжатия $[\bar{1}12]_{B2}$ деформация превращения ϵ_0 определяется суммой деформаций $\epsilon_0=\epsilon_{CVP}+\epsilon_{detw}=6.3\%$, так как $\epsilon_{CVP}=5.25\%$, а $\epsilon_{detw}=1.05\%$ [2, 14]. В-третьих, низкотемпературная деформация в мартенсит-

ной фазе может протекать с различным коэффициентом упрочнения [2]. Все это в совокупности может приводить к появлению ориентационной зависимости температурного интервала СЭ и циклической стабильности сверхэластичного поведения после марформинга в монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ (ат.%) при сжатии. Ранее влияние марформинга на ЭПФ, СЭ и температурный интервал СЭ при деформации сжатием было исследовано на монокристаллах $[001]_{B2}$ и $[011]_{B2}$ ориентаций сплава TiNi с содержанием Ni 50.1 и 50.3 ат.% [13, 15]. В настоящей работе впервые представлены исследования по влиянию марформинга на СЭ и циклическую стабильность сверхэластичного поведения в циклах «нагрузка–разгрузка» монокристаллов, ориентированных вдоль $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ направлений в $B2$ -фазе, сплава TiNi с концентрацией атомов Ti 50.2 ат.%.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Заготовки сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ для роста кристаллов выплавляли в среде инертного газа. Монокристаллы выращивали методом Бриджмена. Ориентацию кристалла определяли на рентгеновском дифрактометре DRON-3М. Образцы для сжатия в форме параллелепипеда размером $8 \times 4 \times 4$ мм³ вырезали на электроискровом станке. Поврежденный слой после резки удаляли химическим травлением в растворе $3H_2O+2HNO_3+1HF$. Гомогенизацию проводили при 1253 К в течение 2 ч в кварцевой трубке в инертном газе с последующей закалкой в воду. После закалки образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в электролите 490 мл CH_3COOH + 10 мл $HClO_4$ при температуре 263 К и напряжении 20 В. Температуры начала M_n и конца M_k прямого МП при охлаждении и начала A_n и конца A_k обратного МП при нагреве были получены с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (калориметр NETZSCH DSC 404F1 со скоростью нагрева/охлаждения 10 К/мин).

Термомеханическая обработка марформинг включала деформацию сжатием $\epsilon=1.5\epsilon_0$ в мартенситном состоянии при $T < M_k=203$ К и последующий отжиг при 713 К в течение 0.5 ч. Деформация превращения ϵ_0 зависит от ориентации кристалла. Поэтому при 203 К кристаллы с осью сжатия $[001]_{B2}$ деформировали до $\epsilon=1.5\epsilon_0=6.75\%$, а с осью сжатия $[\bar{1}12]_{B2}$ до $\epsilon=1.5\epsilon_0=9.45\%$ [2]. Выбор величины деформации в мартенсите

определяли следующим обстоятельством. Эта деформация $\varepsilon = 1.5\varepsilon_0$ превышала деформацию превращения $\varepsilon_0 = 4.5\%$ и 6.3% при сжатии для $B2-B19'$ МП, соответственно, для кристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ ориентаций [2, 14]. В результате отжиг при $T = 713$ К в течение 0.5 ч не приводил к полному восстановлению исходного размера образца, и в таких образцах после марформинга наблюдалась остаточная деформация. Если при $T < M_k$ величина $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ для соответствующей ориентации, то после отжига при 713 К в течение 0.5 ч наблюдали полное восстановление исходного размера образца без остаточной деформации и, следовательно, реализовался ЭПФ.

Механические свойства кристаллов и температурный интервал СЭ исследовали на установке Instron 5969 при скорости деформации $4 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. Величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ определяли на середине кривой «напряжение–деформация» ($\sigma-\varepsilon$). Тонкие фольги были приготовлены методом двухструйной электрополировки (ТенуPol-5) в электролите, содержащем 20% серной кислоты в метиловом спирте, при комнатной температуре и напряжении на полирующей ячейке 12.5 В. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры кристаллов проводили на электронном микроскопе Jeol 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

После закалки монокристаллы сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ характеризуются одностадийным $B2-B19'$ -МП. На кривых ДСК при охлаждении и нагреве наблюдается один пик выделения и поглощения тепла, который связан с $B2-B19'$ и $B19'-B2$ -МП (рис. 1). На рис. 2 представлены кривые ($\sigma-\varepsilon$) при сжатии при температуре 203 К.

Согласно данным ДСК, при 203 К кристаллы находятся в мартенситном состоянии, так как температура деформации ниже температуры $M_k = 245$ К конца прямого $B2-B19'$ -МП при охлаждении (рис. 1). На кривых $\sigma-\varepsilon$ можно выделить стадии с разным коэффициентом деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, протяженность которых зависит от ориентации кристалла. Так, в ориентации $[001]_{B2}$ с начала пластического течения наблюдается стадия с небольшим $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ до деформации $\varepsilon = 2.5\%$. Затем при $\varepsilon > 2.5\%$ происходит переход к развитию деформации с высоким $\Theta = d\sigma/d\varepsilon = 12$ ГПа. В кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ сначала пластическое течение до 5.5%

деформации развивается с малым $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ и при $\varepsilon > 5.5\%$ резкого увеличения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, как в ориентации $[001]_{B2}$, не происходит. Как правило, протяженность первой стадии с малым значением $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, которая связана с переориентацией и движением межвариантных границ в $B19'$ -мартенсите, соответствует теоретической величине деформации превращения ε_0 [1, 2]. В кристаллах $[001]_{B2}$ протяженность первой стадии составила 1.5% , что в 3 раза меньше, чем $\varepsilon_0 = 4.5\%$ для этой ориентации при сжатии [2]. В ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ протяженность первой стадии 3.5% и по величине в 1.8 раза меньше $\varepsilon_0 = 6.3\%$ для этой ориентации при сжатии [2]. Следовательно, на первой стадии в обоих кристаллах не завершается про-

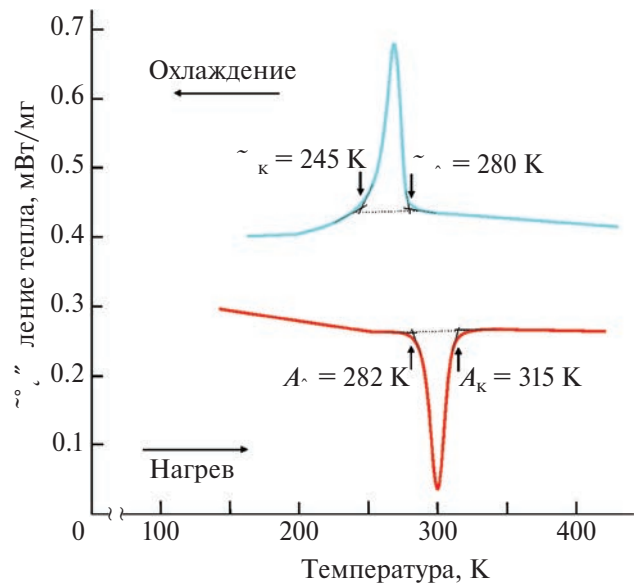


Рис. 1. ДСК-кривые монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после закалки.

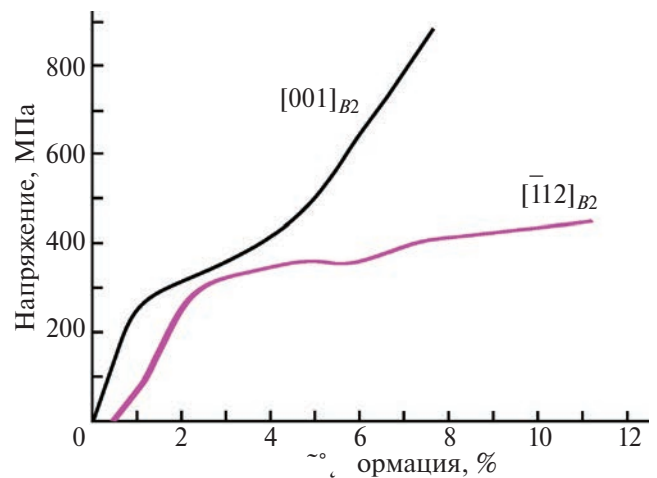


Рис. 2. Кривые «напряжение–деформация» закаленных монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии при 203 К.

процесс образования ориентированного $B19'$ -мартенсита с максимальным фактором Шмида для соответствующей ориентации. Отжиг при $T=713$ К, 0.5 ч деформированных кристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$, соответственно, до 6.75 и 9.45%, приводит к восстановлению деформации, равной по величине ϵ_0 для каждой соответствующей ориентации. Так после отжига при $T=713$ К, 0.5 ч в ориентации $[001]_{B2}$ необратимая деформация $\epsilon_{необ}$ составила 2–2.25% при заданной деформации 6.75%, в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ $\epsilon_{необ}$ составила $\sim 3\%$ при заданной деформации 9.45%. Следовательно, в кристаллах $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при $B2-B19'$ МП имеет место ЭПФ после деформации сжатием величиной ~ 4.5 и 6.3% соответственно, равной теоретическому значению деформации превращения ϵ_0 для соответствующей ориентации [2].

На рис. 3 представлены кривые ДСК для монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга.

В отличие от закаленных кристаллов (рис. 1), после марформинга при охлаждении наблюдается два пика. Первый пик связан с появлением $B2-R$ -МП, которого нет в кристаллах после закалки, и который наблюдали ранее при аналогичной термомеханической обработке в моно- и поликристаллах никелида титана близкого состава [12, 13, 15–17]. В обеих ориентациях температура начала R_n для $B2-R$ -перехода при охлаждении составляет 295 К. Второй пик связан с $R-B19'$ -МП, который также характеризуется близкой температурой M_n , равной 272 и 265 К для монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$. Следовательно, марформинг изменяет характер МП при охлаждении от одностадийного $B2-B19'$ -МП в закаленных кристаллах к двухстадийному $B2-R-B19'$ -МП после марформинга. Это является общим для сплавов $TiNi$ как с концентрацией Ni 50.1–50.3 ат.%, так и с концентрацией Ti 50.2 ат.% [12, 13, 15].

При нагреве в монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ наблюдается один пик поглощения тепла, который свидетельствует о том, что при обратном переходе оба МП идут одновременно и не разделяются. В случае сплавов $TiNi$ с концентрацией Ni 50.1–50.3 ат.% после марформинга при нагреве обратный переход сопровождался четким разделением пиков для $B19'-R$ и $R-B2$ -МП [13, 15]. Из рис. 3 видно, что в кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ обратный переход идет при более высоких температурах, чем в кристаллах $[001]_{B2}$, что обусловлено большей

объемной долей дефектов решетки из-за различия в величине необратимой деформации. Детальный анализ природы пиков, возникающих в монокристаллах никелида титана близкого состава после марформинга, представлен в [13].

Явление СЭ в закаленных монокристаллах $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ так же, как в монокристаллах эквипотенциального сплава $TiNi$, при сжатии не наблюдали [2, 15]. Марформинг приводит к появлению СЭ. На рис. 4 представлены кривые СЭ для монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга. Видно, что в экспериментах по изучению СЭ при сжатии R -фаза под нагрузкой не проявляется на кривых $\sigma-\epsilon$. В ориентации $[001]_{B2}$ $B2-R$ -МП под нагрузкой не развивается из-за равного нулю фактора Шмида для этой ориентации при сжатии [2]. В кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ фактор Шмида для $B2-R$ -МП под нагруз-

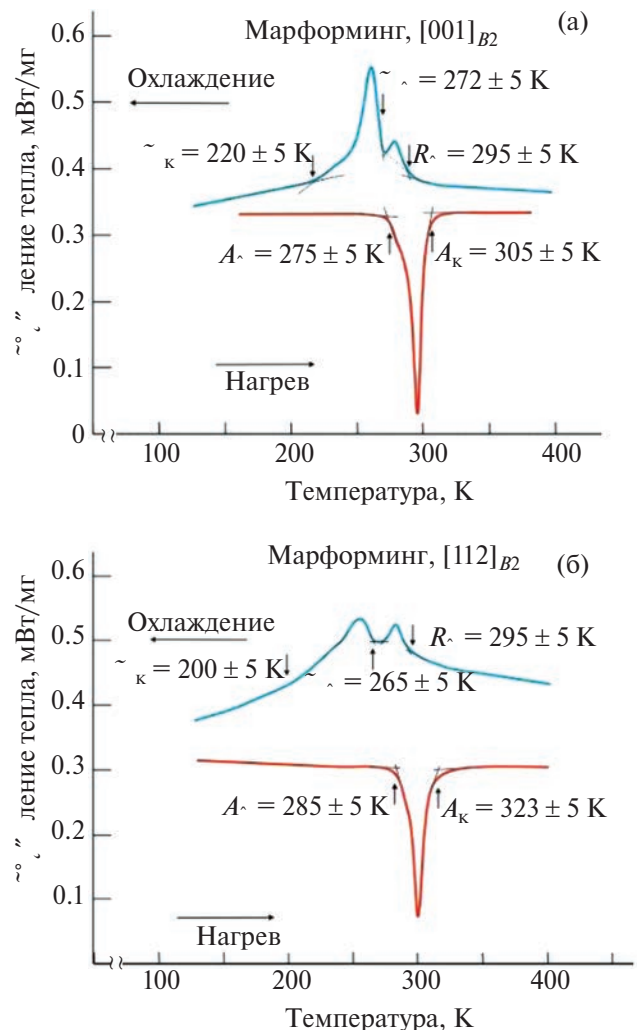


Рис. 3. ДСК-кривые монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга: (а) – ориентация $[001]_{B2}$, деформация 6.75% при 203 К; (б) – $[\bar{1}12]_{B2}$, деформация 9.45% при 203 К.

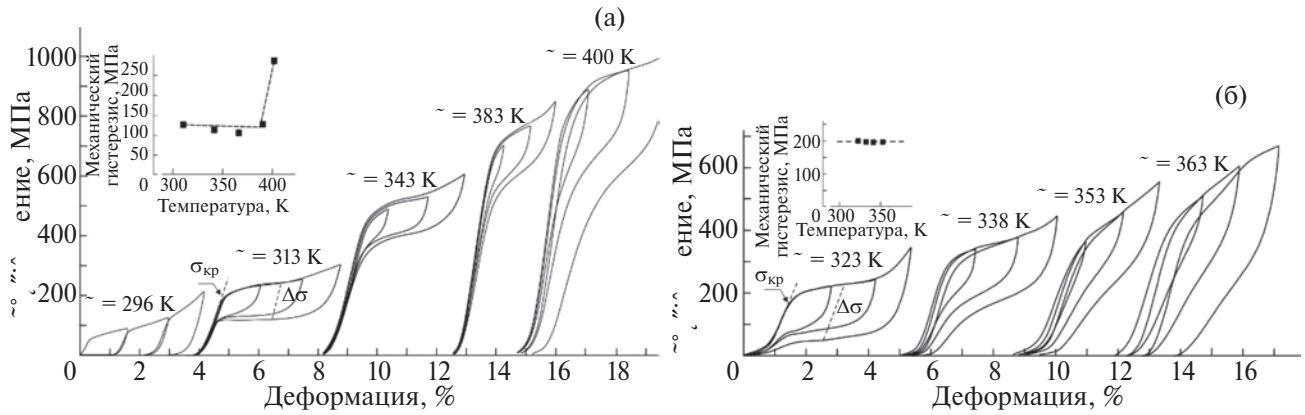


Рис. 4. Температурный интервал сверхэластичности монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга при сжатии: (а) – ориентация $[001]_{B2}$; (б) – $[112]_{B2}$. Вставка показывает изменение механического гистерезиса в зависимости от температуры испытания при максимальной обратимой деформации в третьем цикле.

кой не равен нулю, и, следовательно, $B2-R$ переход должен проявляться на кривых $\sigma-\varepsilon$ в области малых напряжений при $\sigma_{0.1} < \sigma_{0.1}(B2-B19')$. При $T \geq A_k = 323$ К, когда в кристаллах $[112]_{B2}$ наблюдается первая замкнутая петля СЭ, переход происходит сразу из $B2$ -фазы в $B19'$ -мартенсит без $B2-R$ -перехода, так как под нагрузкой выполняется условие $\sigma_{0.1}(B2-R) < \sigma_{0.1}(B2-B19')$. Если МП развивается при «охлаждении-нагреве» при постоянной нагрузке $\sigma < \sigma_{0.1}(B2-B19') = 180$ МПа, то на кривых «деформация-температура» наблюдается $B2-R-B19'$ -МП при охлаждении, а при нагреве имеет место переход $B19'-B2$. Ранее это было показано на монокристаллах $[011]_{B2}$ сплава $TiNi$ с концентрацией Ni 50.1 ат.% [15].

В монокристаллах $[001]_{B2}$ первая совершенная петля СЭ без необратимой деформации появляется при температуре 313 К. Температура 400 К является максимальной температурой, при которой наблюдается полная обратимость при заданной деформации 1.5%. В результате температурный интервал СЭ при сжатии в ориентации $[001]_{B2}$ составляет не менее 87 К. С ростом температуры испытания напряжения для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой $\sigma_{кр}$ линейно возрастают и описываются соотношением Клапейрона–Клаузиуса [1, 2]:

$$\frac{d\sigma_{кр}(T)}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_0} = -\frac{\Delta H}{T_0 \varepsilon_0}. \quad (1)$$

Здесь T_0 – температура равновесия фаз, ε_0 – деформация превращения при МП, ΔS и ΔH – изменение энтропии и энтальпии на единицу объема при МП. В монокристаллах $[001]_{B2}$ величина $\alpha = d\sigma_{кр}/dT = 8.2$ МПа/К. При $T < 400$ К величина СЭ, определенная при последовательном увели-

чении деформации в цикле «нагрузка–разгрузка» составила в среднем 3.5–4% в температурном интервале от 313 до 383 К. Эта величина является близкой к теоретическому значению деформации превращения $\varepsilon_0 = 4.5\%$ для $B2-B19'$ -МП при сжатии для данной ориентации [2, 14]. Анализ петель СЭ показывает, что после марформинга в монокристаллах $[001]_{B2}$ $B2-B19'$ -МП под нагрузкой с самого начала развивается с трансформационным упрочнением и $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ на этой стадии изменяется от 2 ГПа при 313 К до 8.0 ГПа при 383 К. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ при максимальной обратимой деформации в третьем цикле слабо меняется в температурном интервале от 313 до 383 К (вставка к рис. 4а).

В ориентации $[112]_{B2}$ после марформинга первая совершенная петля СЭ без необратимой деформации появляется при температуре 323 К. Максимальная температура, при которой наблюдается обратимая деформация 1.2% в цикле «нагрузка–разгрузка», является 353 К. Эта температура значительно ниже, чем в ориентации $[001]_{B2}$. В результате в кристаллах $[112]_{B2}$ после марформинга температурный интервал СЭ составляет не менее 30 К и почти в 3 раза меньше, чем в ориентации $[001]_{B2}$ (рис. 4). Из рис. 4б видно, что в ориентации $[112]_{B2}$ напряжения $\sigma_{кр}$ для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой увеличиваются с ростом температуры и также описываются соотношением (1). Величина $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$ для этой ориентации равна 6.25 МПа/К, и это значение меньше, чем в ориентации $[001]_{B2}$. Согласно соотношению (1) $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$ пропорциональна $1/\varepsilon_0$. Действительно, экспериментальное отношение $\alpha = d\sigma_{кр}/dT([001]_{B2}) / \alpha = d\sigma_{кр}/dT([112]_{B2}) = 1.3$ ока-

зывается близким к отношению теоретических величин $\epsilon_0([\bar{1}12]_{B2})/\epsilon_0([001]_{B2})=1.4$. Анализ петель СЭ показывает, что в монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ после марформинга $B2-B19'$ -МП под нагрузкой при 323 К с самого начала развивается с трансформационным упрочнением $\Theta=d\sigma/d\epsilon=2.9$ ГПа, а затем при 353 К $\Theta=d\sigma/d\epsilon=10$ ГПа. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ при максимальной обратной деформации в третьем цикле с увеличением температуры испытания не изменяется (вставка к рис. 4б). По величине $\Delta\sigma$ в монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ в 1.5 раза больше, чем в монокристаллах $[001]_{B2}$. Максимальную СЭ 4.5% наблюдали после второго цикла при 323 К, которая по величине была меньше, чем теоретическое значение $\epsilon_0=6.3\%$ для $B2-B19'$ -МП при сжатии для данной ориентации [2]. Затем СЭ уменьшается до 3–2% с увеличением температуры испытания (рис. 4б). Недостижение СЭ величины ϵ_0 после марформинга связано с уменьшением объема образца, испытывающего $B2-B19'$ -МП, из-за наличия дефектов после низкотемпературной деформации.

На рис. 5 представлены результаты исследования циклической стабильности сверхэластичного поведения монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии при 323 К после марформинга. В экспериментах по циклированию в циклах «нагрузка–разгрузка» анализировали изменение напряжения для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой $\sigma_{кр}$, величины $\Delta\sigma$ и появление необратимой деформации $\epsilon_{необ}$. Циклические эксперименты проводили следующим образом. Вначале задавали 10 циклов с постоянной деформацией в цикле «нагрузка–разгрузка». По завершении 10 циклов образец вынимали из установки и выдерживали в течение 24 ч при 296 К. После выдержки вновь задавали 10 циклов с постоянной деформацией и последующей выдержкой при 296 К. В монокристаллах $[001]_{B2}$ этот эксперимент повторяли до $n=100$, а в монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ до $n=40$.

Анализ представленных данных показывает, что монокристаллы $[001]_{B2}$ после марформинга характеризуются высокой стабильностью сверхэластичного поведения при 323 К. Как видно

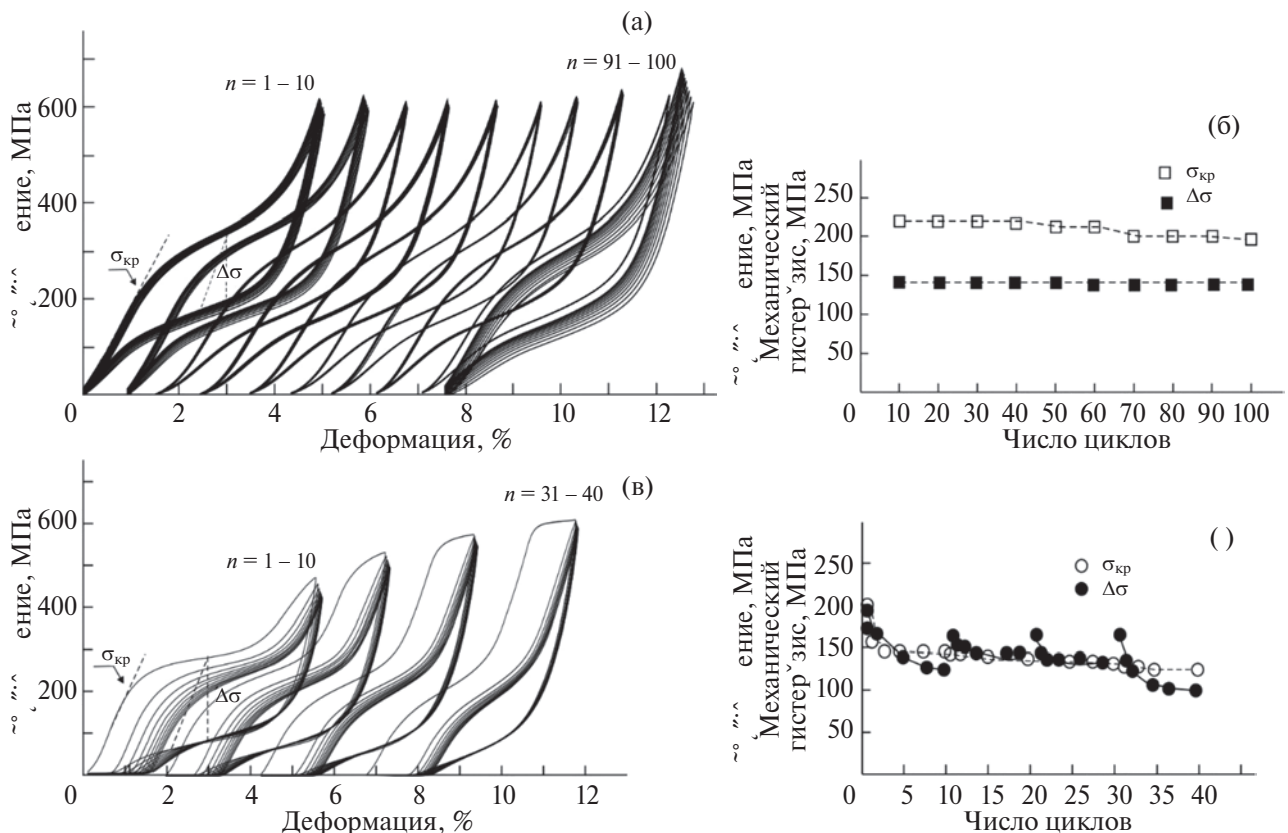


Рис. 5. Зависимость сверхэластичного поведения от числа циклов для монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга при сжатии при 323 К: (а), (б) – ориентация $[001]_{B2}$; (в), (г) – $[\bar{1}12]_{B2}$; (а), (в) – кривые «напряжение–деформация»; (б), (г) – критические напряжения $\sigma_{кр}$ и механический гистерезис $\Delta\sigma$. Каждые последующие 10 циклов смещены относительно предыдущих по деформации.

из рис. 5б, при первых 10 циклах с последующей выдержкой до $n=60$ с постоянно заданной деформацией 4% в цикле «нагрузка–разгрузка» значения $\sigma_{кр}$, $\Delta\sigma$ остаются постоянными и $\epsilon_{необ}$ при этом не появляется. При $n>60$ имеет место незначительное уменьшение $\sigma_{кр}$, но $\Delta\sigma$ остается неизменным, и не появляется $\epsilon_{необ}$. В монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ в первых 10 циклах происходит следующее. В первом цикле «нагрузка–разгрузка» заданная деформация составляла 4.5%. По завершении первого цикла после снятия нагрузки появилась $\epsilon_{необ}=0.5\%$. После двух циклов $\sigma_{кр}$ уменьшилось на 50 МПа относительно первого цикла. Уменьшение $\sigma_{кр}$ при повторяющихся циклах «нагрузка–разгрузка» происходило до $n=5$, а затем при $n>5$ значения $\sigma_{кр}$ становились неизменными (рис. 5г). До пятого цикла наблюдали увеличение необратимой деформации, которая при $n=5$ оказалась равной 1%. При $n>5$ деформация в цикле «нагрузка–разгрузка» стала равной 3.5% и до $n=10$ была полностью обратимой. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ после первого цикла «нагрузка–разгрузка» имел величину 200 МПа, которая монотонно уменьшалась при циклировании до 125 МПа в 10 цикле (рис. 5г). После 10 цикла образец выдерживали в течение 24 ч при температуре 296 К. После выдержки при заданной деформации 4.5% в цикле «нагрузка–разгрузка» $\sigma_{кр}$ для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой были меньше, чем до выдержки после первых 10 циклов.

При последующих циклах с выдержкой при 296 К значения $\sigma_{кр}$ монотонно уменьшались до 125 МПа при $n=40$ (рис. 5г). При заданной деформации 4.5% в цикле «нагрузка–разгрузка» при нагрузке в 11 цикле был достигнут уровень напряжений 500 МПа, при котором наблюдали переход к пластической деформации $B19'$ -мартенсита, равной 0.5%. При разгрузке эта деформация оказалась необратимой. Изменение $\epsilon_{необ}$ и величины $\Delta\sigma$ происходило аналогично первым пяти циклам. В этом случае при $n>15$, как и при $n>5$, деформация в цикле «нагрузка–разгрузка» стала равной 3.5% и до $n=20$ была полностью обратимой. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ при $n=11$ имел величину 175 МПа и затем монотонно уменьшился при $n=20$ до 150 МПа (рис. 5г). Аналогичную картину изменения $\epsilon_{необ}$ и $\Delta\sigma$ наблюдали при $n=21-30$ и $n=31-40$.

Хорошо известно, что циклическая стабильность сверхэластичного поведения определя-

ется уровнем напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ исходной высокотемпературной $B2$ -фазы [1, 2, 11]. Согласно ДСК-кривым, температурному интервалу СЭ и ранее выполненным исследованиям на монокристаллах TiNi близкого состава [2, 13], $\sigma_{0.1}$ для $B2$ -фазы монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ можно получить при температуре испытания выше 420 К.

На рис. 6 представлена температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии после закалки и марфформинга. Анализ представленных данных показывает, что $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы зависят от ориентации кристалла и после марфформинга эта зависимость усиливается. Видно, что в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ значения $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в обоих состояниях (после закалки и марфформинга) существенно ниже, чем в ориентации $[001]_{B2}$. В состоянии после закалки в температурном интервале от 400 до 573 К значения $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы изменяются от 350 до 400 МПа в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ и от 600 до 680 МПа в ориентации $[001]_{B2}$. Марфформинг приводит к уве-

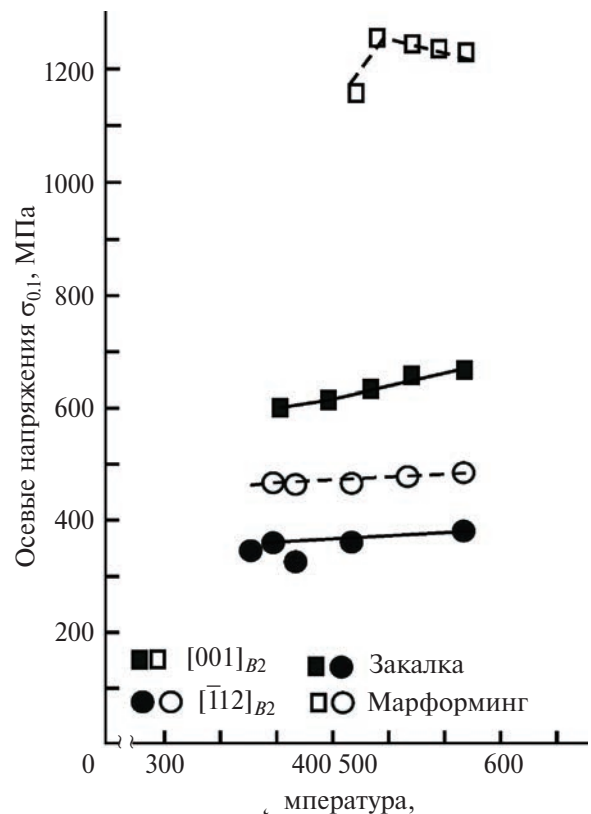


Рис. 6. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы для монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после закалки и марфформинга при сжатии.

личению $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в этом температурном интервале: в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ на 100 МПа, а в ориентации $[001]_{B2}$ на 550 МПа в среднем. Такое существенное различие в приросте напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы после марформинга может быть связано с различием в микроструктуре.

После низкотемпературной деформации сжатием до $\varepsilon=1.5\varepsilon_0$ и последующего отжига при 713 К в течение 0.5 ч электронно-микроскопические исследования микроструктуры обнаружили в обоих кристаллах R -фазу при 296 К, которая формируется вблизи дислокаций (рис. 7а). Обнаружение R -фазы при 296 К в тонких фольгах после марформинга хорошо

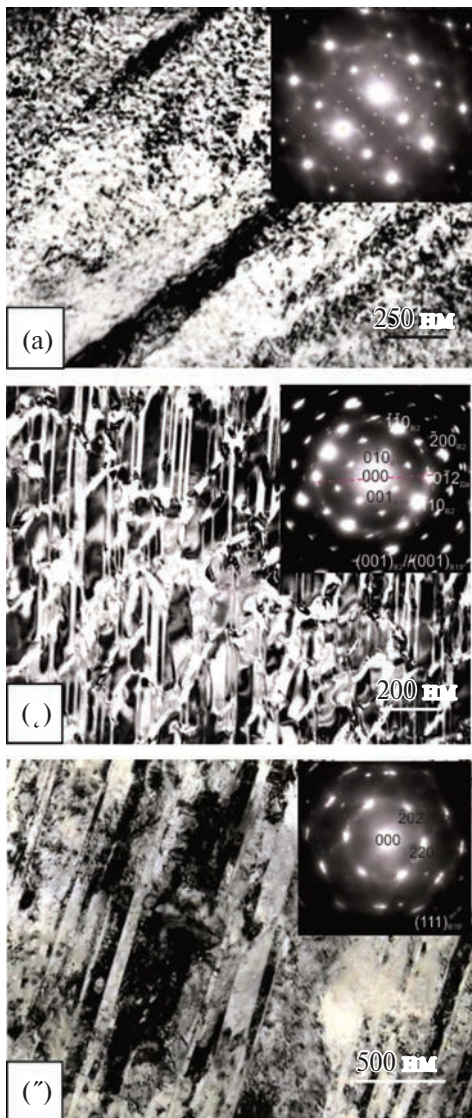


Рис. 7. Микроструктура монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга: (а) – R -фаза; (б) – ориентация $[001]_{B2}$, $(012)_{дв}$ двойники в $B19'$ -мартенсите; (в) – ориентация $[\bar{1}12]_{B2}$, $B19'$ -мартенсит не содержит $(012)_{дв}$ двойники.

согласуется с данными ДСК (рис. 3). Кроме R -фазы наблюдается остаточный $B19'$ -мартенсит (рис. 7б, в). Микродифракционный анализ показал, что в кристаллах $[001]_{B2}$ $B19'$ -мартенсит после марформинга содержит $(0\bar{1}2)_{дв}$ двойники толщиной 10–15 нм (рис. 7б). Эти двойники не являются решением феноменологической теории, описывающей $B2$ – $B19'$ -МП, и являются механическими двойниками, возникающими в процессе пластической низкотемпературной деформации $B19'$ -мартенсита в кристаллах $[001]_{B2}$ при сжатии при 203 К. Ранее такие двойники наблюдали в работе [13]. Эти двойники не были обнаружены в кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$. Основываясь на совместном анализе данных $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы и микроструктуры после марформинга, можно сделать вывод, что значительный рост $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в кристаллах $[001]_{B2}$ определяется наличием тонких $(0\bar{1}2)_{дв}$ двойников в остаточном $B19'$ -мартенсите. Микроструктура с $(0\bar{1}2)_{дв}$ двойниками является стабильной и не релаксирует при выдержке в течение 24 ч при 296 К. Это обеспечивает развитие СЭ в более широком температурном интервале и циклическую стабильность сверхэластичного поведения в повторяющихся циклах “нагрузка–разгрузка” в кристаллах $[001]_{B2}$ в отличие от кристаллов $[\bar{1}12]_{B2}$, где $(0\bar{1}2)_{дв}$ двойников в остаточном $B19'$ -мартенсите нет.

ВЫВОДЫ

В монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ низкотемпературная деформация сжатием $\varepsilon=1.5\varepsilon_0$ $B19'$ -мартенсита при 203 К и последующий отжиг при 713 К в течение 0.5 ч (марформинг) изменяет тип мартенситного превращения от одностадийного $B2$ – $B19'$ -МП в закаленных кристаллах к двухстадийному $B2$ – R – $B19'$ -МП после марформинга.

При деформации сжатием в монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ установлена ориентационная зависимость напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в температурном интервале от 400 до 573 К: $\sigma_{0.1}([001]_{B2}) > \sigma_{0.1}([\bar{1}12]_{B2})$. Марформинг приводит к увеличению $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы относительно закаленных кристаллов и усиливает ориентационную зависимость $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы. После марформинга значения $\sigma_{0.1}$ увеличились на 100 МПа в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ и на 550 МПа в $[001]_{B2}$ относительно закаленных кристаллов. В закаленных кристаллах $\sigma_{0.1}=350$ – 400 МПа в ориентации

$[\bar{1}12]_{B2}$ и $\sigma_{0.1} = 600\text{--}680$ МПа в $[001]_{B2}$. Физическая причина ориентационной зависимости $\sigma_{0.1}$ B2-фазы в монокристаллах сплава $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ после марформинга обусловлена различием в структуре остаточного B19'-мартенсита: наличием $(0\ 1\ 2)_{\text{дв}}$ двойников в B19'-мартенсите в кристаллах $[001]_{B2}$ и их отсутствием в кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$.

Марформинг приводит к развитию СЭ при деформации сжатием в монокристаллах $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$, которую не наблюдали в закаленных кристаллах. Температурный интервал СЭ и циклическая стабильность сверхэластичного поведения после марформинга зависят от ориентации кристалла, и их ориентационная зависимость определяется ориентационной зависимостью напряжений $\sigma_{0.1}$ B2-фазы.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2020-0022.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 284 p.
2. *Otsuka K., Ren X.* Physical metallurgy of Ti–Ni–based shape memory alloys // Prog. In Mater. Sci. 2005. V. 50. № 5. P. 135–678.
3. *Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.* Предпеходные явления и мартенитные превращения. Екатеринбург, УрО РАН, 1998. 368 с.
4. *Moghaddam N.S., Saedi S., Amerinatanzi A., Hinojos A., Ramazani H., Kundin J., Mills M.J., Karaca H., Elahinia M.* Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment // Sci. Reports. 2019. V. 9. P. 41.
5. *Choi W.S., Pang E.L., Ko W.S., Jun H., Bong H.J., Kirchlechner C., Raabe D., Choi P.P.* Orientation-dependent plastic deformation mechanisms and competition with stress-induced phase transformation in microscale NiTi // Acta Mater. 2021. V. 208. P. 116731.
6. *Elahina M., Moghaddam N.S., Andani M.T., Amerinatanzi A., Bimber B., Hamilton R.F.* Fabrication of TiNi through additive manufacturing: A review // Prog. In Mater. Sci. 2016. V. 83. P. 630–663.
7. *Yang Y., Sun J., Ding X.* Superelasticity induced a strain gradient // Shap. Mem. Superelasticity. 2023. V. 9. P. 231–239.
8. *Гурсова С.Л., Полетика Т.М., Бумпер С.М., Лотков А.И., Кудряшов А.Н.* Мультистадийность мартенситных превращений в нанокристаллическом сплаве Ti–50.9 ат.% Ni // Изв. Вузов. Физика. 2021. Т. 64. № 10. С. 124–130.
9. *Деркач М.А., Шереметьев В.А., Коротницкий А.В., Прокошкин С.Д.* Исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti–18Zr–15Nb в различных температурно-скоростных условиях // ФММ. 2023. Т. 124. № 9. С. 873–883.
10. *Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г., Понов Н.А.* Структура и механические свойства стареющего сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ с эффектами памяти формы после механо-термической обработки // ФММ. 2023. Т. 124. № 2. С. 239–247.
11. *Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Pobedennaya Z.V., Yakovleva L.P., Vyrodova A.V., Kuksgauzen I.V.* Orientation dependence of shape memory effect and superelasticity in $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ high-entropy alloy single crystals // Shap. Mem. Superelasticity. 2023. V. 9. P. 300–312.
12. *Hornbogen E., Mertinger V., Wurzel D.* Microstructure and tensile properties of tow binary NiTi-alloys, Scripta Mater // Scripta Mater. 2001. V. 44. № 1. P. 171–178.
13. *Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Vyrodova A.V., Saraeva A.A., Pobedennaya Z.V.* Effect of marforming on superelasticity and shape memory effect of $[001]$ -oriented $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{49.7}$ alloy single crystals under compression // J. Alloys and Compd. 2021. V. 896. P. 162841.
14. *Sehitoglu H., Hamilton R., Canadinc D., Zhang X.Y., Gall K., Karaman I., Chumlyakov Y., Maier H.J.* Detwinning in NiTi alloys // Metall. And Mat. Trans. A. 2003. V. 34. № 5. P. 6–13.
15. *Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Saraeva A.A., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V.* Effect of the surface oxide layer on shape memory effect and superelasticity of $[011]$ -oriented Ti–50.1Ni single crystals // Metals. 2022. V. 12. Paper 1932.
16. *Hornbogen E.* The effect of variables on martensitic transformation temperatures // Acta Metall. 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.
17. *Carroll M.C., Somsen Ch., Eggeler G.* Multiple-step martensite transformations in Ni-rich Ni–Ti shape memory alloys // Scripta Mater. 2004. V. 50. P. 187–192.

ORIENTATION DEPENDENCE OF CYCLIC STABILITY OF SUPERELASTICITY OF $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ ALLOY SINGLE CRYSTALS UNDER COMPRESSION

I. V. Kireeva^{1,*}, Yu. I. Chumlyakov¹, A. V. Vyrodova¹,
A. A. Saraeva¹, Z. V. Pobedennaya¹, and E. C. Marchenko¹

¹*Siberian Physical-Technical Institute, National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: kireeva@spti.tsu.ru*

The effect of marforming (low-temperature compression deformation of $B19'$ -martensite at 203 K and subsequent annealing at 713 K for 0.5 h) on superelasticity (SE), temperature range of SE, and cyclic stability of superelastic behavior 323 K are studied on $[001]_{B2}$ and $[\bar{1}12]_{B2}$ single crystals of the $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ (at %) alloy under compression. It is shown that marforming leads to an increase in the offset yield strength $\sigma_{0.1}$ of the high-temperature $B2$ -phase and to the development of SE, which was not observed in quenched crystals. The orientation dependence of the SE temperature range and the cyclic stability of superelastic behavior, which is determined by the orientation dependence of the $\sigma_{0.1}$ stresses of the $B2$ -phase, is established. The maximum SE temperature range is 87 K, and the cyclic stability of superelastic behavior at a temperature of 323 K is sound in the $[001]_{B2}$ orientation with a high $\sigma_{0.1}$ stress level of the $B2$ -phase.

Keywords: single crystals of $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ alloy, superelasticity, cyclic stability, compression

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2024 г. Ю. Н. Симонов^а, М. Ю. Симонов^а, Ю. В. Калетина^б, А. Ю. Калетин^{б, *}

^аПермский национальный исследовательский политехнический университет,
Комсомольский просп., 29, Пермь, 614990 Россия

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

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

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Исследовано влияние структуры на прочность и трещиностойкость мартенситностареющей стали при циклическом нагружении. Рассмотрено влияние дисперсности интерметаллидных выделений, образовавшихся в процессе отпуска, на циклическую трещиностойкость. Обсуждается изменение характеристик циклической трещиностойкости исследованной стали в зависимости от размеров элементов микроструктуры, режимов закалки и последующего отпуска. Показано, что в мартенситностареющей стали с крупнозернистой структурой наблюдается высокий уровень околопороговой циклической трещиностойкости, вероятно, связанный с соотношением числа циклов нагружения и размера зоны циклической пластической деформации.

Ключевые слова: мартенситностареющая сталь, зерно, пакет, интерметаллидные выделения, прочность, циклическая трещиностойкость, зона циклической пластической деформации

DOI: 10.31857/S0015323024080147 EDN: JVLOZU

ВВЕДЕНИЕ

Мартенситностареющие стали (МСС) демонстрируют превосходные свойства благодаря протеканию мартенситного превращения при закалке, а также возможности старения этого мартенсита, когда сплав содержит такие элементы, как Ti, Al, Mo или Co [1–10]. Эти стали широко используются в промышленности при производстве ответственных изделий, требующих сочетания высокой прочности и хорошей ударной вязкости, например, в прецизионных деталях аэрокосмической техники или компонентах ядерных реакторов [11].

Мартенситностареющие стали при высоком уровне прочности, обусловленном выделением интерметаллидов, обладают вполне удовлетворительной пластичностью, а также низкой склонностью к хрупкому разрушению. Высокий комплекс механических свойств МСС обеспечивается образованием практически безуглеродистого пакетного Fe–Ni-мартенсита и равномерно распределенными в его кристаллах-рейках наноразмерными интерметаллидными выделениями, чаще всего – фазы Ni₃Ti.

В работе [12] авторами исследовано влияние параметров структуры наиболее распространенных отечественных МСС на их трещиностойкость при однократном – статическом и динамическом нагружении. Эти результаты позволяют более обоснованно подходить к выбору режимов отпуска (старения) мартенситностареющих сталей в зависимости от основного вида нагружения: статического или динамического.

Естественно, что в процессе эксплуатации детали из МСС подвергаются не только однократному, но и циклическим видам нагружения. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния параметров структуры на циклическую трещиностойкость одной из самых распространенных отечественных мартенситностареющих сталей – 03X11H10M2T (ЭП-678).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследуемой стали приведен в табл. 1.

Промышленные слитки подвергали горячей ковке, затем из поковок вырезали темплеты, из

Таблица 1. Химический состав исследуемой стали 03X11N10M2T

Содержание элементов, % мас.										
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al
0.035	0.18	0.11	0.006	0.006	10.8	9.50	–	1.90	0.71	0.09

которых готовили образцы для исследований. Образцы закаливали от 920°C и 1200°C в воде, отпускали при температурах 300, 440, 500, 560°C в течение 3 ч, а также проводили двухступенчатый отпуск 300°C+500°C.

Тонкую структуру стали исследовали в трансмиссионном электронном микроскопе JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ, фольги готовили в фосфорно-хромовом электролите по стандартной методике.

Исследование микромеханизмов разрушения проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N при ускоряющем напряжении 15кВ и увеличениях 300–15 000 крат.

Стандартные механические характеристики при растяжении (σ_B , $\sigma_{0.2}$, δ , ψ) определяли на образцах с диаметром рабочей части 5 мм, согласно ГОСТ 1497–84, на испытательной машине Instron-SATEC 300 LX. Значение характеристик в каждом случае определяли как среднее арифметическое результатов испытаний 3–5 образцов.

Испытания на циклическую трещиностойкость (ЦТ) проводили на машине жесткого нагружения при почти отнулевом цикле, $R=0.05$, частота нагружения – 14 Гц. Использовали компактные образцы на внецентренное растяжение размерами 60×62.5×10 мм. Слежение за ростом трещины осуществляли с помощью инструментального микроскопа; точность измерения длины трещины 0.05 мм. Подсчет числа циклов нагружения начинали после подрастания трещины на 3 мм от вершины надреза. Для построения диаграммы циклической трещиностойкости использовали от 4 до 6 образцов. Определение характеристик ЦТ и построение диаграмм ЦТ выполняли в соответствии с рекомендациями РД 50-345-82.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние микроструктуры пакетного мартенсита на характеристики прочности и трещиностойкости мартенситностареющей стали 03X11N10M2T подробно рассмотрено нами в работе [12]. Было показано, что после закалки от температур 900–950°C в стали, наблюдается мартенситная структура, в которой присутствует 1–3% остаточного аустенита. С повышением температуры нагрева под закалку элементы микроструктуры (зерна аустенита, мартенситные пакеты, толщина мартенситных реек) укрупняются [12]. Характерная структура стали 03X11N10M2T после закалки от 920°C и последующего отпуска при 560°C приведена на рис. 1.

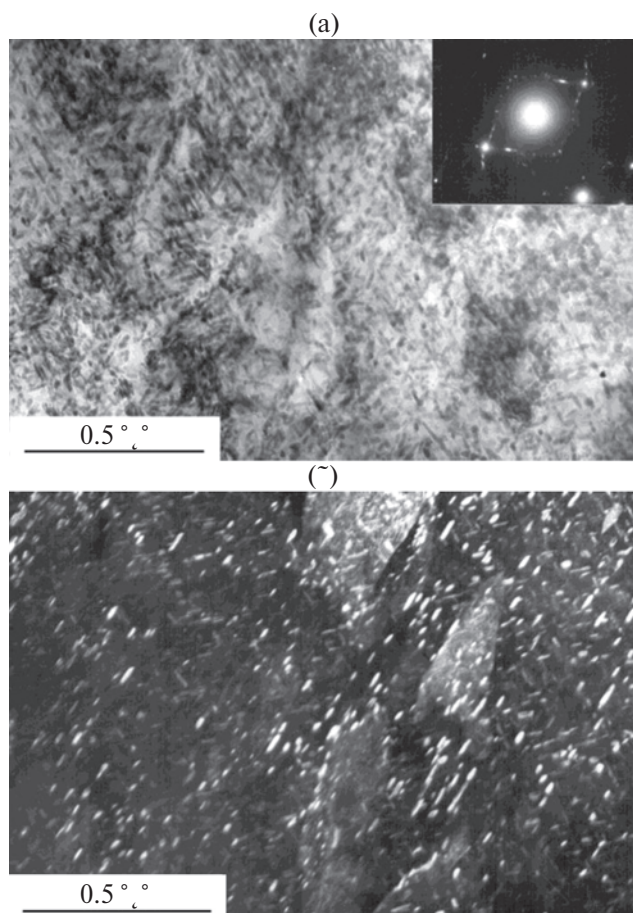


Рис. 1. ПЭМ-изображение структуры стали 03X11N10M2T после закалки от 920°C в воде и последующего отпуска при 560°C в течение 3 ч: а – светлое поле; б – темное поле в рефлексе фазы старения.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в структуре присутствуют интерметаллиды фазы Ni_3Ti размером от 0.05 до 0.2 мкм.

После закалки от $920^\circ C$ предел текучести ($\sigma_{0.2}$) стали составил 870 МПа. После отпуска при температурах $300\text{--}560^\circ C$ предел текучести повышается до $910\text{--}1000$ МПа соответственно. Проведение двухступенчатого отпуска при температурах $300+500^\circ C$ повышает $\sigma_{0.2}$ до 1450 МПа, при этом дисперсность фазы старения увеличивается.

Впервые диаграмма циклической трещиностойкости (ДЦТ) была построена Парисом и Эрдоганом [13] и представляет собой зависимость скорости роста трещины (V) при циклическом нагружении от размаха коэффициента интенсивности напряжений (ΔK), построенную в двойных логарифмических координатах. ДЦТ включает 3 участка. Первый участок – низкоамплитудный или околопороговый, охватывает интервал скоростей роста от 10^{-10} до 10^{-8} м/цикл; второй участок – среднеамплитудный или парисовский, скорость роста трещины на данном участке подчиняется зависимости Париса: $V=C(\Delta K)^n$ или $\lg V=\lg C+n\lg \Delta K$, где C – коэффициент и n – показатель степени, и охватывает

интервал от 10^{-8} до 10^{-6} м/цикл; и высокоамплитудный, на котором скорость роста трещины стремится к бесконечности.

На рис. 2 представлены диаграммы циклической трещиностойкости стали 03X11H10M2T после различных режимов отпуска. Анализ диаграмм и характеристик циклической трещиностойкости показал, что самым высоким сопротивлением росту усталостной трещины во всем исследованном диапазоне изменения ΔK мартенситностаареющая сталь 03X11H10M2T обладает непосредственно после закалки.

Был проведен фрактографический анализ изломов (рис. 3). Установлено, что в околопороговой области ($V \approx 10^{-9}$ м/цикл) и на парисовском участке ДЦТ ($V \approx 5 \cdot 10^{-8} \dots 1 \cdot 10^{-7}$ м/цикл) в большинстве случаев реализуется усталостный микромеханизм подрастания трещины. На поверхности изломов в околопороговой области наблюдаются фестоны с субтранскристаллитными бороздками, которые представляют след медленного роста усталостной трещины вдоль кристаллов пакетного мартенсита, а в пределах парисовского участка – площадки с транскристаллитными бороздками (рис. 3а, б). Трещина подрастает преимущественно по усталостному микромеханизму в пределах парисовского участка, о чем свидетельствует величина показателя степени в уравнении Париса, n , который, независимо от режима отпуска, изменяется в пределах от 1.8 до 2.3.

Снижение температуры отпуска с 560 до $500^\circ C$ приводит к измельчению выделений некогерентной упрочняющей фазы с 70 до 30 нм и уменьшению межчастичного расстояния со 170 до 110 нм, в результате увеличивается сопротивление пластической деформации почти в 1.5 раза и незначительно изменяются характеристики ЦТ: в низкоамплитудной области при $\Delta K < 20$ МПа \cdot м $^{1/2}$ различия в скорости роста трещины не превышают двух раз, при $\Delta K > 20$ МПа \cdot м $^{1/2}$ эти различия становятся еще меньше. Фрактографический анализ не выявил существенных различий в микромеханизмах роста усталостной трещины. Вероятно, небольшие различия в уровне ЦТ связаны с тем, что в стали с более дисперсными выделениями и, соответственно, с меньшим межчастичным расстоянием, критическая дислокационная структура формируется за меньшее число циклов нагружения.

После двухступенчатого отпуска наблюдали дальнейшее уменьшение размеров некогерент-

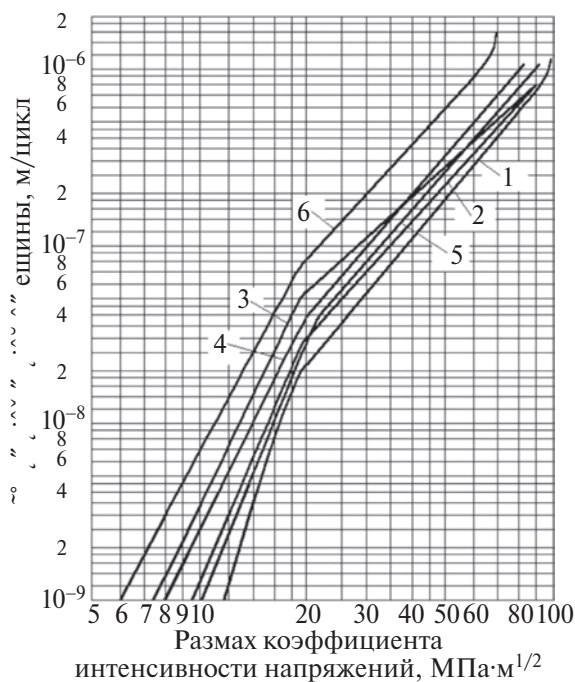


Рис. 2. Диаграммы циклической трещиностойкости стали 03X11H10M2T после различных режимов отпуска (исходное состояние – закалка $920^\circ C$, вода):

1 – без отпуска (исходное состояние); 2 – отпуск $300^\circ C$; 3 – отпуск $440^\circ C$; 4 – отпуск $500^\circ C$; 5 – отпуск $560^\circ C$; 6 – отпуск $300^\circ C + 500^\circ C$.

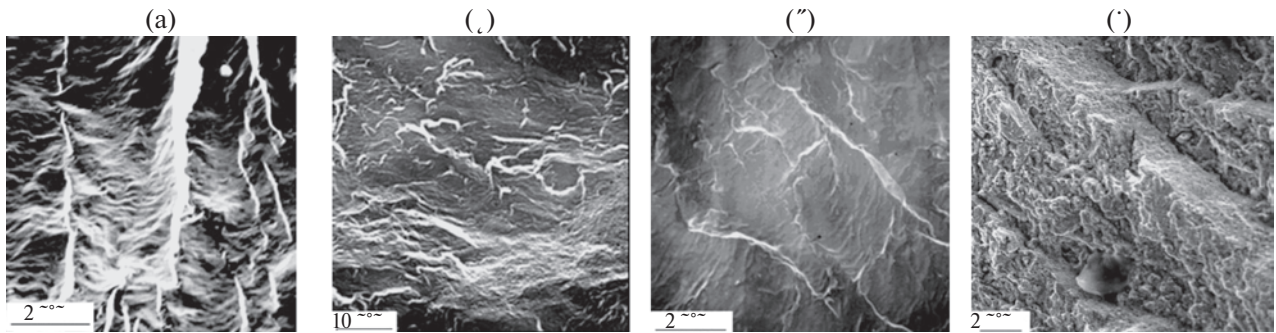


Рис. 3. РЭМ-изображение микрорельефа поверхности усталостных изломов стали 03X11N10M2T: а – закалка 920°C+отпуск 500°C; околопороговая область ($V=10^{-9}$ м/цикл); б – закалка 920°C+отпуск 500°C, парисовский участок ДЦТ ($V=10^{-7} - 10^{-6}$ м/цикл); в – закалка 1200°C+отпуск 500°C, околопороговая область ($V=10^{-9}$ м/цикл); г – закалка 920°C+отпуск 440°C, околопороговая область ($V=10^{-9}$ м/цикл).

ных выделений упрочняющей фазы Ni_3Ti до 15 нм и межчастичного расстояния до 70 нм, при этом скорость роста усталостной трещины увеличивается более чем в 5 раз при заданном ΔK . Такое изменение уровня ЦТ не может быть связано только с уменьшением числа циклов нагружения, необходимого для очередного микропроскока усталостной трещины. Наличие участков хрупкого разрушения, наблюдаемых при фрактографическом исследовании, объясняет такое снижение уровня ЦТ. На наш взгляд, появление участков хрупкого разрушения связано с тем, что по мере уменьшения межчастичного расстояния напряжение «проталкивания» дислокаций увеличивается и становится сравнимым с напряжением хрупкого разрушения отдельных, наиболее неблагоприятно ориентированных пакетов мартенсита.

Укрупнение элементов микроструктуры при повышении температуры нагрева под закалку независимо от режима последующего

отпуска приводит к повышению характеристик циклической трещиностойкости МСС во всем исследованном диапазоне изменения ΔK (табл. 2, рис. 4). Наибольшие различия в скорости роста трещины при заданном значении ΔK наблюдали в низкоамплитудной области, причем, чем ниже уровень прочности МСС, тем больше эффект повышения околопороговой ЦТ. Так, в МСС без выделений (отпуск при 300°C, $\sigma_{0.2} = 900-910$ МПа) при $\Delta K < 20$ МПа $m^{1/2}$ различия в скорости роста трещины достигают 3.5–4 раз, в то время как в МСС с самыми дисперсными некогерентными выделениями (отпуск 300°C + отпуск 500°C, $\sigma_{0.2} = 1430-1450$ МПа) различия в скорости не превышают 2 раз.

В высокоамплитудной области различия в ЦТ соответствуют различиям в уровне характеристик статической трещиностойкости [1]: чем больше различия в I_c (предел трещиностойко-

Таблица 2. Влияние режима отпуска на характеристики циклической трещиностойкости стали 03X11N10M2T

Режим термообработки	Параметры ЦТ					Сост. изломов при $V = 10^{-9} / 10^{-7}$, м/цикл
	ΔK^{-9}	ΔK^{-8}	ΔK^*	ΔK^{-6}	n	
Зак. 920°C + отп. 300°C	8.0	15.2	34.5	102	2.1	СТБ / ТБ
Зак. 1200°C + отп. 300°C	10.8	19.6	41	104	2.3	СТБ / ТБ
Зак. 920°C + отп. 500°C	8.5	14.0	31	80	2.3	СТБ / ТБ
Зак. 1200°C + отп. 500°C	11.0	17.0	36	95	2.3	СТБ / ТБ
Зак. 920°C + отп. 300°C + 500°C	5.6	11.0	21.5	62	2.1	СТБ+СТС / ТБ+ТС
Зак. 1200°C + отп. 300°C + 500°C	6.3	12.5	26.5	78	2.0	СТБ+СТС / ТБ+ТС

Примечание: ΔK^{-9} , ΔK^{-8} , ΔK^* , ΔK^{-6} , МПа $m^{1/2}$ – размах коэффициента интенсивности напряжений при скорости роста трещины 10^{-9} , 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} м/цикл соответственно; «Сост. изломов при $V = 10^{-9} / 10^{-7}$ м/цикл» – в данной графе указаны рельефные составляющие усталостных изломов при скорости роста трещины 10^{-9} и 10^{-7} м/цикл, установленные при фрактографических исследованиях; СТБ – субтранскристаллитные бороздки; ТБ – транскристаллитные бороздки; СТС – субтранскристаллитный скол.

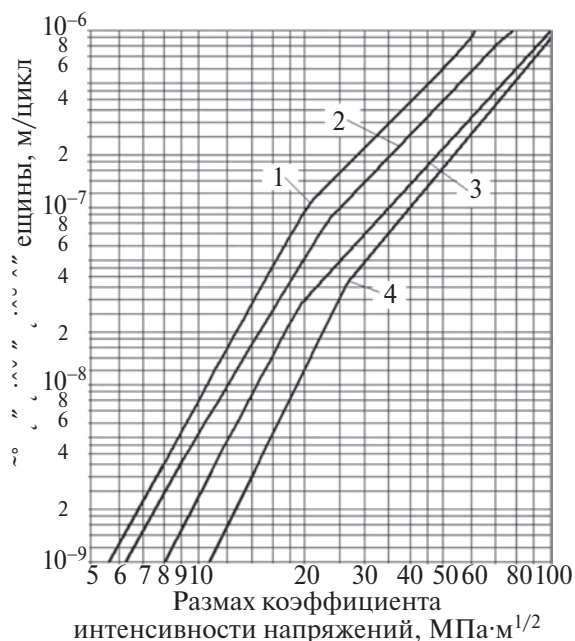


Рис. 4. Влияние температуры нагрева под закалку на циклическую трещиностойкость стали 3Х11Н10М2Т: 1 – закалка 920°C, вода и отпуск 300°C+500°C; 2 – закалка 1200°C, вода и отпуск 300°C+500°C; 3 – закалка 920°C, вода и отпуск 300°C; 4 – закалка 1200°C, вода и отпуск 300°C.

сти) крупнозернистой и мелкозернистой МСС, тем существеннее и разница в ΔK^{-6} .

Фрактографический анализ, проведенный при двух уровнях скорости роста трещины, показал, что в стали 03Х11Н10М2Т практически всегда реализуются только усталостные микро-механизмы подрастания трещины: в низкоамплитудной области это субтранскристаллитная усталость, на парисовском участке и в высокоамплитудной области – транскристаллитная усталость (см. табл. 2). Отличительными особенностями субтранскристаллитной усталости крупнозернистой МСС являются более широкие фестоны, несколько больший шаг бороздок и признаки смятия поверхности излома (рис. 3в).

О том, что в процессе циклического нагружения трещина в МСС подрастает по усталостному микромеханизму, свидетельствует уровень значений показателя степени в уравнении Париса, который, независимо от режима термообработки, изменяется в пределах от 2.0 до 2.3 (табл. 2).

Единственным исключением можно считать МСС с самыми дисперсными некогерентными выделениями, полученными в результате двухступенчатого отпуска. В этом случае зафиксированы самые низкие характеристики ЦТ, а на поверхности изломов образцов как при низких, так и при высоких значениях ΔK , наряду с релье-

фом, характерным для усталостного роста трещины, наблюдаются фасетки скола.

Итак, укрупнение элементов структуры, независимо от структурного состояния МСС, приводит к повышению сопротивления росту усталостной трещины в низкоамплитудной (околопороговой) области. Результаты фрактографических исследований показывают, что этот эффект нельзя объяснять сменой микро-механизма роста трещины или включением в процесс подрастания трещины какого-то дополнительного микромеханизма, поскольку на поверхности излома в этих случаях наблюдаются только фестоны с субтранскристаллитными бороздками.

Повышение пороговой ЦТ крупнозернистых сталей с феррито-перлитной структурой часто связывают с повышенным уровнем остаточных сжимающих напряжений или, другими словами, с проявлением эффекта Элбера [14]. Однако повышение пороговой ЦТ сталей с пакетным мартенситом и продуктами его распада нельзя объяснить эффектом Элбера, поскольку он характерен только для материалов с низким уровнем сопротивления пластической деформации ($\sigma_{0.2} = 300\text{--}500$ МПа), а в высокопрочных сталях этот эффект отсутствует.

Повышение пороговой ЦТ крупнозернистых высокопрочных сталей можно объяснить проявлением эффекта закрытия трещины, связанного с большей шероховатостью поверхности изломов [15], и, как следствие, с уменьшением эффективного ΔK за счет локального схватывания, тем более что фрактографический анализ выявил следы смятия поверхности изломов. Однако, как следует из работ [15, 16], этот эффект приводит к сравнительно небольшому повышению околопороговой ЦТ, и проявлением только этого эффекта нельзя объяснить значительное повышение околопороговой ЦТ, наблюдаемое в крупнозернистых МСС со структурой пакетного мартенсита.

Переходя к выяснению причин дополнительного повышения околопороговой ЦТ крупнозернистых сталей со структурой пакетного мартенсита, необходимо отметить, что ДЦТ всех без исключения материалов на переходе от околопорогового участка к парисовскому имеют перегиб. По данным некоторых исследователей [17], природа этого перегиба связана с тем, что при $\Delta K = \Delta K_{\Pi}$ (ΔK_{Π} – размах коэффициента интенсивности напряжений в точке перегиба ДЦТ) в объем зоны циклической пластической

деформации (ЗЦПД) начинает устойчиво включаться характерный элемент структуры, чаще всего имеющий высокоугловые границы. Термин «устойчивое включение» не всегда означает равенство линейных размеров ЗЦПД и элемента структуры. Чаще всего при устойчивом включении размер ЗЦПД должен быть несколько больше размера структурного элемента; равенство линейных размеров можно рассматривать как некий предельный случай устойчивого включения. На наш взгляд, величина соотношения между размером ЗЦПД и размером элемента структуры зависит от наличия и типа субструктуры. Если субструктура отсутствует, то соотношение размера ЗЦПД и размера структурного элемента ($r_{\text{ЗЦПД}}/d$) в момент перегиба должно быть максимальным; при наличии субструктуры соотношение $r_{\text{ЗЦПД}}/d$ должно уменьшаться тем сильнее, чем более эффективными барьерами для движущихся дислокаций являются элементы субструктуры. Так, например, Георгиев [17] установил, что для низкоуглеродистых строительных сталей типа 09Г2С в точке перегиба $r_{\text{ЗЦПД}}/d_3 = 2$, т.е. в момент перегиба в сечение ЗЦПД укладывались 2 ферритных зерна. С другой стороны, для титановых сплавов с пакетной видманштеттовой структурой $r_{\text{ЗЦПД}}/d_n = 1$ [18], то есть в момент перегиба в сечение ЗЦПД укладывался один пакет.

Расчет соотношения между размером ЗЦПД и размерами элементов микроструктуры, проведенный для низкоотпущенной мартенситной стали 07Х3ГНМ (расчет размера ЗЦПД вели по формуле Канасава: $r_{\text{ЗЦПД}} = 0.0075 (\Delta K_{\text{п}}/\sigma_{0.2})^2$), показал, что в момент перегиба в сечение ЗЦПД укладывается 1.7–1.8 мартенситных пакета [19].

После высокого отпуска пакетно-речечное строение низкоуглеродистого мартенсита трансформируется в структуру, состоящую из дисперсных субзерен и небольшой доли карбидных частиц. Другими словами, после высокого отпуска сетка межпакетных высокоугловых границ исчезает, и единственными высокоугловыми границами остаются межзеренные границы. Аналогичный расчет, проведенный для высокоотпущенной стали 07Х3ГНМ, свидетельствует о том, что в данном случае в момент перегиба ДЦТ, в сечение зоны укладывается 1.5–1.7 зерна аустенита [19]. Несколько меньшее соотношение между размером зоны и размером зерна аустенита, по всей вероятности, говорит о том, что границы субзерен α -фазы являются чуть более эффективными препятствиями на пути дисло-

каций по сравнению с межречечными границами пакетного мартенсита.

Дополнительным фактом, который свидетельствует о важной роли размеров элементов структуры в формировании перегиба, является различный характер перегиба. В стали 03Х11Н10М2Т, не упрочненной дисперсными выделениями, с мелким зерном, перегиб «острый» (см. рис. 4, режим 3). Особенность стали с крупными элементами структуры заключается в плавном характере перегиба, который, несомненно, связан с большей дисперсией размеров пакетов: при наличии в структуре различных по величине пакетов, они последовательно включаются в объем ЗЦПД, и перегиб растягивается на некоторый интервал значений ΔK (см. рис. 4, режим 4).

Как было показано, в МСС укрупнение элементов структуры во всех случаях приводит к увеличению ЦТ в околопороговой области.

Важной особенностью закаленных с различных температур МСС является то, что их сопротивление пластической деформации слабо зависит от размеров элементов микроструктуры (зерен и пакетов), а определяется, главным образом, размерами элементов субструктуры и плотностью дислокаций в их внутренних объемах. Отсюда следует, что при заданном значении ΔK размер ЗЦПД, независимо от размеров элементов структуры, оказывается практически одинаковым. Поэтому для создания критической дислокационной структуры, непосредственно предшествующей очередному микроскачку усталостной трещины, в стали с крупными пакетами при неизменном размере ЗЦПД требуется большее число циклов нагружения.

Таким образом, высокий уровень околопороговой ЦТ МСС с крупнозернистой структурой без выделений объясняется одновременным действием двух механизмов: во-первых, снижением эффективного ΔK за счет локального схватывания поверхностей излома; а во-вторых, и это главное, — увеличением числа циклов нагружения, необходимого для очередного микроскачка трещины, в связи с изменившимся соотношением между размером ЗЦПД и размером элемента микроструктуры, внутри которого происходит «накачка» дислокаций.

Для дисперсионно-упрочненных сплавов Хорнбогеном [20] была предложена следующая формула для расчета размера ЗЦПД:

$$r = 1/8\pi(\Delta K/\sigma_{0.2})^2.$$

Таблица 3. Соотношение между размером зоны циклической пластической деформации и элементами микроструктуры стали 03X11H10M2T в точке перегиба диаграммы циклической трещиностойкости

Режим термообработки, размер пакета	$\sigma_{0,2}$, МПа	ΔK_n , МПа м ^{1/2}	r^* , мкм	r^*/d_n	λ , нм	r^*/λ
Зак. 920°C + отп. 300°C, $d_n = 14.5$ мкм	910	20	19.3	1.4	—	—
Зак. 1200°C + отп. 300°C, $d_n = 36$ мкм	900	33	54	1.5	—	—
Зак. 920°C + отп. 500°C	1380	20	8.4	0.7	100	84
Зак. 1200°C + отп. 500°C	1350	23	11.6	0.32	110	105
Зак. 920°C + отп. 560°C	1000	20	16.0	—	170	94
Зак. 920°C + отп. 300°C + 500°C	1450	19	6.8	0.57	70	97
Зак. 1200°C + отп. 300°C + 500°C	1430	21	8.6	0.24	80	107

Примечание: r^* – размер ЗЦПД в момент перегиба; d_n – размер пакета; λ – межчастичное расстояние; r^*/λ – количество частиц упрочняющей фазы, которое укладывается в сечение ЗЦПД в момент перегиба.

Расчет, проведенный с использованием данной формулы, показал, что для МСС, не упрочненных дисперсными выделениями, соотношение между размером ЗЦПД и размером мартенситного пакета в момент перегиба на диаграмме циклической трещиностойкости также достаточно хорошо выполняется (табл. 3).

В тех случаях, когда МСС 03X11H10M2T была упрочнена дисперсными выделениями, это соотношение не выполнялось (см. табл. 3). При этом в момент перегиба ДЦТ в сечение ЗЦПД укладывалось менее одного пакета, и, чем выше был уровень сопротивления пластической деформации, тем меньшая часть пакета укладывалась в сечение ЗЦПД. Кроме того, было отмечено, что перегиб по своему характеру всегда оставался «острым», независимо от размера пакетов (см. рис. 4, режимы 1 и 2).

В связи с этим авторами высказано предположение, что в МСС с дисперсными выделениями момент перегиба на ДЦТ определяется не соотношением размера пакета и размера ЗЦПД, а длиной линии скольжения, в пределах которой укладывается определенное количество дисперсных выделений. В данном случае длина линии скольжения и является, по сути, размером ЗЦПД. Расчет, проведенный по формуле Хорнбогена, показал, что в момент перегиба в сечение ЗЦПД укладывается примерно одинаковое количество дисперсных выделений (см. табл. 3).

Таким образом, в мартенситностареющей стали с дисперсными выделениями переход от

околопорогового участка к парисовскому, независимо от размера пакетов, происходит в тот момент, когда в полосе скольжения, ограниченной размером ЗЦПД, укладывается примерно 80–100 дисперсных частиц.

В связи со всем вышесказанным, можно утверждать, что в мартенситностареющей стали с дисперсными выделениями эффект повышения околопороговой ЦТ, связанный с укрупнением элементов микроструктуры, отсутствует, а относительно небольшое повышение ЦТ в околопороговой области следует связывать только с эффектом закрытия трещины за счет большей шероховатости поверхности излома.

ВЫВОДЫ

1. Снижение дисперсности некогерентных выделений в процессе отпуска мартенситностареющей стали 03X11H10M2T (отп. 560°C → отп. 500°C → отп. 300°C + отп. 500°C) приводит к заметному снижению характеристик циклической трещиностойкости во всем исследованном диапазоне изменения ΔK .

2. Укрупнение элементов микроструктуры, независимо от режима последующего отпуска, приводит к повышению характеристик циклической трещиностойкости стали 03X11H10M2T, во всем исследованном диапазоне изменения ΔK . Наибольшие различия в скорости роста трещины при заданном значении ΔK наблюдали в низкоамплитудной области, причем, чем ниже уровень прочности МСС, тем больше эффект

повышения околупороговой циклической трещиностойкости.

3. Высокий уровень околупороговой циклической трещиностойкости стали 03X11H10M2T, с крупнозернистой структурой без выделений объясняется, главным образом, увеличением числа циклов нагружения, необходимого для очередного микроскачка трещины, в связи с изменившимся соотношением между размером ЗЦПД и размером элемента микроструктуры, внутри которого происходит «накачка» дислокаций.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы «Структура» г.р. № 122021000033-2 и «Давление» г.р. № 122021000032-5).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Y., Yang K., Sha W., Cleland D.J. Microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa Co-free maraging steel after aging at 753 K // Metall. Mater. Trans. A. 2004. V. 35. № 9. P. 2747–2755.
2. Wang W., Yan W., Duan Q., Shan Y., Zhang Z., Yang K. Study on fatigue property of a new 2.8 GPa grade maraging steel // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 3057–3063.
3. Tariq F., Naz N., Baloch R.A. Effect of cycling aging on mechanical properties and microstructure of maraging steel 250 // J. Mater. Eng. Perf. (JMEP). 2010. V. 19. P. 1005–1014.
4. Hou H., Li H.F., Jin Y.C., Wang X.R., Wen Z.Q. Effect of heat treatment temperature on the mechanical properties of low-temperature high strength maraging steel // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 601. P. 1–6.
5. Wang B., Duan Q.Q., Zhang P., Zhang Z.J., Li Z.F., Zhang X.W. Investigation on the cracking resistances of different ageing treated 18Ni maraging steels // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 771. P. 138553.
6. Xu Z.K., Wang B., Zhang P., Zhang Z.F. Short fatigue crack growth behavior in 18Ni maraging steel // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 807. P. 140844.
7. Zhang Z., Koyama M., Tsuzaki K., Noguchi H. Three-dimensional characterization of low-cycle fatigue crack morphology in TRIP-maraging steel: Crack closure, geometrical uncertainty and wear // Intern. J. Fatigue. 2021. V. 143. P. 106032.
8. Zhang C., Wang C., Zhang S.L., Ding Y.L., Ge Q.L., Su J. Effect of aging temperature on the precipitation behavior and mechanical properties of Fe-Cr-Ni maraging stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 806. P. 140763.
9. Li H., Liu Y., Liu B., Wei D.X. Synergistic enhancement of strength and ductility of cobalt-free maraging steel via nanometer-scaled microstructures // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V. 842. P. 143099.
10. Li J.H., Zhan D.P., Jiang Z.H., Zhang H.S., Yang Y.K., Zhang Y.P. Progress on improving strength-toughness of ultra-high strength martensitic steels for aerospace applications: a review // J. Mater. Research Technol. 2023. V. 23. № 3–4. P. 172–190.
11. Rosenauer A., Brandl D., Ressel G., Lukas S., Monschein S., Stockinger M., Schnitzer R. Influence of delta ferrite on the impact toughness of a PH 13-8 Mo maraging steel // Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 2022. V. 856. P. 144024.
12. Симонов Ю.Н., Симонов М.Ю., Калетина Ю.В., Калетин А.Ю. Структура и трещиностойкость мартенситностареющих сталей при однократном нагружении // ФММ. 2023. Т. 124. № 10. С. 978–987.
13. Paris P.C., Erdogan F.A. Critical Analysis of Crack Propagation Laws // J. Basic Eng. 1963. V. 85. P. 528–533.
14. Elber W. The Significance of Fatigue Crack Closure. In: Rosenfeld, M. Ed. Damage Tolerance in Aircraft Structures, ASTM International, West Conshohocken, PA. 1971. P. 230–242.
15. Ritchie R.O., Suresh S. Some considerations on fatigue crack closure at near-threshold stress intensities due to fracture surface morphology // Met. Trans. 1982. V. 13A. № 5. P. 937–940.
16. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н., Студент А.З., Цирульник А.Т. О двух особенностях оценки коррозионной трещиностойкости конструкционных сплавов // ФХММ. 1982. Т. 16. № 1. С. 35–47.
17. Георгиев М., Межова Н. Приложна механика на разрушаването. София: Булвест 2000, 2013. 559 с.
18. Yoder G.R., Cooley L.A., Crooker T.W. Quantitative analysis of microstructural effects on fatigue crack growth in widmattent Ti–6Al–4V and Ti–8Al–1Mo–1V // Eng. Fract. Mech. 1979. V. 11. № 4. P. 805–816.
19. Симонов Ю.Н. Структурные аспекты прочности и трещиностойкости низкоуглеродистых конструкционных сталей / Дис. д-ра техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2004. 383 с.
20. Hornbogen E., Zumhgar K-H. Microstructure and fatigue crack growth in a γ -Fe–Ni–Al alloy // Acta Met. 1976. V. 24. № 6. P. 581–592.

CRACK RESISTANCE OF MARAGING STEEL AT CYCLIC LOADING**Yu. N. Simonov¹, M. Yu. Simonov¹, Yu. V. Kaletina², and A. Yu. Kaletin^{2,*}**¹*Perm National Research Polytechnic University, Perm, 614990 Russia*²*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia***e-mail: akalet@imp.uran.ru*

The effect of the structure on the strength and crack resistance of maraging steel is studied at cyclic loading. The impact of dispersity of intermetallide precipitates formed during tempering on the cyclic crack resistance is considered. The paper discusses the variation in the characteristics of cyclic crack resistance of the studied steel depending on the elements of its microstructure and on the modes of quenching and subsequent tempering. It is shown that in a maraging steel with a coarse-grained structure, there is a high level of near-threshold cyclic crack resistance, probably related with the ratio of the number of loading cycles and the size of the cyclic plastic deformation zone.

Keywords: maraging steel, grain, stack, intermetallide precipitates, strength, cyclic crack resistance, cyclic plastic deformation zone

УДК 669.721.5:539.25

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И СЦЕНАРИЙ СХОЖДЕНИЯ ОБОЛОЧКИ ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg–Zn–Zr

© 2024 г. И. Г. Ширинкина^{а,*}, И. Г. Бродова^а, В. В. Астафьев^а,
С. М. Долгих^б, К. В. Гаан^б, В. В. Новоселов^б

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

^бФГУП «РФЯЦ–ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», ул. Васильева, 13,

а/я 245, Снежинск, Челябинская обл., 456770 Россия

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

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Рассмотрено деформационное поведение цилиндрической оболочки из промышленного деформируемого магниевого сплава МА-14 (Mg 93 – Zn 5–6 – Zr 0.3–0.9 в мас. %), нагруженной методом скользящей детонации равномерно расположенного на наружной поверхности оболочки накладного взрывчатого вещества. Проанализирован сценарий схождения оболочки из магниевого сплава на основании рентгенографических данных. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии изучена эволюция структуры при высокоскоростной деформации. Измерена твердость вдоль радиуса и по длине оболочки.

Ключевые слова: магниевый сплав, оболочки, ударная волна, сканирующая электронная микроскопия, микротвердость, упрочнение, рентгенографирование

DOI: 10.31857/S0015323024080153 EDN: JVKFFG

ВВЕДЕНИЕ

Магниево-алюминиевые сплавы – это наиболее легкие металлические материалы, которые могут успешно конкурировать со сплавами на основе алюминия, а также имеют ряд преимуществ перед неметаллическими композиционными материалами. Поэтому для авиационной и космической отраслей магниево-алюминиевые сплавы являются перспективными материалами. Деформируемый сплав МА-14 является базовым для сплавов системы Mg–Zn–Zr и широко применяется в конструкциях отечественных летательных аппаратов [1–8].

Основными факторами, определяющими комплекс механических свойств магниево-алюминиевых сплавов, являются размеры зерен и субзерен, а также морфология, размеры и характер распределения интерметаллидных частиц первичных и вторичных фаз. Сплавы с мелкозернистой структурой (с размером зерна менее 10 мкм) и равномерно распределенными частицами вторых фаз, могут быть получены интенсивной пластической деформацией (ИПД) [9–15]. Для массивных заготовок наиболее просто и эффек-

тивно применяется всесторонняя изотермическая ковка [16]. Анализ структуры магниево-алюминиевого сплава МА-14 после всесторонней изотермической ковки (с суммарной величиной деформации $e \sim 7.2$) при температуре выше 300°C, соответствующей однофазной области на диаграмме состояния, показал, что такая обработка позволяет сформировать в массивной заготовке мелкозернистую структуру с размером зерна ~ 7.0 мкм, долей высокоугловых границ до 90% и объемом рекристаллизованных зерен $\sim 80\%$ [17].

Успешные эксперименты по кручению под высоким давлением магния при комнатной температуре описаны в работах [9, 10]. Недостатком этого метода является невозможность его использования для деформации объемных образцов.

В работах [11–15] авторы использовали метод поперечного выдавливания для деформации магния и показали, что магниево-алюминиевые пластины, полученные в результате реализации данного метода, могут быть прокатаны при комнатной температуре до фольг различной толщины.

В работах [18–22] в результате фазового и микроструктурного анализа установлено, что

в структуре сплава помимо магниевого твердого раствора наблюдаются интерметаллиды разного состава: частицы первичной фазы Zr_3Zn_2 , частицы, входящие в состав псевдоэвтектики, Mg_2Zn_3 и частицы фазы Лавеса $ZrZn_2$. После гомогенизации сплава по границам зерен формируется сетка из высокодисперсных частиц фазы Лавеса $ZrZn_2$ и более крупных частиц псевдоэвтектики Mg_2Zn_3 . Первичная фаза Zr_3Zn_2 выделяется в виде крупных призматических частиц, располагаясь по границам и внутри зерен, но вследствие малого содержания не оказывает заметного влияния на механические свойства сплава [19, 20]. Горячая деформация не влияет на размер и форму частиц первичной фазы Zr_3Zn_2 . Высокодисперсные частицы фазы Лавеса в результате деформации и старения практически не претерпевают изменений и активно участвуют в упрочнении сплава. В местах скопления циркония и цинка фаза Лавеса $ZrZn_2$ выделяется в виде непрерывных цепочек, по которым образуются трещины [21, 22].

С учетом современных требований промышленности для расширения внедрения материалов на магниевой основе необходимо освоение новых эффективных технологий ИПД, например, с помощью ударных волн.

В работах [23, 24] подробно изучено влияние характеристик ударно-волнового воздействия на закономерности откольных явлений и высокоскоростной деформации оболочек из стали и меди.

Удобными модельными материалами для изучения особенностей деформирования под действием сжимающих ударно-волновых нагрузок являются алюминиевые сплавы [25–27]. В частности, на примере изучения эволюции структуры цилиндрических оболочек из сплавов АМц (Al–Mn) и Д16 (Al–Cu–Mg), нагруженных методом скользящей детонации, показана связь между длительностью импульса ударной волны и реологией схождения оболочек [25]. Обнаружена зависимость полноты схождения под действием инерционного высокоскоростного сжатия и чередования сформировавшихся структурных зон от состава сплава и его механических свойств. Например, при одинаковых условиях нагружения в оболочке из сплава Д16 формируются множественные отколы, она не сохраняет свою форму и разлетается на фрагменты, а оболочка из сплава АМц равномерно схлопывается в цилиндр. В [26] рассмотрены условия формирования отколов в тонкостенной

оболочке из сплава АМг6 (Al–Mg), нагруженной методом скользящей детонации, в зависимости от интенсивности детонационной волны. Обнаружены морфологические и размерные отличия структурных составляющих в зонах откола. В [27] рассмотрено деформационное поведение толстостенных полых цилиндрических оболочек из сплава АМг6. Определены условия формирования откольных внутренних слоев. Проведено рентгенографирование динамики процессов деформирования оболочек в разные промежутки времени. Определены скорости движения наружных и внутренних слоев оболочек и скорости их деформации при разном количестве взрывчатого вещества (ВВ). Показано, что в процессе ударно-волнового сжатия происходит формирование дисперсной структуры сплавов с повышенным уровнем механических характеристик.

Учитывая перспективное использование магниевых сплавов в условиях экстремальных воздействий, становится актуальным изучение деформационного поведения этих материалов в условиях ударно-волновых нагрузок.

Цель данной работы – исследование закономерностей структурообразования в сплаве МА-14, нагруженном методом скользящей детонации, и изучение динамики схождения полый цилиндрической оболочки из этого сплава.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цилиндрическую оболочку из промышленного деформируемого магниевого сплава МА-14 (химический состав сплава (мас.%) (Mg 93% – Zn 5–6% – Zr 0.3–0.9%) ГОСТ 14957–76) с внешним диаметром 130 мм, толщиной стенки 25 мм и длиной 350 мм нагружали методом скользящей детонации равномерно расположенного на наружной поверхности оболочки накладного ВВ толщиной 10 мм. Процесс схождения оболочки исследовали рентгеновской методикой на комплексе 2БИМ 234.300М. Регистрировали форму и положение летящей цилиндрической оболочки в два момента времени – $\tau_1 = 52$ мкс и $\tau_2 = 75$ мкс. Рентгенографирование сохранившегося образца проведено с помощью бетатрона МИБ 7.5.

Структурные исследования на поперечных сечениях оболочки выполнены с помощью светового микроскопа (ОМ) «Neophot-32». Исследования тонкой структуры и локальный микроанализ проводили на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) QUANTA-200 с пристав-

кой для энергодисперсионного анализа (EDS) и Tescan MIRA с приставкой для EBSD-анализа.

Вырезанные из оболочки образцы шлифовали на шлифовальной бумаге с различной зернистостью, от P80 до P2500. Далее проводили полировку на водном растворе окиси хрома и коллоидной кремниевой суспензии. Промывку образцов осуществляли этиловым спиртом. Для металлографического анализа образцы подвергали химическому травлению в 5%-ном спиртовом растворе HNO_3 , а для исследования тонкой структуры на сканирующем электронном микроскопе проводили электрополировку в 10%-ном спиртовом растворе HNO_3 .

Аттестацию свойств сохраненной после нагружения оболочки и исходного образца (прутка) проводили путем измерения микротвердости основы сплава (Mg-твердого раствора) на приборе «ПМТ-3» при нагрузке 0.2–0.5 Н (погрешность не превышала 5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические изображения оболочки в разные моменты времени взрывного экспе-

римента ($\tau_1=52$ мкс и $\tau_2=75$ мкс) показаны на рис. 1а–в. В результате обмера рентгенограмм получены экспериментальные данные о перемещении наружных и внутренних границ $R_{\text{нго}}$ и $R_{\text{вго}}$ оболочки относительно ее оси, охватывающие временной интервал $\Delta\tau = 23$ мкс. Значения $R_{\text{нго}}$ и $R_{\text{вго}}$ оболочки в моменты времени τ_1 и τ_2 приведены в таблице. На графике (рис. 1г) показаны изменения внутренних и наружных границ по длине оболочки (L) при $\tau_1=52$ мкс.

Если предположить, что оболочка по радиусу сходится симметрично, то, зная, как меняются значения $R_{\text{вго}}$ по мере ее схождения, можно посчитать истинную деформацию (e) на разных радиусах от наружной поверхности оболочки к ее центру (оси):

$$e = \ln(r_0 / R_{\text{вго}}),$$

где r_0 – начальный внутренний радиус.

Например, вблизи внутренней поверхности оболочки, на расстоянии 39.48 мм от оси, истинная радиальная деформация $e = 0.28$, а на расстоянии 0.11 мм от оси $e = 6.16$.

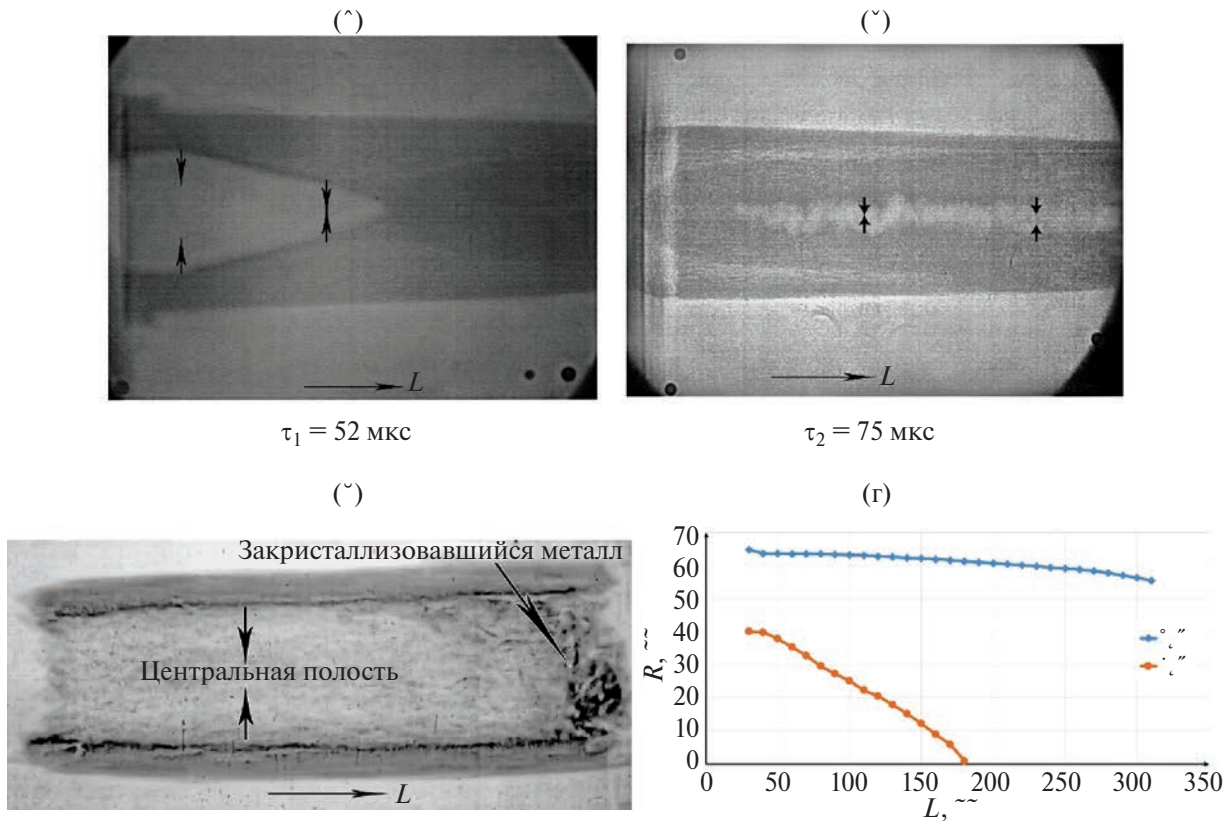


Рис. 1. Рентгенографическое изображение оболочки в разные моменты времени: (а) $\tau_1=52$ мкс; (б) $\tau_2=75$ мкс; (в) после опыта; (г) экспериментальные значения R для НГО и ВГО (при $\tau_1=52$ мкс).

Таблица 1. Положение наружных и внутренних границ относительно оси оболочки в разные моменты времени

Сечения по длине оболочки, мм	$\tau_1=52$ мкс		$\tau_2=75$ мкс		После опыта	
	$R_{\text{нго}}^*$, мм	$R_{\text{вго}}^*$, мм	$R_{\text{нго}}^*$, мм	$R_{\text{вго}}^*$, мм	$R_{\text{нго}}^*$, мм	$R_{\text{вго}}^*$, мм
40	63.16	39.48	58.86	—	52.80	34.45
180	58.75	0.11	55.68	—	—	—
260	58.70	0.11	53.20	—	56.58	37.75

Данные расчеты показали, что слои оболочки, расположенные на разном расстоянии от ее оси, претерпевают деформацию, отличающуюся больше, чем на порядок. На расстоянии 14.5 мм от оси оболочки $e=1$, т.е. все слои на $R_{\text{вго}} < 14.5$ мм подвергаются интенсивной пластической деформации. В момент времени τ_1 оболочка на длине $L=180$ мм схлопывается, а через 23 мкс разлетается, сохранив форму цилиндра.

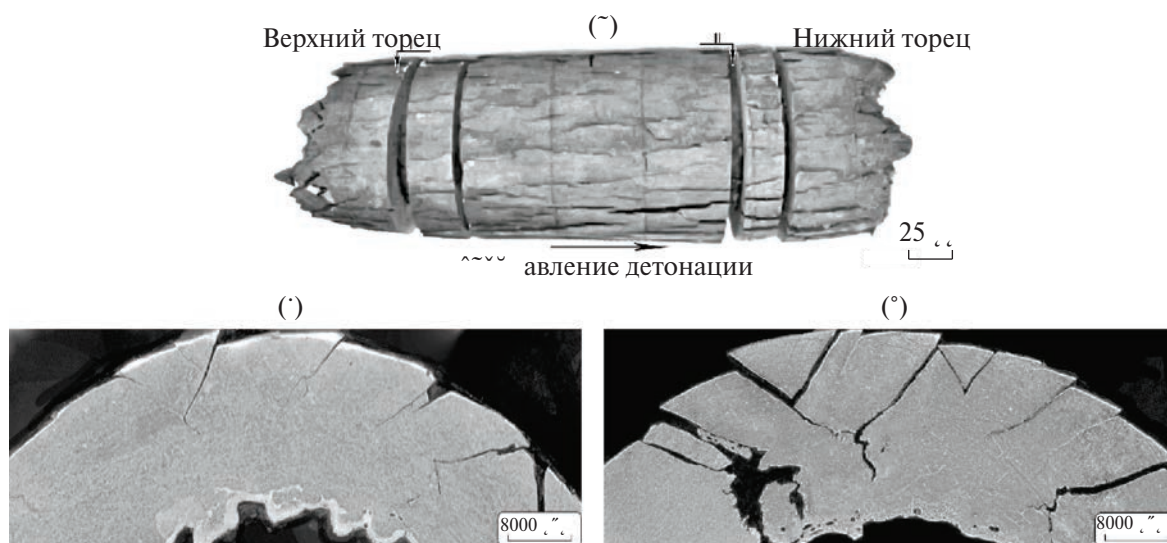
Итак, оценивая сценарий схождения оболочки по рентгеновским данным, можно предположить, что в момент выхода ударной волны на внутренней границе оболочки реализуется откольное расслоение внутреннего слоя, а после схождения откольный слой разлетается, образуя полость вокруг оси оболочки. Как показано по результатам структурных исследований, описанным далее, в процессе схлопывания внутренние слои оболочки претерпевают плавление. В результате массопереноса значительная часть расплава скапливается в нижнем торце оболочки и там кристаллизуется, при этом теряется $\sim 38\%$ массы оболочки, что соответствует толщине ~ 11 мм внутреннего слоя остановившейся оболочки. Сравнение отношения m/L до и после опыта (14.60 и 9.05 г/мм соответственно)

показывает потерю массы оболочки в процессе схождения. На рис. 1в показана рентгенограмма сохраненной оболочки, на которой четко видно центральную полость и зону закристаллизовавшегося металла в нижнем торце.

После опыта сохраненная оболочка была разрезана перпендикулярно оси на несколько частей. Структурные исследования выполнены на поперечных сечениях, расположенных у верхнего ($L=40$ мм) и у нижнего ($L=260$ мм) торцов оболочки, соответственно сечение I и сечение II (указаны стрелками на рис. 2а).

Чтобы оценить устойчивость и равномерность схождения и разлета оболочки вдоль оси были измерены наружные $R_{\text{нго}}^*$ и внутренние $R_{\text{вго}}^*$ границы сохраненной оболочки в сечениях I и II. Результаты измерений приведены в таблице. Из этих данных следует, что размеры сохраненной оболочки по длине меняются, причем к концу она становится шире, т.е. из-за неустойчивого течения материала в осевом направлении оболочка после схлопывания частично расходится.

На рис. 2а показаны внешняя поверхность сохраненной оболочки и расположение поперечных сечений I и II. Внешняя поверхность

**Рис. 2.** Внешний вид оболочки (а) и поперечные сечения I (б) и II (в).

оболочки шероховатая, с большим количеством сдвиговых полос и трещин, возрастающим на конечном этапе схождения. К концу оболочки дефектность растет, и часть трещин выходит на внутреннюю поверхность оболочки.

На рис. 2б, в сравнении показаны поперечные сечения I и II, на которых отчетливо видны поры, откольные трещины и сколы, образовавшиеся в результате взаимодействия ударных волн с волнами разгрузки и высокоскоростной деформации при инерционном сжатии. Обращает на себя внимание присутствие фрагментов треугольной формы, ориентированных в основном по радиусу, количество которых больше в сечении II. Их образование происходит на стадии инерционного сжатия. Появление таких зон локализованной деформации было отмечено ранее при сжатии оболочек из сплавов АМгб и Д16 [25–27]. Кроме того, на рис. 2в можно видеть эффекты, связанные с действием ударных волн, а именно, цепочку микропор вдоль окружности, слияние которых может приводить к образованию микротрещин и формированию откола.

При изучении наружных и внутренних слоев сохраненной оболочки было рассмотрено изменение микроструктуры по радиусу и проведено сравнение со структурой исходного образца (прутка из сплава МА-14), из которого изготовлена оболочка.

На рис. 3а показана микроструктура прутка, состоящая из чередующихся участков крупных и мелких зерен, размер которых отличается на порядок (90 и 9 мкм соответственно). Такая бимодальная структура, которая получила название структуры типа “ожерелье”, типична для деформированных полуфабрикатов из Mg-сплавов. Ее формирование обусловлено неоднородным характером деформации, присущим материалам с ГПУ-решеткой, и неравномерному по объему протеканию процессов фрагментации и динамической рекристаллизации [7, 8]. Данные СЭМ и локальный рентгеноспектральный анализ показали, что помимо твердого раствора на основе магния в структуре находятся первичная интерметаллическая фаза Mg_2Zn_3 , размером 0.5–1 мкм, расположенная в основном по границам зерен (рис. 3б), а также единичные нано-

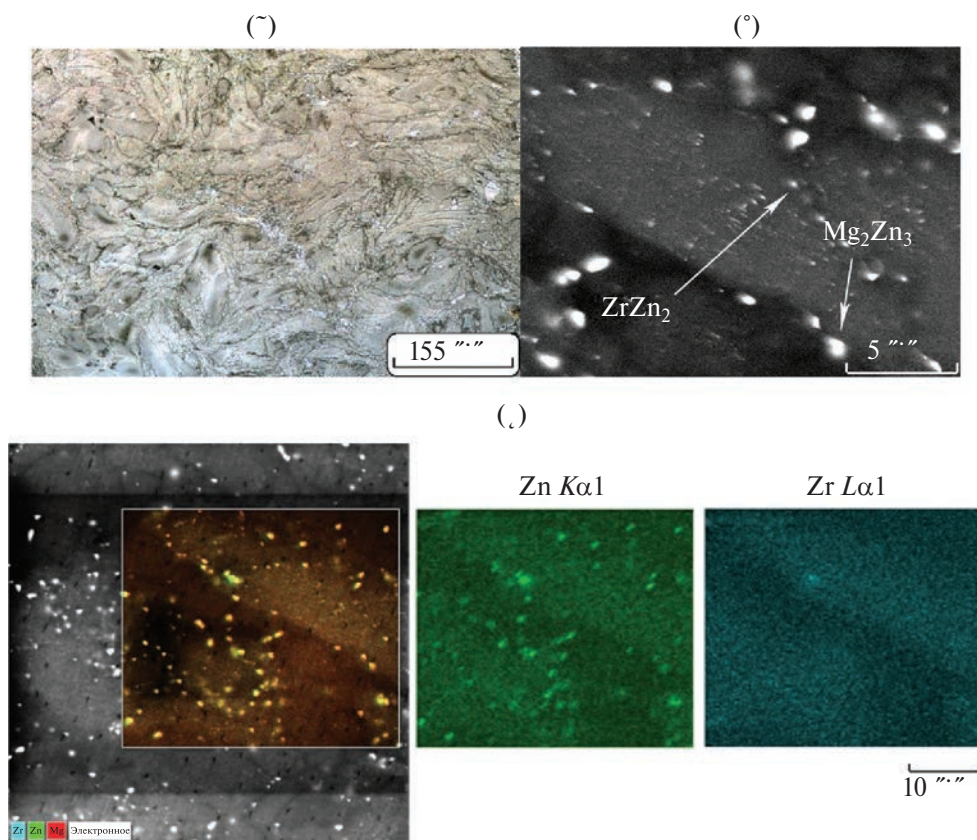


Рис. 3. Структура исходного образца из сплава МА-14: (а) зерна Mg-твердого раствора (ОМ); (б) интерметаллиды (СЭМ); (в) карта распределения элементов.

размерные интерметаллиды Zr и Zn (рис. 3в). Их форма и размер соответствуют фазе Лавеса $ZrZn_2$ [18].

Анализируя эволюцию микроструктуры по радиусу оболочки в разных сечениях, было установлено, что в направлении от наружной части оболочки к внутренней наблюдается чередование зон, отличающихся фазовым составом, морфологией и размерами структурных составляющих. Это две зоны деформированной структуры и зона литой структуры в центре оболочки. Первая зона деформированной структуры состоит из вытянутых вдоль радиуса разноразмерных зерен (рис. 4а), на фоне которых встречаются крупные разветвленные откольные трещины (рис. 4б). Вторая деформированная зона, расположенная ближе к центру оболочки, образована зернами веерной морфологии (рис. 4в). В этой зоне четко проявляются имеющие место при инерционном схождении эффекты локализации деформации в виде частично или полностью залеченных микротрещин (рис. 4г). Размеры деформированных зон составляют 11 и 17 мм для II и I сечений оболочки соответственно. Согласно данным оптической металлографии, в деформированной структуре оболочки сохраняются крупные зерна

размером ~ 100 мкм, а основной объем занимает более мелкая динамически рекристаллизованная структура. Детальное исследование морфологических и размерных особенностей микроструктуры были проведены методом СЭМ.

По данным EBSD-анализа, рекристаллизованная структура в сечениях I и II имеет некоторое различие. Наиболее типичные структуры в сечениях I и II показаны на рис. 5а и 6а. В сечении I средний размер зерен-субзерен 5.0 ± 1.5 мкм, при этом разница между наименьшим и наибольшим размерами незначительна ~ 3.8 – 9.8 мкм (рис. 5б). Основную долю 90% составляют большеугловые границы (рис. 5в).

Как показывает рис. 6б, в сечение II процесс трансформации структуры протекает более неоднородно. При среднем размере зерен-субзерен 1.9 ± 2.8 мкм минимальное значение составляет 0.3 мкм, а максимальное – 23.1 мкм. Согласно спектру разориентировок границ зерен доля малоугловых границ возрастает до 30% (рис. 6в). Малоугловые границы располагаются преимущественно в более крупных зернах и образуются в процессе их фрагментации, формируя внутреннюю субструктуру.

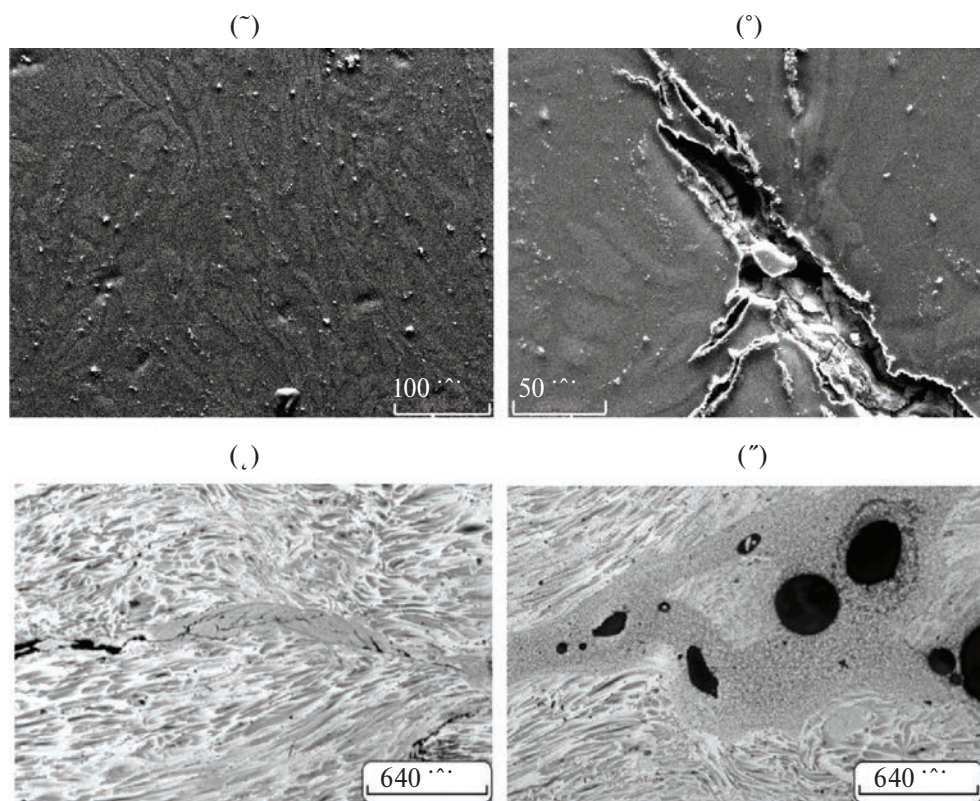


Рис. 4. Структура деформированной зоны: (а) волокнистая структура (СЭМ); (б) магистральные разветвленные трещины (СЭМ); (в, г) частично или полностью залеченные микротрещины (ОМ).

Известно о существовании двух механизмов деформации магния и его сплавов при ИПД – дислокационное скольжение и двойникование [7, 16, 17]. При EBSD-анализе в спектре границ зерен деформированной структуры оболочки максимумы, соответствующие двойниковым границам, не обнаружены, следовательно, можно предположить, что основным механизмом

деформации при ударно-волновом нагружении было дислокационное скольжение.

Фазовый состав материала в зонах деформированной структуры соответствует исходному, т.е. наряду с твердым раствором на основе Mg присутствуют интерметаллиды состава Mg_2Zn_3 и $ZrZn_2$. Важно указать, что в процессе высокоскоростной деформации при сжатии оболоч-

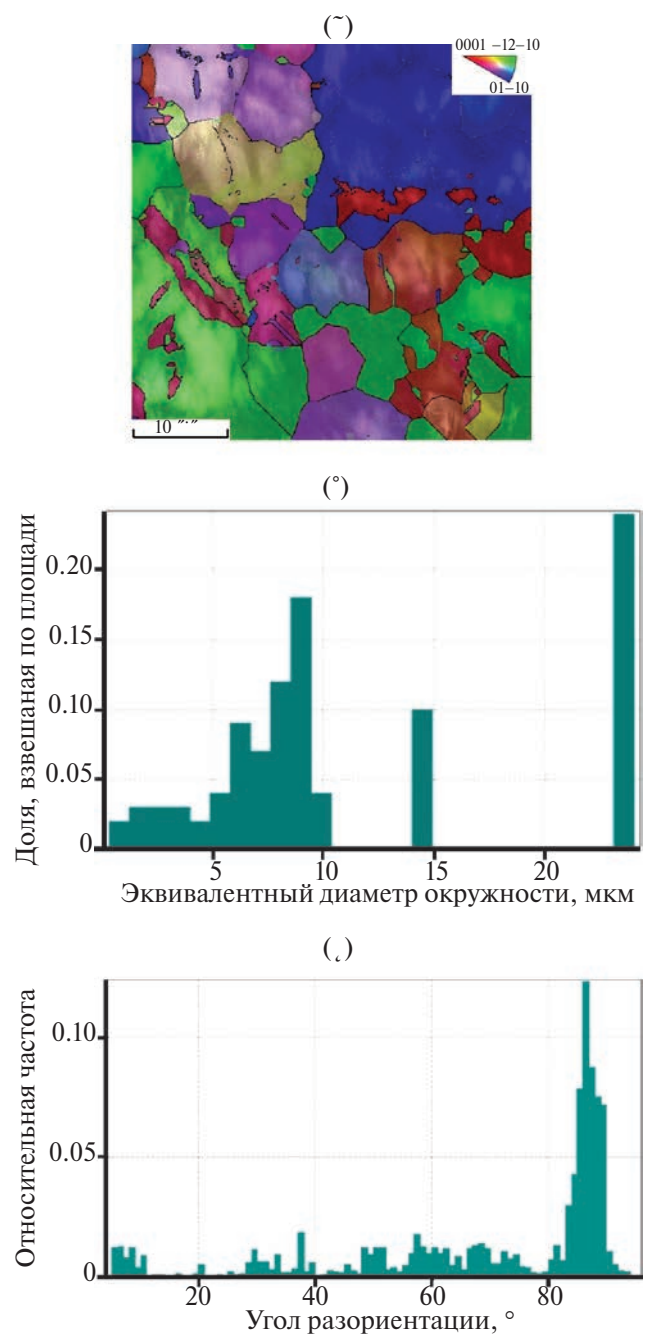
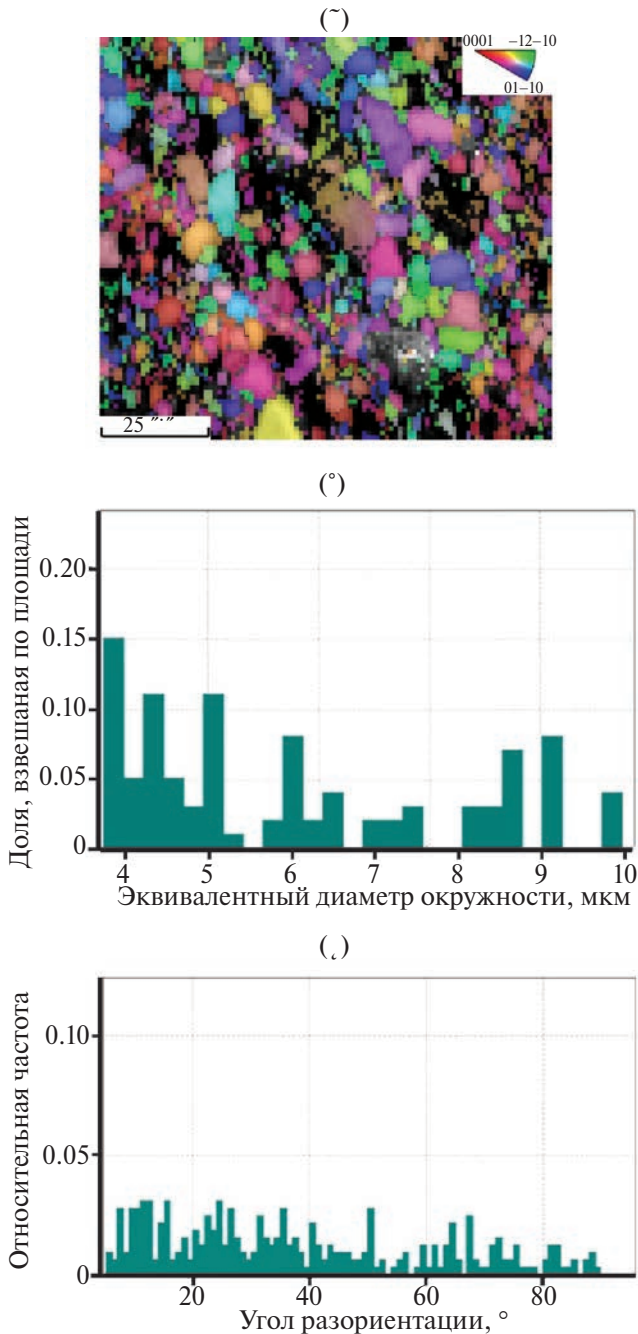


Рис. 5. Результаты EBSD-анализа (сечение I): а – ориентационная карта микроструктуры; б – спектры размеров зерен-субзерен; в – спектры разориентировок границ зерен.

Рис. 6. Результаты EBSD-анализа (сечение II): а – ориентационная карта микроструктуры; б – спектры размеров зерен-субзерен; в – спектры разориентировок границ зерен.

ки неравномерность объемного распределения частиц этих фаз усиливается, что, в свою очередь, может являться дополнительной причиной повышения степени неоднородности зеренной структуры. Подобный эффект был зафиксирован в структуре сплава МА-14 после всесторонней изотермическойковки и прокатки [7].

Обнаруженные особенности структурообразования неоднократно наблюдались при исследовании схождения оболочек на основе Al сплавов и были описаны ранее [25–27]. Так, магистральные трещины возникают в результате слияния пор и микротрещин, образовавшихся в результате действия ударных волн. При высокоскоростной деформации в процессе инерционного схождения трещины частично залечиваются. Образование зон локализованной деформации со структурой отличной от окружающей их структуры наблюдается вследствие неоднородности деформации при инерционном схождении.

Особый интерес представляет структурная зона, образовавшаяся в самом центре оболочки. Морфология зерен, их размеры и большое количество пор свидетельствуют о том, что они были сформированы в результате кристаллизации расплава в условиях высоких температур. Граница между деформированной и литой структурами показана стрелкой на рис. 7а. Вероятно, в процессе схождения наблюдалось явление кумуляции, что и привело к резкому повышению температуры выше температуры плавления сплава МА-14 (650°С). Ширина зоны расплава разная по длине сохраненной оболочки. В сечении I она узкая ≤ 1 мм, а в сечении II – ее ширина достигает на некоторых участках 8 мм. Это связано с тем, что при схлопывании оболочки расплав «стекает» вдоль оси, а затем кристаллизуется в нижней части оболочки. По этой причине в сечении II выявляются области литой структуры, отличающиеся теплофизическими условиями

кристаллизации расплава (рис. 7б, указано стрелкой). Наличие большого количества пор в области, примыкающей к деформированной зоне, свидетельствуют о сильном перегреве расплава вплоть до его «кипения», а формирование дисперсной литой структуры с размером зерна 30–10 мкм, говорит о достаточно высоких скоростях кристаллизации расплава. На рис. 7в показана литая структура на внутренней поверхности в сечении II, с меньшим количеством пор и границами зерен, экранированными интерметаллидами Mg_2Zn_3 и $ZrZn_2$ размером 1–5 мкм. По данным EDS-анализа, в этой области литой структуры формируется большое количество интерметаллидов $ZrZn_2$ (рис. 8). Их расположение в виде строчек вызывает растрескивание материала и появление микротрещин (рис. 7г). Формирование частиц этой фазы происходит при гомогенизации слитков [18] и при технологических нагревах деформированных полуфабрикатов (прутков и штамповок [21]).

Степень упрочнения сплава в процессе ударно-волнового воздействия оценивали по результатам измерения микротвердости вдоль четырех радиусов, в направлении от поверхности к центру оболочки, с шагом 1 мм. На рис. 9а, б показаны графики усредненных значений Hv в сечениях I и II в сравнении с Hv исходного прутка. Согласно дюраметрическим данным, микротвердость сплава в сечении I и Hv исходного образца совпадают ($Hv=720$ МПа), а в сечении II микротвердость выше и достигает значений $Hv=850–940$ МПа. Таким образом, наклеп материала по высоте оболочки меняется и достигает $\Delta Hv=130–220$ МПа в сечении, расположенном вблизи ее нижнего торца. Эти результаты подтверждают данные структурных исследований о том, что вдоль оси оболочка сходится неравномерно, и напряженное состояние материала возрастает по мере ее схлопывания, т.е. в сечении II. Согласно данным EBSD-анализа, основ-

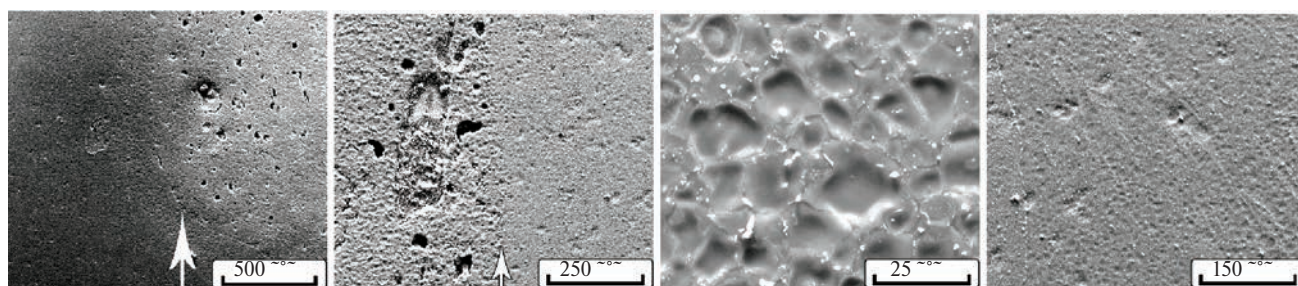


Рис. 7. Структура центральной части оболочки в сечении II: (а) граница деформированной и литой структуры; (б) разные области литой структуры; (в) интерметаллидная фаза по границам зерен; (г) микротрещины.

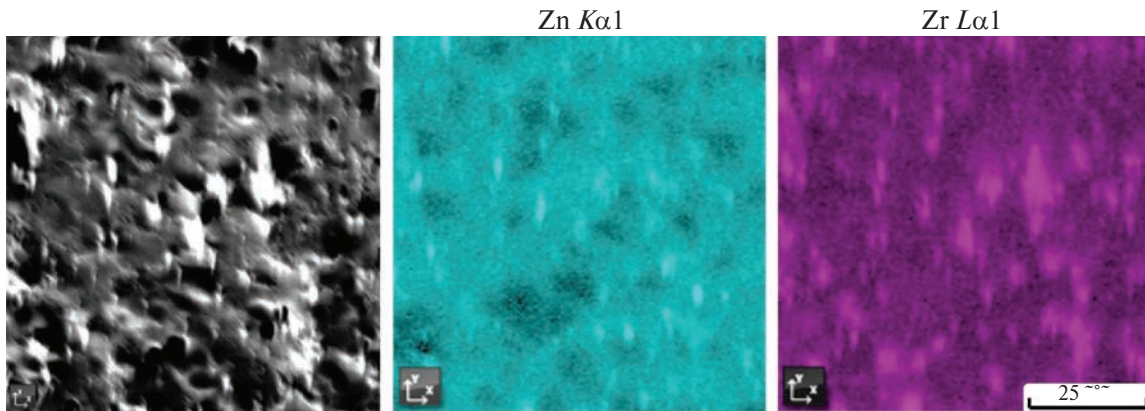


Рис. 8. Карты распределения элементов в зоне плавления.

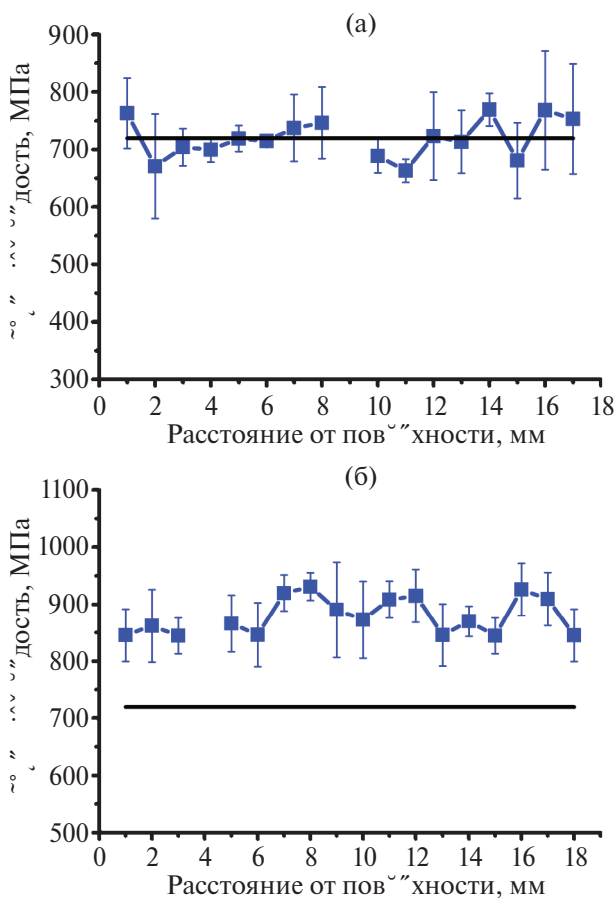


Рис. 9. Усредненные значения микротвердости сплава в поперечных сечениях I и II оболочки, измеренные от наружной поверхности к центру: (а) сечение I; (б) сечение II. Линия – микротвердость сплава в исходном состоянии (пруток).

ной вклад в величину деформационного упрочнения вносят структурная (дислокационная) и зернограничная составляющие. Структурное упрочнение обусловлено формированием малоугловых границ и образованием субзерен, а зер-

нограничное связано с измельчением структуры. Необходимо добавить, что при ударно-волновом нагружении важную роль играют тепловые процессы, которые также влияют на величину упрочнения. Так как при сжатии оболочка разогревается, то происходит конкуренция процессов полигонизации и динамического возврата. Кроме того, на характеристики структуры и микротвердость может влиять перераспределение температуры материала после остановки оболочки. Таким образом, зафиксированные в сохраненной оболочке значения микротвердости косвенно отражают совокупность всех деформационно-термических процессов, происходящих при сжатии.

ВЫВОДЫ

1. На основании рентгенографических данных проанализирован сценарий сжатия оболочки из магниевого сплава МА-14. Установлено, что в процессе сжатия, в момент выхода ударной волны на внутреннюю границу оболочки, реализуется откольное расслоение внутреннего слоя, который после сжатия к оси разлетается, образуя вдоль нее полость. Получены данные о перемещении наружных и внутренних границ оболочки относительно ее оси и рассчитана истинная радиальная деформация. Показано, что в момент полного схлопывания оболочка испытывает интенсивную пластическую деформацию с $\epsilon=6.16$.

2. Изучена эволюция структуры по радиусу оболочки и показано, что в наружных слоях оболочки формируется деформированная бимодальная структура, состоящая из фрагментированных и рекристаллизованных зерен. Обнаружены эффекты локализации деформации,

проявляющиеся в формировании частично или полностью залеченных откольных трещин.

3. В центральных слоях оболочки находится зона литой структуры с порами и зернами, границы которых экранированы интерметаллидными фазами Mg_2Zn_3 и $ZrZn_2$. Появление зон плавления с последующей кристаллизацией расплава обусловлено кумуляцией, приводящей к росту температуры выше температуры плавления сплава МА-14 ($650^\circ C$).

4. Проведено сравнение микротвердости материала в двух сечениях оболочки, расположенных на разном расстоянии от начала иницирования ВВ. Показано, что микротвердость в сечении II, расположенном около нижнего торца оболочки ($L=260$ мм), превышает микротвердость в сечении I оболочки ($L=40$ мм) на 130–220 МПа. Отличие микротвердости сплава вдоль оси оболочки обусловлено ее неравномерной деформацией при инерционном схождении.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Структура», № 122021000033-2). Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова Е.Ф. Современные деформируемые сплавы и композиционные материалы на основе магния // *Металловедение и термич. обработка металлов*. 2006. № 11. С. 5–9.
2. Ahmad I.R., Shu D.W. Compressive and constitutive analysis of AZ31B magnesium alloy over a wide range of strain rates // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 592. P. 40–49.
3. Langdon T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 7035–7059.
4. Biswas S., Dhinwal S.S., Suwas S. Room-temperature equal channel angular extrusion of pure magnesium // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 3247–3261.
5. Шкатуляк Н.М., Усов В.В., Волчок Н.А., Брюханов А.А., Санькова С.В., Родман М., Шанер М., Клэзе Х. Влияние знакопеременного изгиба на текстуру, структуру и механические свойства листа сплава магния с цинком и цирконием // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 648–655.
6. Efe M., Moscoso W., Trumble K.P., Compton W.D., Chandrasekar S. Mechanics of large strain extrusion machining and application to deformation processing of magnesium alloys // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 2031–2042.
7. Нугманов Д.Р., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В. Структура магниевого сплава МА14 после всесторонней изотермическойковки и последующей изотермической прокатки // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 10. С. 1047–1055.
8. Miura H., Yang X., Sakai T. Evolution of ultrafine grains in AZ31 and AZ61 Mg alloys during multidirectional forging and their properties // *Mat. Trans.* 2008. V. 49. № 5. P. 1015–1020.
9. Choi I.C., Lee D.H., Ahn B., Durst K., Kawasaki M., Langdon T.G., Jang J. Enhancement of strain rate sensitivity and shear yield strength of a magnesium alloy processed by high pressure torsion // *Scripta Mater.* 2015. V. 94. P. 44–47.
10. Власова А.М., Пилюгин В.П., Антонова О.В. Эволюция микроструктуры поликристаллического магния при мегалластической деформации в наковальнях Бриджмена // *Изв. Вузов. Физика*. 2016. Т. 59. № 3. С. 82–91.
11. Волков А.Ю., Антонова О.В., Каменецкий Б.И., Клюкин И.В., Комкова Д.А., Антонов Б.Д. Получение сильно деформированных образцов магния // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 5. С. 538–548.
12. Antonova O.V., Volkov A.Yu., Komkova D.A., Antonov B.D. Microstructure and texture of pure magnesium after room-temperature lateral extrusion // *Mat. Sci. and Eng. A*. 2017. V. 706. P. 319–329.
13. Antonova O.V., Volkov A.Yu., Kamenetskii B.I., Komkova D.A. Microstructure and mechanical properties of thin magnesium plates and foils obtained by lateral extrusion and rolling at room temperature // *Mat. Sci. and Eng. A*. 2016. V. 651. P. 8–17.
14. Комкова Д.А., Антонова О.В., Волков А.Ю. К вопросу повышения пластичности магния методами холодной мегалластической деформации // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 11. С. 1179–1185.
15. Komkova D.A., Antonova O.V., Petrova V.N., Volkov A.Yu. Low-temperature severe plastic deformation of pure magnesium // *Letters on Mater.* 2019. V. 9. № 4. P. 451–455.
16. Miura H., Yu G., Yang X. Multi-directional forging of AZ61Mg alloy under decreasing temperature conditions and improvement of its mechanical properties // *Mat. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 6981–6992.
17. Muransky O., Barnett M.R., Carr D.G. Investigation of deformation twinning in a fine-grained and coarse-

- grained ZM20 Mg alloy: Combined in situ neutron diffraction and acoustic emission // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1503–1517.
18. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов из серийного сплава МА-14 // *Авиационные материалы и технологии.* 2011. № 3. С. 8–15.
 19. Swiostek J., Goken J., Letzig D., Kainer K.U. Hydrostatic extrusion of commercial magnesium alloys at 100°C and its influence on grain refinement and mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 424. P. 223–229.
 20. Tork N.B., Pardis N., Ebrahimi R. Investigation on the feasibility of room temperature plastic deformation of pure magnesium by simple shear extrusion process // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 560. P. 34–39.
 21. Морозова Г.И. Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов // *Металловедение и термич. обработка металлов.* 2008. № 3. С. 8–12.
 22. Kitahara H., Maruno F., Tsushida M., Ando S. Deformation behavior of Mg single crystals during a single ECAP pass at room temperature // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 590. P. 274–280.
 23. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Долгих С.М., Гаан К.В., Шорохов Е.В. Деформационно-температурные процессы, происходящие при схлопывании толстой цилиндрической оболочки из стали 20 // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 3. С. 300–308.
 24. Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Смирнов Е.Б., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В. Металлографическое исследование структурных изменений в меди, происходящих при сжатии цилиндрических оболочек // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 4. С. 381–388.
 25. Коваль А.В., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Бродова И.Г., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В. Структурные превращения в алюминиевых цилиндрических оболочках при динамическом нагружении // *Физика горения и взрыва.* 2019. V. 55. P. 82–91.
 26. Бродова И.Г., Смирнов Е.Б., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В., Яблонских Т.И., Коваль А.В., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В. Изменение структуры и свойств цилиндрических оболочек из сплава АМг6 при нагружении скользящими детонационными волнами // *Деформация и разрушение материалов.* 2018. № 1. С. 17–22.
 27. Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В., Балущкин С.В., Куликов Г.В., Симонов А.Ю. Структурные исследования и реология сжатия толстостенных оболочек из Al–Mg сплава // *ФММ.* 2023. V. 124. № 12. С. 1211–1219.

STRUCTURAL STUDIES AND CONVERGENCE SCENARIO FOR A SHELL MADE OF Mg–Zn–Zr MAGNESIUM ALLOY

I. G. Shirinkina^{1,*}, I. G. Brodova¹, V. V. Astafjev¹, S. M. Dolgih², K. V. Gaan², and V. V. Novoselov²

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

²*Russian Federal Nuclear Center–Zababakhin All-Russian Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, Chelyabinsk oblast, 456770 Russia*

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

The paper considers the deformation behavior of a cylindrical shell made of industrial wrought magnesium alloy MA-14 (Mg 93 wt %–Zn 5–6 wt %–Zr 0.3–0.9 wt %) loaded by a method of sliding detonation of a laid-on explosive uniformly placed on the outer surface of the shell. The convergence scenario of the magnesium alloy shell is analyzed on the basis of the X-ray data. The methods of optical and scanning electron microscopy are used to investigate the evolution of the structure at high-rate deformation. The hardness is measured along a radius and over the length of the shell.

Keywords: magnesium alloy, shells, shock wave, scanning electron microscopy, microhardness, hardening, X-ray imaging