



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 9, 2024

Структура, фазовые превращения и диффузия

Анализ фазового состава системы Al–Cu–Mn–Ca
как основы жаропрочных алюминиевых сплавов

Н. А. Белов, А. И. Ковалев, Д. А. Винник, К. А. Цыденов, С. О. Черкасов 1061

Подходы к определению предельной скорости послойного
лазерного сплавления металлов и сплавов

В. Н. Чувильдеев, А. В. Семенычева, С. В. Шотин, М. Ю. Грязнов 1070

Влияние содержания хрома на термическую стабильность
субмикроструктурных однофазных сплавов системы Ni–Cr

К. Ю. Карамышев, Л. М. Воронова, Т. И. Чашухина, М. В. Дегтярев 1083

Влияние горячей прокатки на фазовый состав, структуру
и механические свойства метастабильного ($\alpha+\beta$)-сплава
на основе Cu–41 мас. % Zn с эффектом памяти формы

*А. Э. Свирид, В. Г. Пушин, Н. Н. Куранова,
С. В. Афанасьев, Д. И. Давыдов, Л. А. Сташкова* 1093

Расчет пороговых энергий смещения в коррозионностойких аустенитных сталях

Р. Е. Воскобойников 1100

Модели и структуры в электрофизике высокоэнтропийных сплавов
с лазерно-индуцированными фрактальными поверхностными объектами

*М. П. Алёшин, Д. Д. Тумаркина, Е. С. Опарин,
Д. Н. Бухаров, О. Я. Бутковский, С. М. Аракелян* 1108

Об аномалиях теплового расширения/сжатия кристаллических
решеток мартенсита в сплавах Ti–Ni и Ti–Nb–Zr

*С. М. Дубинский, А. П. Баранова, О. В. Страхов, И. В. Щетинин,
А. И. Базлов, А. В. Коротницкий, С. Д. Прокошкин* 1126

Структурно-фазовые превращения в α -Ti в ходе различных
типов деформации при комнатной температуре

*Н. А. Шурыгина, Р. В. Сундеев, А. В. Шалимова, А. А. Велигжанин,
Е. Н. Блинова, А. М. Глезер, О. П. Черногорова* 1142

Анализ структуры и распределения температуры в сварном шве
дюралюминиевого сплава при сварке трением с перемешиванием

Н. В. Казанцева, Г. В. Шапов, А. В. Царьков, И. В. Ежов 1150

Высокотемпературное *in situ* синхротронное исследование структурно-фазовых
превращений в 3d-напечатанных титановых сплавах Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V

Т. А. Лобова, А. В. Панин, О. Б. Первалова, М. С. Сыртанов 1163

Распределение состава по глубине межфазной границы двойных сплавов

В. Л. Гапонцев, А. В. Гапонцев, В. В. Гапонцев 1171

Влияние отрицательных температур на кристаллическую структуру,
свойства и разрушение Cr–Mn–C–N-стали

Н. А. Наркевич, Ю. П. Миронов, Н. В. Бадулин 1180

Прочность и пластичность

Изменение структуры композита Fe–Ni–Ti–C–B при горячей пластической деформации

Н. Б. Пугачева, Т. М. Быкова, Д. И. Крючков 1189

Contents

Vol. 125, No. 9, 2024

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Analysis of phase composition of the Al–Cu–Mn–Ca system
as a base for heat-resistant aluminum alloys

N. A. Belov, A. I. Kovalev, D. A. Vinnik, K. A. Tsydenov, and S. O. Cherkasov 1061

Approaches to determining the limiting rate
of selective laser melting of metals and alloys

V. N. Chuvildeev, A. V. Semenycheva, S. V. Shotin, and M. Yu. Gryaznov 1070

Effect of Chromium content on the thermal stability
of single-phase submicrocrystalline Ni–Cr alloys

K. Yu. Karamyshev, L. M. Voronova, T. I. Chashchukhina, and M. V. Degtyarev 1083

Influence of hot rolling on the phase composition, structure, and mechanical properties
of metastable ($\alpha+\beta$)-alloy based on Cu–41 wt % Zn with shape memory effect

A. E. Svirid, V. G. Pushin, N. N. Kuranova, S. V. Afanasiev, D. I. Davydov, and L. A. Stashkova 1093

Calculation of Threshold Displacement Energies in Austenitic Stainless Steels

R. E. Voskoboinikov 1100

Models and structures in the electrophysics of high-entropy alloys
with laser-induced fractal surface objects

*M. P. Aleshin, D. D. Tumarkina, E. S. Oparin,
D. N. Bukharov, O. Y. Butkovsky, and S. M. Arakelyan* 1108

Anomalies of thermal expansion/contraction of martensite crystal
lattices in Ti–Ni and Ti–Nb–Zr alloys

*S. M. Dubinskiy, A. P. Baranova, O. V. Strachov, I. V. Shchetinin,
A. I. Bazlov, A. V. Korotitskiy, and S. D. Prokoshkin* 1126

Structural-phase transformations in α -Ti under different
types of deformation at room temperature

*N. A. Shurygina, R. V. Sundeev, A. V. Shalimova, A. A. Veligzhanin,
E. N. Blinova, [A. M. Glezer], and O. P. Chernogorova* 1142

Analysis of the structure and temperature distribution
in a duraluminum alloy weld during friction stir welding

N. V. Kazantseva, G. V. Shchapov, A. V. Tsarkov, and I. V. Ezhov 1150

The high-temperature *in situ* synchrotron study of structural-phase
transformations in 3d-printed Ti–6Al–4V and Ti–5Al–3Mo–V titanium alloys

T. A. Lobova, A. V. Panin, O. B. Perevalova, and M. S. Syrtanov 1163

Distribution of Composition Across the Interface in Binary Alloys

V. L. Gapontsev, A. V. Gapontsev, and V. V. Gapontsev 1171

Influence of negative temperatures on crystal structure,
properties, and fracture of Cr–Mn–C–N steel

N. A. Narkevich, Yu. P. Mironov, and N. V. Badulin 1180

Strength and Plasticity

Changes in the structure of the Fe–Ni–Ti–C–B composite during hot plastic deformation

N. B. Pugacheva, T. M. Bykova, and D. I. Kryuchkov 1189

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.25

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Al–Cu–Mn–Ca КАК ОСНОВЫ ЖАРОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. Н. А. Белов^а, А. И. Ковалев^{б, *}, Д. А. Винник^{б, с, d},
К. А. Цыденов^а, С. О. Черкасов^а

^аНИТУ “МИСис”, кафедра обработки металлов давлением,
Ленинский пр-т, 4, стр. 3, Москва, 119049 Россия

^бЮУрГУ, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

^сМФТИ, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Проведен анализ фазового состава сплавов системы Al–Cu–Ca–Mn, содержащих 6%Cu, 2%Mn и до 4% Ca (мас.%). Предложено строение фазовой диаграммы в области алюминиевого угла, согласно которой в твердом состоянии возможно наличие пяти четырехфазных областей с участием твердого раствора на основе алюминия (Al) и различных интерметаллидов. Для разработки жаропрочных сплавов нового поколения предлагается в качестве основы композиция Al–6%Cu–1%Ca–2%Mn. При таких концентрациях легирующих элементов возможно сочетание алюминиевой матрицы, содержащей дисперсоиды $Al_{20}Cu_2Mn_3$, и эвтектики (Al)+ $Al_{27}Ca_3Cu_7$, характеризующейся тонким строением.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, система Al–Cu–Mn–Ca, фазовый состав, эвтектика

DOI: 10.31857/S0015323024090014, **EDN:** KFMFFN

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы – это обширный класс материалов, спрос на которые не угасает благодаря их специфическим технологическим свойствам [1–5]. Использование алюминиевых сплавов растет с каждым годом, в частности, одна из сфер применения – двигатель внутреннего сгорания (ДВС). Для поршней ДВС одним из основных требований, определяющих условия их работы, является высокая жаропрочность, чего, однако, недостает марочным сплавам. В качестве примера марочных жаропрочных сплавов, используемых для изготовления поршней ДВС в настоящее время, можно привести силумины, легированные никелем [6–14]. Анализ их фазового состава и структуры позволяет сделать вывод, что значительное повышение их жаропрочности маловероятно. В значительной мере это обусловлено тем, что алюминиевая матрица силуминов не содержит переходные металлы (в частности, Mn, Cr, Zr), а температура солидуса

не превышает 505–530°C [6]. Из этого вытекает необходимость поиска альтернативных систем легирования, позволяющих создавать сплавы, обладающие структурой с термостойкой матрицей и высоким солидусом.

В работах [15–17] приведено обоснование принципиальной возможности создания высокотехнологичных деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения на основе системы Al–Cu–Mn с повышенной прочностью и термостойкостью (до 400°C). Такое сочетание достигается наличием в структуре дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ в количестве 7–8 об.%. Технология получения таких сплавов не требует операций гомогенизации (для слитков) и закалки (для деформированных полуфабрикатов). По совокупности расчетных и экспериментальных данных были обоснованы концентрации меди (1.5–2 мас.%) и марганца (1.5–2 мас.%), которые позволяют реализовать наилучшее сочетание технологичности и физико-механических свойств.

Для повышения высокотемпературных свойств сплавов системы Al–Cu–Mn целесообразно рассмотреть возможность их дополнительного легирования добавкой эвтектикообразующего элемента. В последнее время для создания жаропрочных алюминиевых сплавов в качестве альтернативы силуминам многие исследователи рассматривают сплавы с добавкой церия (в количестве до 12 мас.%), а также других РЗМ [18–21]. Церий образует не только двойной алюминид $Al_{11}Ce_3$, но и более сложные фазы, в частности, с медью и марганцем. Однако церий относительно дорогой металл, что является его существенным недостатком. Согласно работам [22–25], в качестве альтернативы церию целесообразно рассмотреть кальций, который образует в алюминиевых сплавах схожие фазы, но при этом дешевле церия. Таким образом, систему Al–Cu–Mn–Ca можно считать перспективной для создания на ее основе жаропрочных алюминиевых сплавов нового поколения. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о строении данной четверной системы, требуется ее экспериментальное изучение. Согласно предыдущим публикациям по диаграммам Al–Cu–Ca и Al–Mn–Ca, кальций (как и церий) образует тройные соединения как с медью [26], так и с марганцем [27]. Это предполагает сложное строение рассматриваемой четверной системы с большим количеством фазовых областей и реакций кристаллизации.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы заключалась в экспериментальном изучении фазовой диаграммы системы Al–Cu–Mn–Ca и обосновании перспективного концентрационного диапазона для разработки жаропрочных алюминиевых сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были 6 экспериментальных сплавов, содержащих 6%Cu, 2%Mn и переменную концентрацию кальция от 0 до

4% (табл. 1, здесь и далее концентрация элементов приведена в мас.%). Данные сплавы готовили на основе первичного алюминия марки А99 (ГОСТ 11069–2001). Медь марки М1 (ГОСТ 859–2001) вводили в чистом виде, а марганец и кальций в виде лигатур Al–20% Mn и Al–10% Ca соответственно (ГОСТ 53777–2010). Плавку проводили в электрической печи сопротивления GRAFICARBO в графитошамотном тигле. Плоские слитки экспериментальных сплавов с размерами 15×30×180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составляла около 20 К/с). Фактический химический состав экспериментальных сплавов, который определяли методом спектрального анализа, был достаточно близок к номинальному. Слитки экспериментальных сплавов изучали как в литом состоянии, так и после отжига при 540°C и 580°C (кроме сплавов 0Ca и 0.5Ca) в течение 6 часов. Отжиг проводили в муфельной электропечи SNOL 8.2/1100. Термический анализ (методом дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК) проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter при скорости нагрева и охлаждения 2 К/мин, помещая навеску образца (отожженно при 540°C) в корундовый тигель.

Микроструктуру литых образцов изучали на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором OXFORD и программным обеспечением Aztec для микрорентгеноспектрального анализа (MPCA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура литых сплавов

В структуре базового сплава 0Ca, как и следовало ожидать, значительная часть меди связана в эвтектические включения фазы Al_2Cu , которые в виде прожилок располагаются по границам

Таблица 1. Номинальный химический состав экспериментальных сплавов и результаты ДСК

Обозначение сплава	Концентрации, мас.%				Результаты ДСК (T , °C)		
	Cu	Mn	Ca	Al	T_L^1	T_{NS}^1	T_S^2
0Ca	6	2	0	Основа	639.1	539.5	545.5
0.5Ca	6	2	0.5		638.0	539.7	587.0
1Ca	6	2	1		634.8	537.5	614.3
2Ca	6	2	2		648.9	—	616.8
3Ca	6	2	3		658.6	—	616.8
4Ca	6	2	4		676.6	—	616.8

¹ T_L – ликвидус, T_{NS} – неравновесный солидус (по кривой охлаждения); ² T_S – равновесный солидус (по кривой нагрева).

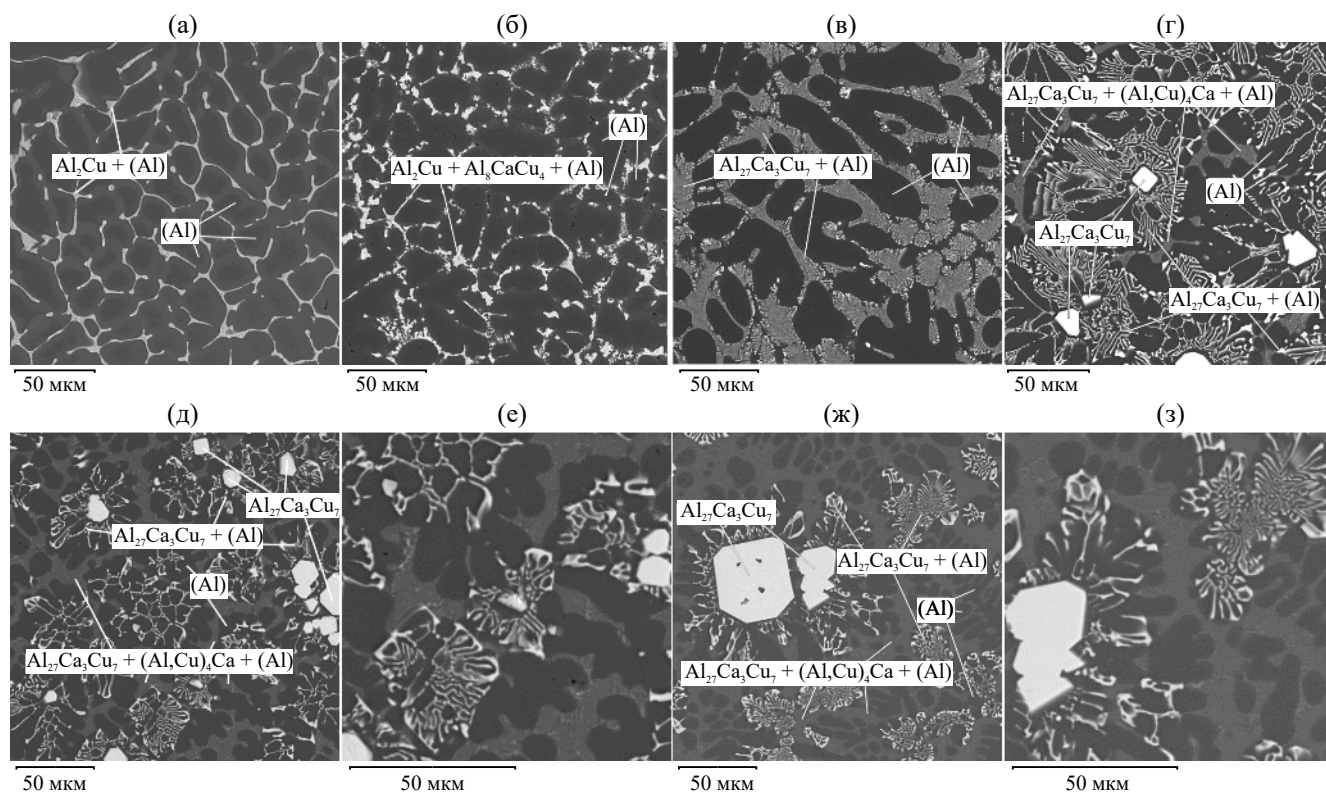


Рис. 1. Микроструктура экспериментальных сплавов в литом состоянии, СЭМ: (а) 0Ca; (б) 0.5Ca; (в) 1Ca; (г) 2Ca; (д–е) 3Ca; (ж–з) 4Ca.

дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора – (Al) (рис. 1а). При этом марганец полностью растворен в (Al), а концентрация меди в твердом растворе не превышает 2%. Добавление 0.5%Ca мало сказывается на растворимости Cu и Mn в (Al), а количество эвтектических включений увеличивается, поскольку кальций практически не растворим в (Al).

Принимая во внимание данные ДСК (табл. 1) и строение диаграммы Al–Ca–Cu [26, 28] и согласно качественному анализу состава эвтектики, она может быть идентифицирована как (Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu . В сплавах с большим содержанием кальция концентрация Mn в (Al) практически не меняется, оставаясь в пределах 1.4–1.7% (рис. 2). Однако концентрация Cu в (Al) существенно снижается и в сплаве 4Ca составляет всего 0.53%.

Еще более заметное влияние оказывает кальций на микроструктуру. Если в сплаве 1Ca она доэвтектическая (рис. 1в), то в сплавах 2Ca, 3Ca и 4Ca – заэвтектическая (рис. 1г–е). В последних присутствуют первичные кристаллы компактной формы, которые, согласно картам распределения элементов, содержат не только медь и кальций, но и марганец (рис. 3). По данным количественного анализа состав этих кристал-

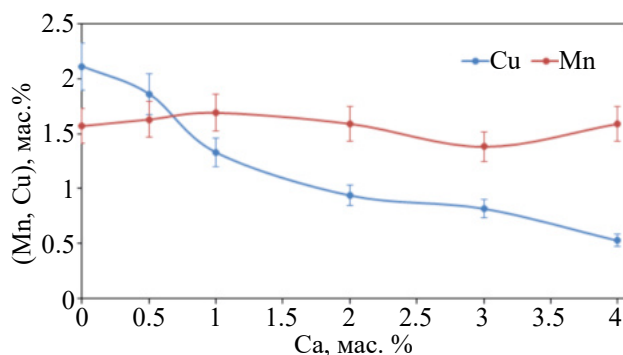


Рис. 2. Влияние содержания кальция в сплавах системы Al–Cu–Ca–Mn (при 6%Cu и 2%Mn) на концентрации меди и марганца в алюминиевом твердом растворе в литом состоянии.

лов во всех трех сплавах практически одинаков (табл. 2). Поскольку концентрация кальция соответствует соединению $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ (34.4%Cu, 9.3%Ca), то наличие марганца в кристаллах можно связать с тем, что этот элемент частично замещает атомы меди и алюминия в кристаллической решетке этого соединения. Последняя, по данным [26], является кубической и относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$ с периодом решетки $\sim 8.514 \text{ \AA}$. Следуя вышесказанно-

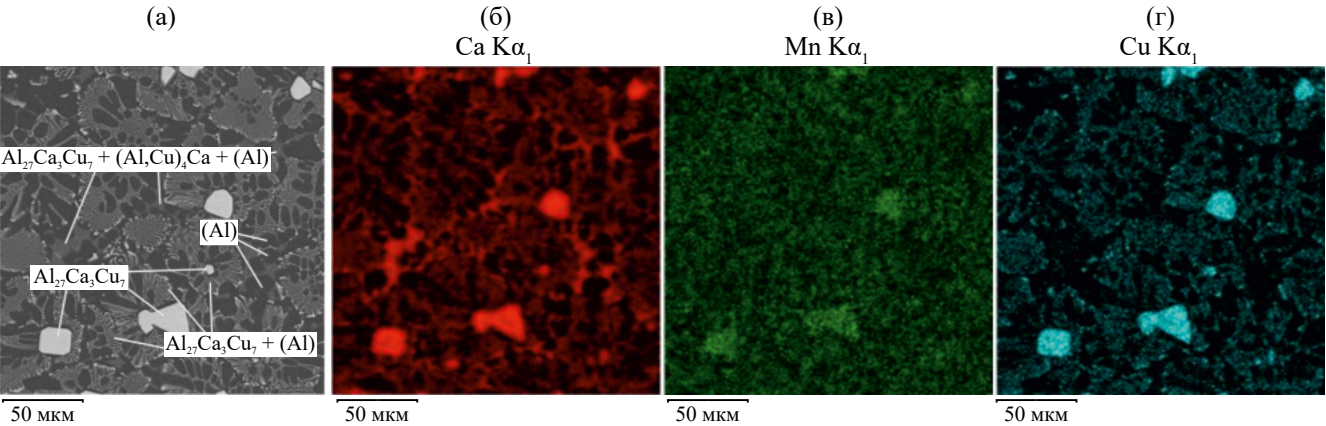


Рис. 3. Карты распределения элементов в микроструктуре литого сплава 2Ca, СЭМ (а), МРСА (б–г): б) Ca; в) Mn; г) Cu.

Таблица 2. Состав Ca-содержащих структурных составляющих

Сплав	Концентрация, мас. %				Идентификация структурных составляющих
	Ca	Cu	Mn	Al	
1Ca	2.0	10.3	1.1	Остальное	Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
2Ca	9.6	33.4	4.1		Первичные – Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	1.8	6.5	1.9		Эвтектика – (Al)+ Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	7.4	2.8	1.1		Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +(Al,Cu) ₄ Ca
3Ca	9.5	32.7	4.0		Первичные – Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	7.5	2.3	1.1		Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +(Al,Cu) ₄ Ca
4Ca	9.5	32.9	4.2		Первичные – Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	7.3	2.3	1.4		Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +(Al,Cu) ₄ Ca

му, формулу данной фазы можно записать как (Al, Mn)₂₇Ca₃(Cu, Mn)₇.

В сплаве 1Ca эвтектика, которая по данным МРСА идентифицируется как (Al)+Al₂₇Ca₃Cu₇, составляет примерно половину площади микрофотографии (рис. 1в). Следует отметить ее тонкое строение, что благоприятно для механических свойств. В микроструктуре сплавов с большим содержанием кальция появляется еще одна эвтектика, более дисперсная чем первая (рис. 1г–е, рис. 3). По данным МРСА (см. табл. 2) ее состав одинаков во всех трех сплавах (немного более 7%Ca, 2%Cu и 1%Mn). С учетом работы [26] эта эвтектика может быть идентифицирована как (Al)+ Al₂₇Ca₃Cu₇ +(Al,Cu)₄Ca. При этом ее количество увеличивается с ростом содержания кальция в сплаве.

Микроструктура отожженных сплавов

В базовом сплаве 0Ca отжиг при 540°С привел к формированию структуры, отвечающей равновесному состоянию, согласно диаграмме Al–Cu–Mn [16]. Большая часть меди растворилась в (Al) (осталось небольшое количество

эвтектических включений фазы Al₂Cu), а дисперсоиды Al₂₀Cu₂Mn₃, наоборот, выделились из (Al). Такие же изменения произошли и в сплаве 0.5Ca. Поскольку температура отжига была высокой, то и размер образовавшихся дисперсоидов достаточно велик (около 1 мкм), чтобы их выявлять методом СЭМ (рис. 4а).

В сплаве 1Ca, содержащем значительное количество эвтектики (Al)+Al₂₇Ca₃Cu₇, эти дисперсоиды также четко выявляются (рис. 4б). При этом частицы фазы Al₂₇Ca₃Cu₇ не проявляют заметных следов фрагментации. Другая картина наблюдается в сплавах с большим содержанием кальция. В них полностью отсутствуют следы образования дисперсоидов Al₂₀Cu₂Mn₃, а, с другой стороны, видны глобулярные частицы фазы (Al,Cu)₄Ca (рис. 4в, г). Это можно связать с тем, что при таких концентрациях кальция сплавы попадают в другую фазовую область, в которой фаза Al₂₀Cu₂Mn₃ отсутствует.

После отжига при 580°С во всех сплавах четко выявляются следы фрагментации и сфероидизации эвтектических частиц Al₂₇Ca₃Cu₇ (рис. 5). При этом дисперсоиды Al₂₀Cu₂Mn₃ присутству-

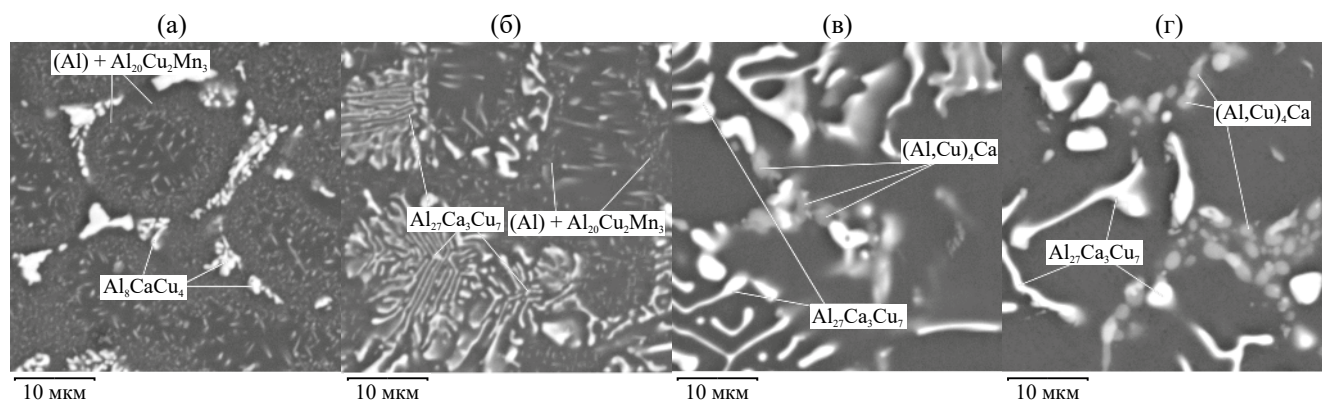


Рис. 4. Микроструктура экспериментальных сплавов после отжига при 540°C (6 ч), СЭМ: (а) 0.5Ca; (б) 1Ca; (в) 2Ca; (г) 3Ca.

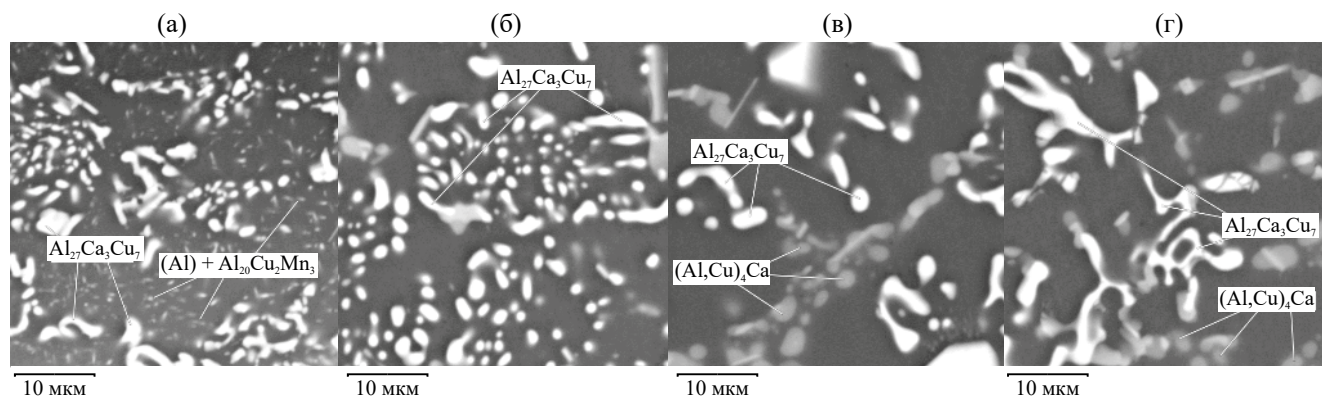


Рис. 5. Микроструктура экспериментальных сплавов после отжига при 580°C (6 ч), СЭМ: (а) 1Ca; (б) 2Ca; (в) 3Ca; (г) 4Ca.

Таблица 3. Состав алюминиевого твердого раствора в экспериментальных сплавах, мас. %

Сплав	Состояние					
	Литое		Отжиг 540°C, 6 ч		Отжиг 580°C, 6 ч	
	Cu	Mn	Cu	Mn	Cu	Mn
2Ca	0.9	1.6	0.6	1.2	0.5	0.8
3Ca	0.8	1.4	0.5	1.1	0.5	0.8
4Ca	0.5	1.6	0.5	1.1	0.5	0.7

ют как в сплаве с 1%Ca (рис. 5а), так и в сплавах с более низкими концентрациями кальция. Из этого следует, что фазовый состав данных сплавов при повышении температуры от 540 до 580°C не меняется.

Анализ состава (Al) в сплавах с 2–4%Ca показывает снижение в нем, с повышением температуры отжига, концентрации Mn, которая во всех трех сплавах находится примерно на одном уровне (табл. 3). Если в литом состоянии она составляет 1.4–1.6%, то после отжига при 540°C происходит снижение до 1.1–1.2%, а после отжига при 580°C – до 0.7–0.8%. Следует отметить, что последние значения очень близки к равновесной концентрации при 580°C в двойной системе Al–

Mn (0.78%) [29]. Более высокие значения при 540°C (табл. 3), вероятно, связаны с тем, что для данной температуры 6-часовой отжиг недостаточен для достижения равновесной растворимости (она составляет 0.54%Mn). Что касается меди, то ее концентрации при обеих температурах отжига практически одинаковы. Это можно объяснить тем, что из-за большей диффузии Cu в (Al) по сравнению с Mn равновесная концентрация достигается уже при 540°C.

Прогнозирование строения фазовой диаграммы Al–Cu–Mn–Ca

Как следует из результатов структурных исследований, добавка кальция к сплавам, содер-

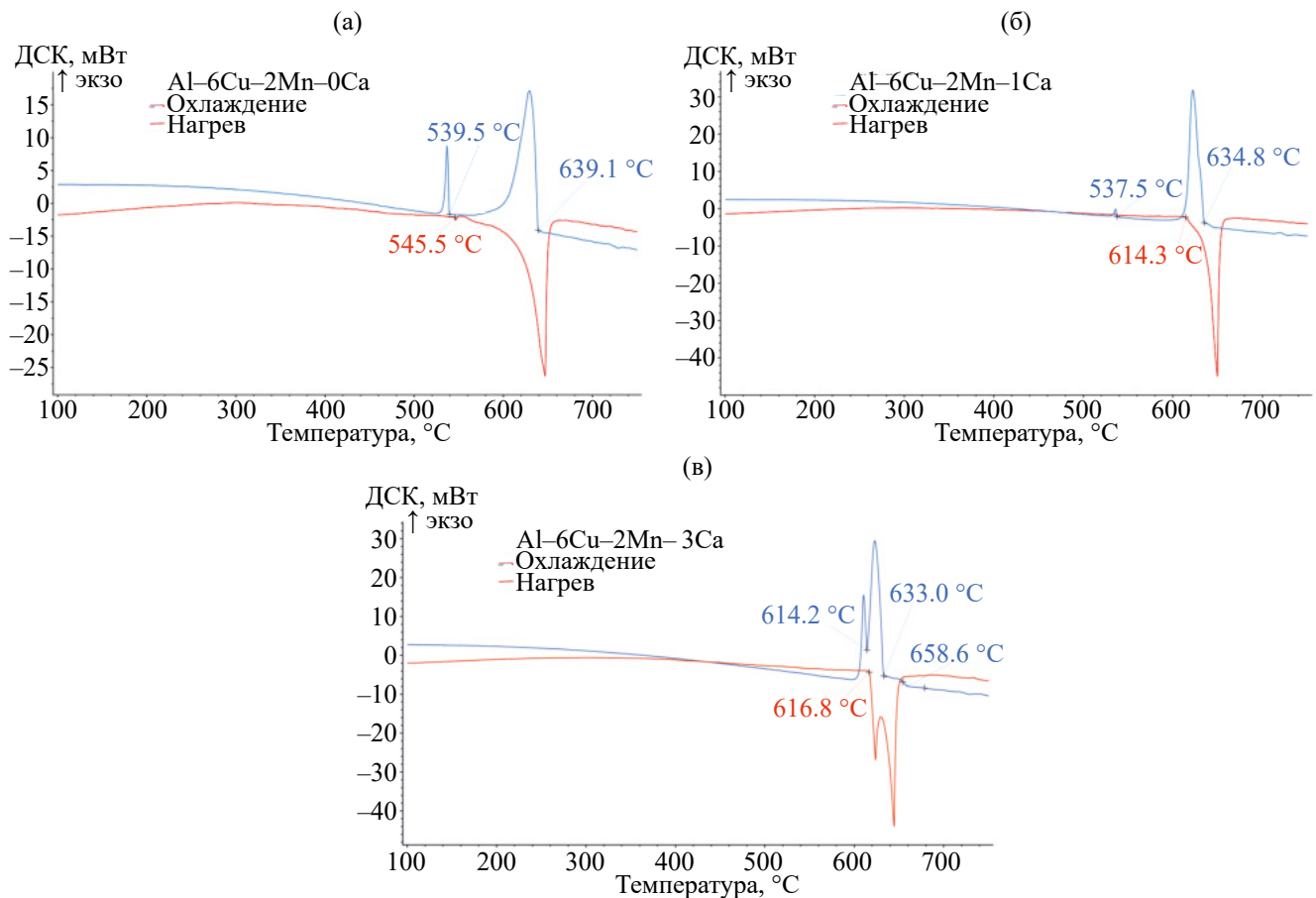


Рис. 6. ДСК-кривые нагрева и охлаждения сплавов 0Ca (а), 1Ca (б) и 3Ca (в).

жащим 6%Cu и 2%Mn, может приводить к образованию одной из 3-х фаз: Al_8CaCu_4 , $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ и $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, присутствующих в системе Al–Cu–Ca [26]. Связывая медь в эти фазы, увеличение ее содержания в (Al) и исчезновению фазы Al_2Cu , определяющей фазовый состав марочных сплавов системы Al–Cu [16]. Как вытекает из результатов ДСК (табл. 1, рис. 6), формирование неравновесной эвтектики с участием фазы Al_2Cu , четко выраженное в базовом сплаве (рис. 6а), еле выявляется при 1%Ca (рис. 6б). В сплавах с 2–4%Ca соответствующий низкотемпературный пик на кривых охлаждения полностью отсутствует (рис. 6в). С другой стороны, в этих сплавах фиксируются термические эффекты при 649–677°C, которые можно связать с образованием первичных кристаллов фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. Особо следует отметить высокие температуры равновесного солидуса в сплавах 1Ca (~614°C) и 2Ca–4Ca (~617°C). Очевидно, что последнее значение T_s представляет собой температуру плавления эвтектики с участием фаз $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ и $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$. В сплаве 1Ca вероятно образование эвтектики с фазами Al_8CaCu_4 и $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. Для сплава 3Ca процесс, начинающийся во время

охлаждения при 633°C, может быть связан с формированием эвтектики на основе фаз $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. Следуя экспериментальным результатам данной работы и строению тройных систем Al–Cu–Mn [16] Al–Cu–Ca [26] и Al–Ca–Mn [27], было предложено распределение фазовых областей в твердом состоянии для четверной системы в области алюминиевого угла. Как видно из рис. 7, согласно предложенному варианту, в данной системе имеются 5 четырехфазных областей: I – $(\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CaCu}_4 + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, II – $(\text{Al}) + \text{Al}_8\text{CaCu}_4 + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, III – $(\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, IV – $(\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + (\text{Al,Cu})_4\text{Ca} + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, V – $(\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2 + \text{Al}_6\text{Mn}$.

Поскольку описание Ca-содержащих фаз отсутствует в известных термодинамических базах данных, то был проведен оценочный расчет массовых долей фаз в экспериментальных сплавах по методике, приведенной в [28]. Ее суть состоит в том, что поскольку в четырехфазных областях состав всех фаз постоянен, то соотношение фаз для заданного сплава можно рассчитать, зная какой именно четырехфазной области соответствует его состав.

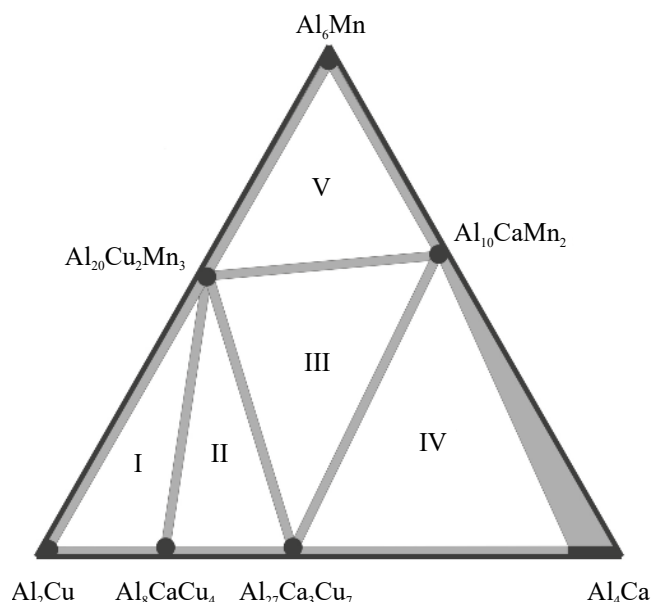


Рис. 7. Прогнозируемое распределение фазовых областей в твердом состоянии в системе Al–Cu–Mn–Ca в области алюминиевого угла.

Поскольку экспериментальные данные говорят о достижении равновесного состава (Al) после отжига при 580°C (табл. 3), то расчет соотношения фаз проводили именно для этой температуры. Для сплавов 1Ca–4Ca результаты такого расчета приведены в табл. 4. Из полученных значений следует, что сплав 1Ca попадает в фазовую область II, при этом доля фазы Al_8CaCu_4 составляет менее 3%. Такой фазовый состав согласуется с микроструктурой, приведенной на рис. 5а. Сплав 2Ca попадает в область III, а сплавы 3Ca и 4Ca в область IV, что также согласуется с микроструктурами этих сплавов (рис. 5б–г) (с некоторой погрешностью для сплава 2Ca, в структуре которого присутствует небольшое количество фазы $(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$).

Прогнозирование политермической диаграммы этой четверной системы предполагает более сложный анализ, поскольку в тройных системах Al–Cu–Mn [29] и Al–Ca–Mn [27] имеются невариантные перитектические реакции: $\text{L} + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{L} + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) +$

$+\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ соответственно. Можно предположить наличие невариантной перитектической реакции и в четверной системе, с участием всех этих фаз: $\text{L} + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$. Подтверждение этого предположения требует дополнительных экспериментов и специального анализа, в частности, по методике, предложенной в работе [27]. Поскольку в рассматриваемых сплавах первичные кристаллы фазы Al_6Mn не были выявлены, то можно считать, что в рассматриваемой концентрационной области невариантами могут быть только эвтектические реакции. Среди последних наиболее вероятно наличие тех, которые примыкают к невариантным реакциям системы Al–Cu–Ca, а именно $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CaCu}_4$ и $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca} + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. В системе Al–Cu–Mn–Ca к ним должны добавиться Mn-содержащие фазы: $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ соответственно. При этом количество последних в четверных эвтектиках, следуя строению других систем типа Al–X–Y–Mn [29], вероятно, должно быть незначительным.

Из предложенного строения диаграммы Al–Cu–Mn–Ca следует, что для разработки жаропрочных сплавов перспективной является область на стыке областей II и III. Для данной области возможна реализация структуры, сочетающей алюминиевую матрицу, содержащую достаточно большое количество дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, и эвтектику $(\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, характеризующуюся тонким строением и высокой температурой плавления. В наибольшей степени такому фазовому составу отвечает сплав 1Ca.

ВЫВОДЫ

1. С использованием экспериментальных методов (СЭМ, МРСА, ДСК) проведен анализ фазового состава сплавов системы Al–Cu–Ca–Mn, содержащих 6%Cu, 2%Mn и до 4% Ca. Определены состав алюминиевого твердого раствора–(Al), первичных интерметаллидов, эвтектических колоний, а также температура фазовых превращений.

2. Установлено, что добавка кальция приводит к формированию высокотемпературных эвтектик (614–617°C) с участием фаз $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$

Таблица 4. Расчетный фазовый состав экспериментальных сплавов при 580°C

Сплав	Доля фазы, мас. %					
	Al_8CaCu_4	$\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$	$(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	$\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$	(Al)
1Ca	2.9	13.6	—	7.1	—	Остальное
2Ca	—	16.3	—	—	5.4	
3Ca	—	13.6	4.9	—	5.5	
4Ca	—	10.9	9.8	—	5.6	

и $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, способных к сфероидизации при нагреве (кристаллы первой фазы при 580°C , а второй — уже при 540°C). Показано, что первичные кристаллы фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, для которых характерна компактная морфология, образуются в сплавах с содержанием Ca не менее 2%.

3. Предложено строение фазовой диаграммы Al-Cu-Mn-Ca в области алюминиевого угла, согласно которому в твердом состоянии возможно наличие 5 четырехфазных областей с участием (Al) и интерметаллидов: Al_2Cu , $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, Al_6Mn , Al_8CaCu_4 , $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$.

4. По совокупности полученных данных для разработки потенциально жаропрочных сплавов нового поколения предлагается в качестве основы композиция $\text{Al-6\%Cu-1\%Ca-2\%Mn}$. При таких концентрациях легирующих элементов возможно сочетание алюминиевой матрицы, содержащей дисперсоиды $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, и эвтектики (Al)+ $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, характеризующейся тонким строением.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-19-00249-П.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum Alloy Castings // ASM International. 2004. 340 p.
2. Ashkenazi D. How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives // Technol. Forecast. Soc. Change. 2019. V. 143. P. 101–113.
3. Pedneault J., Majeau-Bettez G., Margni M. Sector-specific scenarios for future stocks and flows of aluminum: An analysis based on shared socioeconomic pathways // J. Ind. Ecol. 2022. V. 26. № 5. P. 1728–1746.
4. Sivanur K., Umananda K.V., Pai D. Advanced materials used in automotive industry—a review // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2317. № 1. P. 020032.
5. Zheng K., Politis D.J., Wang L., Lin J. A review on forming techniques for manufacturing lightweight complex – shaped aluminium panel components // Int. J. Light. Mater. Manuf. 2018. V. 1. № 2. P. 55–80.
6. Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В., Самошина М.Е., Чернов В.А., Алабин А.Н. Поршневые силовые // Руда и металлы. 2011. 246 с.
7. Cai Q., Fang C., Lordan E., Wang Y., Chang I.T.H., Cantor B. A novel Al–Si–Ni–Fe near-eutectic alloy for elevated temperature applications // Scr. Mater. 2023. V. 237. P. 115707.
8. Mirzaee-Moghadam M., Lashgari H.R., Zangeneh S., Rasaee S., Seyfor M., Asnavandi M., Motjahedi M. Dry sliding wear characteristics, corrosion behavior, and hot deformation properties of eutectic Al–Si piston alloy containing Ni-rich intermetallic compounds // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 279. P. 125758.
9. Govind V., Praveen K.K., Vignesh R., Vishnu A., Vishnu J., Manivasagam G., Shankar K. Fretting Wear Behavior of Al–Si–Mg–Ni Hypoeutectic Alloy with Varying Solutionizing Time // Silicon. 2023. V. 15. № 10. P. 4193–4206.
10. Sha M., Wu S., Wan L., Lü S. Effect of Heat Treatment on Morphology of Fe-Rich Intermetallics in Hypereutectic Al–Si–Cu–Ni Alloy with 1.26 pct Fe // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. № 13. P. 5642–5652.
11. Cai Q., Lordan E., Wang S., Liu G., Mendis C.L., Chang I.T.H., Ji S. Die-cast multicomponent near-eutectic and hypoeutectic Al–Si–Ni–Fe–Mn alloys: Microstructures and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 872. P. 144977.
12. Kaiser M.S. Solution Treatment Effect on Tensile, Impact and Fracture Behaviour of Trace Zr Added Al–12Si–1Mg–1Cu Piston Alloy // J. Inst. Eng. Ser. D. 2018. V. 99. № 1. P. 109–114.
13. Lin G., Li K., Feng Y., Song W., Xiao M. Effects of La–Ce addition on microstructure and mechanical properties of Al–18Si–4Cu–0.5Mg alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2019. V. 29. № 8. P. 1592–1600.
14. Ahmad R., Asmael M.B.A., Shahizan N.R., Gandouz S. Reduction in secondary dendrite arm spacing in cast eutectic Al–Si piston alloys by cerium addition // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2017. V. 24. № 1. P. 91–101.
15. Belov N.A., Alabin A.N. Heat resistant aluminum base alloy and wrought semifinished product fabrication method: pat. WO 2014/088449. Russia. 2017.
16. Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O. Comparative analysis of structure evolution and thermal stability of commercial AA2219 and model Al–2wt.%Mn–2wt.%Cu cold rolled alloys // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158823.
17. Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Tsydenov K.A. Simultaneous Increase of Electrical Conductivity and Hardness of Al–1.5 wt.% Mn Alloy by Addition of 1.5 wt.% Cu and 0.5 wt.% Zr // Metals (Basel). 2019. V. 9. № 12. P. 1246.
18. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al–Ce–Ni system: microstructural approach to alloy design // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 271. № 1–2. P. 134–142.
19. Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 1. P. 24–72.
20. Cengiz S., Aboulfadl H., Thuvander M. Effect of Ce addition on microstructure, thermal and mechanical properties of Al–Si alloys // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105518.
21. Gumaste A., Dhal A., Agrawal P., Haridas R.S., Vasudevan V.K., Weiss D., Mishra R.S. A Novel Approach for Enhanced Mechanical Properties in Solid-State Additive Manufacturing by Additive Friction Stir Deposition Using Thermally Stable Al–Ce–Mg Alloy // JOM. 2023. V. 75. № 10. P. 4185–4198.
22. Naumova E.A. Use of Calcium in Alloys: From Modifying to Alloying // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2018. V. 59. № 3. P. 284–298.

23. Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasi-na M.A. Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al–Ca–Ni system containing REM // *Non-ferrous Metals*. 2018. № 2. P. 24–29.
24. Mondal D.P., Jha N., Badkul A., Das S., Yadav M.S., Jain P. Effect of calcium addition on the microstructure and compressive deformation behaviour of 7178 aluminium alloy // *Mater. Des.* 2011. V. 32. № 5. P. 2803–2812.
25. Letyagin N.V., Musin A.F., Sichev L.S. New aluminium-calcium casting alloys based on secondary raw materials // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 38. P. 1551–1555.
26. Akopyan T.K., Belov N.A., Letyagin N.V., Cherkasov S.O., Nguen X.D. Description of the New Eutectic Al–Ca–Cu System in the Aluminum Corner // *Metals (Basel)*. 2023. V. 13. № 4. P. 802.
27. Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Korotkova N.O., Avxentieva N.N. Determination of the peritectic reaction parameters in the Al–Ca–Mn system in the region rich in aluminum // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 8. P. 759–767.
28. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем. МИСиС, 2007. 360 с.
29. Mondolfo L.F. *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. London: Butterworths, 1976. 640 p.

ANALYSIS OF PHASE COMPOSITION OF THE Al–Cu–Mn–Ca SYSTEM AS A BASE FOR HEAT-RESISTANT ALUMINUM ALLOYS

N. A. Belov¹, A. I. Kovalev^{2,*}, D. A. Vinnik^{2,3,4}, K. A. Tsydenov¹, S. O. Cherkasov¹

¹*National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

²*South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT, Dolgoprudny, Moscow region, 141701 Russia*

⁴*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

*e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

The phase composition of the Al–Cu–Ca–Mn alloys containing (wt %) 6% Cu, 2% Mn, and to 4% Ca is analyzed. The Al–Cu–Ca–Mn phase diagram in the Al corner is proposed, according to which five four-phase regions with the participation of Al-based solid solution (Al) and various intermetallic compounds are possible to exist in the solid state. The Al–6% Cu–1% Ca–2% Mn composition is suggested as the base for developing new-generation heat-resistant (hot-strength) alloys. In the case of such contents of alloying elements, the combination of aluminum matrix containing Al₂₀Cu₂Mn₃ dispersoids and (Al) + Al₂₇Ca₃Cu₇ eutectic characterized by fine structure is possible.

Keywords: aluminum alloys, Al–Cu–Mn–Ca system, phase composition, eutectic

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 536.42

ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРЕДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПОСЛОЙНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© 2024 г. В. Н. Чувильдеев^а, А. В. Семеньева^а*, С. В. Шотин^а, М. Ю. Грязнов^а

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

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

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Проведена качественная оценка максимальной скорости обработки металлического порошкового материала, обеспечивающей получение изделия с высокой плотностью, при послойном лазерном сплавлении. Величина максимальной скорости определяется характерными значениями времени протекания основных физических процессов, обеспечивающих формирование сплошного материала при послойном лазерном сплавлении: нагрева, прогрева, расплавления, растекания.

Ключевые слова: послойное лазерное сплавление, растекание, скорость послойного лазерного сплавления, конвекция Марангони, титановый сплав Ti6Al4V, нержавеющая аустенитная сталь 316L, никелевый сплав Inconel 718, нелегированный титан Ti Grade 2, алюминиевый сплав AlSi10Mg

DOI: 10.31857/S0015323024090029, **EDN:** KFKOBR

1. ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии являются перспективным методом производства изделий со сложной внутренней геометрией в том числе из труднообрабатываемых материалов для аэрокосмической, автомобильной и химической промышленности, а также биомедицины [1–3]. Одной из наиболее распространенных технологий, которая позволяет создавать изделия с высокими физико-механическими свойствами в сочетании с высокой точностью соответствия готового изделия первоначальной 3D-модели, является технология послойного лазерного сплавления (ПЛС) [2, 4–6]. В настоящее время проводятся многочисленные исследования по оптимизации процесса изготовления изделий из различных материалов методом ПЛС [7–9]. Необходимо отметить, что большинство этих исследований основано на экспериментальном подборе параметров сплавления для конкретного материала с целью максимизации определенных механических или эксплуатационных свойств [10–12]. Теоретические модели процесса ПЛС в настоящее время разработаны еще недостаточно. Они, как правило, являются полуэмпирическими и создаются для каждого материала и каждой группы

экспериментов [13–15]. Это связано с высокой сложностью физических процессов, возникающих при ПЛС, и их существенным взаимным влиянием. В настоящей работе рассматривается лишь один из аспектов сложной задачи построения теории послойного лазерного сплавления — определение предельной скорости ПЛС.

Для того чтобы оценить максимальную скорость формирования высокоплотного материала методом послойного лазерного сплавления необходимо рассмотреть основные процессы, протекающие в слое порошка, обрабатываемого лазером, и определить характерные времена процессов, обеспечивающих создание элементарного объема сплошного материала, обладающего высокими физико-механическими свойствами. Эти процессы достаточно хорошо известны.

Во-первых, это процессы, влияющие на нагрев материала, протекающие, главным образом, на поверхности обрабатываемого лазером слоя порошка: поглощение и отражение лазерного излучения. Процессы поглощения и отражения существенно зависят от термодинамических свойств обрабатываемого материала, а также от геометрических параметров порошкового слоя — его насыпной плотности, глубины и

т.д. Важно учитывать, что в случае длительного процесса существенное влияние на характер и степень поглощения энергии оказывает испарение, так как при определенных режимах над поверхностью образуется облако пара, способного интенсивно поглощать энергию лазера [16, 17]. Хорошо известно также, что характер протекания указанных процессов зависит от длины волны лазера и особенностей геометрии (профиля) лазерного пятна [13, 18].

Во-вторых, это процессы, обеспечивающие прогрев элементарного объема материала: теплопередача за счет теплопроводности и, после частичного расплавления, теплопередача за счет конвекции.

В-третьих, это процесс расплавления элементарного объема материала, обеспечивающий превращение порошкового слоя в сплошной материал получаемого изделия. Здесь важным фактором является температура исходного порошка, зависящая от стратегии сканирования и температуры “подложки” (здесь и далее под “подложкой” будем понимать сплошной материал, на котором находится очередной слой порошка: в случае первого слоя — это платформа построения, в остальных — это предыдущий сплавленный слой.)

В-четвертых, это процесс растекания капель расплава по подложке. Необходимо учесть, что при этом происходит усадка поверхности. При описании растекания необходимо учесть процесс смачивания расплавом поверхности “подложки” и поверхности частиц порошка, находящихся вне зоны воздействия лазера. (В некоторых материалах (например, в алюминии) расплав не смачивает свой оксид [19], и это накладывает дополнительные требования к режиму нагрева.)

В-пятых, это процесс кристаллизации. Важно отметить, что процесс кристаллизации элементарного объема ($\sim 10^{-3}$ мм³) в условиях ПЛС происходит с весьма высокой скоростью, так как скорость охлаждения составляет $\sim 10^5$ К/с — 10^6 К/с [20, 21], что практически недостижимо в условиях традиционного литья. Управление скоростью кристаллизации за счет выбора стратегии сканирования позволяет создавать особые (отличающиеся от обычных литых) структуры в ПЛС-материалах и обеспечивать их высокие физико-механические свойства. Высокие скорости охлаждения, реализующиеся в процессе ПЛС, могут приводить к возникновению высоких внутренних напряжений, образованию “горячих” трещин и т.д.

В-шестых, это процессы, обеспечивающие при кристаллизации формирование мелкозер-

нистой структуры, необходимой для обеспечения высоких механических свойств в сплавленном материале. В материалах с мартенситными превращениями (в титане, в сталях) процессы, формирующие структуру, контролируются кинетикой этих превращений, которую можно изменять путем управления скоростью охлаждения, которая, в свою очередь, зависит от стратегии сканирования [14, 20], а также процессами конвективного движения потоков расплавленного материала. В материалах, не претерпевающих фазовых переходов, процессы конвективного движения оказывают определяющее влияние на формирование структур.

И, наконец, еще одна группа процессов, недостаточна в настоящее время исследованная в условиях ПЛС — возникающие в сплавах процессы, контролируемые диффузией атомов легирующих элементов. Это процессы зернограничной и межфазной сегрегации при затвердевании и охлаждении. Зернограничная сегрегация оказывает существенное влияние на свойства, контролируемые поведением границ зерен и фаз в материале изделия: процессы усталостного разрушения, ползучести, коррозии и т.д.

Важно отметить, что величина минимального времени обработки элементарного объема практически полностью определяется первыми четырьмя процессами: нагревом, прогревом, расплавлением и растеканием. Другие три в большей степени зависят от стратегии сканирования, определяющей время охлаждения, и происходят, главным образом, после смещения луча лазера из нагретой им области. В связи с этим далее кратко проанализированы первые четыре процесса.

Цель работы — создание подходов к оценке предельной скорости процесса послойного лазерного сплавления, обеспечивающей получение материала с высокой плотностью, и анализ факторов, определяющих эту величину.

2. СКОРОСТЬ СПЛАВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ОБЪЕМА

Представим элементарный объем, сплавляемый в процессе ПЛС, в виде половины эллипсоида, который имеет по вертикальной оси высоту z и в плоскости слоя имеет форму круга с диаметром d , тогда

$$V_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi z \frac{d^2}{4}. \quad (1)$$

Для того чтобы в процессе ПЛС изделие “выросло” на указанный элементарный объем, необходимо обеспечить “превращение” нахо-

дящегося в этом объеме порошка в сплошной материал путем его расплавления и кристаллизации.

Величину скорости сплавления элементарного объема при ПЛС-процессе S_V^{AT} можно представить в виде:

$$S_V^{AT} = \frac{V_0}{t_A}, \quad (2)$$

где t_A — минимальное время обработки области объемом V_0 , достаточное для формирования сплошного материала.

Для расчета необходимого времени t_A требуется оценить времена всех четырех указанных выше физических процессов, протекающих при ПЛС: нагрев, прогрев, расплавление, растекание. Каждый из этих процессов осуществляется за характерное время. Если бы процессы протекали последовательно, время t_A можно было бы вычислить как сумму их характерных времен. Однако процессы нагрева, прогрева, и расплавления протекают во многом параллельно, поэтому будем оценивать не отдельные времена, а общее время их протекания. Процесс растекания может начаться только после частичного расплавления объема, поэтому в первом приближении мы можем оценить это время отдельно. Перейдем к оценке характерных времен основных процессов.

3. ВРЕМЯ НАГРЕВА, ПРОГРЕВА И РАСПЛАВЛЕНИЯ

Время, позволяющее полностью реализовать процессы нагрева, прогрева и расплавления, должно отвечать двум основным критериям. Первый (энергетический) критерий состоит в следующем: необходимо, чтобы время, на протяжении которого нагревается элементарный объем, было достаточным, чтобы получить энергию, необходимую для полного его расплавления (t_e). Второй критерий — кинетический: необходимо, чтобы время, в течение которого осуществляется лазерный нагрев элементарного объема V_0 , соответствовало времени распространения тепла в указанный объем (t_l).

3.1. Энергетический критерий (время t_e)

Для того чтобы расплавить элементарный объем V_0 , необходимо нагреть материал в этом объеме до температуры $(T_m + \Delta T)$. Для этого (без учета теплоотвода) необходимо подвести энергию E_0 :

$$E_0 = V_0 \left[C_P^S \rho^S (T_m - T_0) + L \rho^S \right] + V_0 \left[C_P^L \rho^L ((T_m + \Delta T) - T_m) \right]. \quad (3)$$

Первое слагаемое описывает энергию, необходимую для нагрева твердого материала, имеющего теплоемкость C_P^S и плотность ρ^S , от исходной температуры T_0 (температуры нагрева подложки) до температуры плавления T_m . Второе слагаемое описывает дополнительную энергию, необходимую для плавления (L — латентная теплота плавления). Третье слагаемое описывает энергию, необходимую для нагрева расплава до температуры $(T_m + \Delta T)$, здесь C_P^L , ρ^L — теплоемкость и плотность расплава, соответственно. Экспериментально установлено [22, 23], что при эффективных режимах ПЛС температура в бассейне расплава всегда выше температуры плавления и может возрастать до температуры испарения (T_{vap}), поэтому максимальную величину ΔT будем рассчитывать по формуле:

$$\Delta T = T_{\text{vap}} - T_m. \quad (4)$$

При мощности лазера W можно записать очевидное выражение:

$$\phi W t_e = V_0 B, \quad (5)$$

где

$$B = C_P^S \rho^S (T_m - T_0) + L \rho^S + (C_P^L \rho^L \cdot T). \quad (6)$$

Здесь ϕ — коэффициент поглощения лазерного излучения материалом. Эта величина зависит от термодинамических свойств поверхности нагреваемого материала, длины волны лазера и др. [24]. Значение ϕ для сплава Ti6Al4V обычно принимается равным 0.40 [25, 26].

Таким образом время t_e , очевидно, определяется из равенства

$$t_e = (B V_0) / (\phi W). \quad (7)$$

При характерных значениях параметров, указанных в табл. 1, величина t_e составляет $\sim 10^{-5}$ с. Здесь и далее в тексте расчеты будут проводиться для сплава Ti6Al4V. В табл. 1 приведены физические и термодинамические параметры материала, в табл. 2 — параметры технологического режима, обеспечивающего получение материала с плотностью выше 99.7%, для указанного сплава, а также для некоторых других материалов, используемых для создания изделий методом ПЛС.

3.2. Кинетический критерий (t_l)

Перейдем теперь к вычислению времени, необходимого для распространения тепла на глубину z , обеспечивающего прогрев элементарного объема от начальной температуры T_0 до температуры $(T_m + \Delta T)$.

Для вычисления t_l необходимо определить механизм передачи тепла с поверхности в глубинную порошкового материала в условиях лазерного

Таблица 1. Физические и термодинамические параметры материалов, используемых при создании изделий методом ПЛС

Соединение	Материал					
	Обозначение	Ti6Al4V	316L	Inconel 718	Ti Grade 2	AlSi10Mg
Температура плавления (ликвидуса), °C	T_m	1650 [25, 27]	1447 [33]	1350 [39]	1660 [43]	597 [11]
Температура испарения, °C	T_{vap}	3287 [27]	2740 [33]	2917 [9]	3287 [44]	2470 [12]
Плотность (твердой фазы при $T=0.5T_m$), кг/м ³	ρ^S	4309 [28]	7500 [29]	7700 [28]	4260 [45]	2630 [50]
Плотность (жидкой фазы), кг/м ³	ρ^L	3750 [15]	6490 [29]	6600 [28]	3950 [28]	2350 [50]
Удельная теплоемкость (твердой фазы при $T=0.5T_m$), Дж/(кг·K)	C_P^S	700 [28]	433 [33]	650 [28]	636 [46]	1100 [51]
Удельная теплоемкость (жидкой фазы), Дж/(кг·K)	C_P^L	831 [25]	734 [33]	720 [28]	912 [46]	1060 [51]
Латентная теплота плавления, Дж/кг	L	$286 \cdot 10^3$ [25, 29]	$260 \cdot 10^3$ [29]	$295 \cdot 10^3$ [40]	$419 \cdot 10^3$ [47]	$423 \cdot 10^3$ [28]
Коэффициент поглощения (длина волны 1 мкм)	φ	0.40 [25, 26]	0.40 [8]	0.55 [41]	0.77 [48]	0.18 [52]
Температурный градиент поверхностного натяжения, Н/(м·K)	$\partial \sigma / \partial T$	$-0.28 \cdot 10^{-3}$ [30]	$-0.49 \cdot 10^{-3}$ [34]	$-0.37 \cdot 10^{-3}$ [28]	$-0.26 \cdot 10^{-3}$ [34]	$-0.30 \cdot 10^{-3}$ [53]
Температуропроводность (твердой фазы при $T=0.5T_m$), м ² /с	α	$7.65 \cdot 10^{-6}$ [28]	$3.8 \cdot 10^{-6}$ [35]	$5.6 \cdot 10^{-6}$ [28]	$9.1 \cdot 10^{-6}$ [45]	$62.0 \cdot 10^{-6}$ [54]
Динамическая вязкость, кг/(м·с)	μ	$2.36 \cdot 10^{-3}$ [25]	$3.00 \cdot 10^{-3}$ [36]	$5.31 \cdot 10^{-3}$ [29]	$1.20 \cdot 10^{-3}$ [49]	$0.79 \cdot 10^{-3}$ [11]
Теплопроводность (твердой фазы при $T=0.9T_m$), Вт/(м·K)	λ	23 [28]	30 [37]	29.3 [29]	31 [28]	217 [51]
Поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ, Н/м	σ^S	2.10* (Ti) [31]	2.48 [38]	2.45* (Ni) [31]	2.10 [31]	1.16* (Al) [31]
Поверхностное натяжение на границе жидкость – газ, Н/м	σ^L	1.50 [32]	1.74 [38]	1.73 [42]	1.65 [34]	0.90 [55]

* В том случае, если не удалось найти достоверные значения, в качестве значения поверхностной энергии сплавов были использованы значения, соответствующие основному компоненту (указан в скобках).

Таблица 2. Параметры режимов сплавления, обеспечивающие получение высокоплотного материала, и достигнутые значения плотности

Параметры технологического режима	Обозначение	Ti6Al4V [10]	316L [56]	Inconel 718 [57]	Ti Grade 2 [58]	AlSi10Mg [12]
Мощность лазера, Вт	W	100	250	195	165	350
Скорость сканирования, мм/с	v	500	600	1200	138	1650
Толщина слоя, мкм	$z / 2$	30	40	20	100	30
Диаметр пятна лазера, мкм	d	100	100	90	100	120
Относительная плотность, %		≥99.7	99.9	99.95	99.6	99.7

нагрева. В характерных для ПЛС условиях возможно возникновение двух механизмов передачи тепла — теплопередачи за счет теплопроводности и, после начала расплавления, — за счет конвекции. Для оценки роли каждого из этих механизмов обычно применяется критерий, связанный с величиной числа Нуссельта [59].

Число Нуссельта представляет собой отношение полного теплового потока к части теплового потока, обусловленного только теплопроводностью в слое толщиной z , и определяется как [60]

$$Nu = \frac{kz}{\lambda}, \quad (8)$$

где k — коэффициент теплоотдачи, λ — коэффициент теплопроводности. Если перенос тепла осуществляется только за счет теплопроводности, то $Nu=1$. Если же тепло переносится также путем конвекции, то $Nu>1$.

Точное определение величины числа Нуссельта для ПЛС процессов представляет собой сложную задачу. Это значение, как известно [15, 59], существенно зависит от характера конвекционного потока — является ли он ламинарным или турбулентным, а также от геометрических параметров бассейна расплава. Принято считать, что число Nu может быть выражено как некоторая функция, зависящая от чисел Прандтля и Релея (в случае свободной конвекции) или Прандтля и Рейнольдса (в случае вынужденной конвекции) [15]. Эта функция должна быть определена отдельно для каждого конкретного случая. В ряде работ приведены результаты, полученные путем численного моделирования, где число Нуссельта выражено через число Релея [15] и число Марангони [60]. При характерных значениях параметров сплава Ti6Al4V (табл. 1) при использовании различных режимов ПЛС значение Nu лежит в интервале 0.2–17. Это означает, что при оценке t_t , кроме времени распространения тепла за счет теплопроводности t_t^{λ} , следует учитывать время конвективного переноса тепла t_t^c , который, однако, может развиваться только в расплаве. Т. е. он может начаться лишь после того, как некоторый слой z_0 будет расплавлен путем прогрева за счет теплопроводности за время $t_{z_0}^{\lambda}$.

Таким образом, характерное время распространения тепла на глубину z в первом приближении может быть определено следующим образом:

$$t_t = t_{z_0}^{\lambda} + \frac{t_t^{\lambda} \cdot t_t^c}{t_t^{\lambda} + t_t^c}. \quad (9)$$

3.2.1. Расчет времени теплопереноса за счет теплопроводности (t_t^{λ})

Величину t_t^{λ} можно оценить по формуле

$$t_t^{\lambda} = F \frac{z^2}{\alpha}, \quad (10)$$

где F — коэффициент Фурье (принимается равным 1 в соответствии с [61]), α — коэффициент температуропроводности. Принято читать, что плотный материал можно получить, если лазер проплавляет слой порошка и предыдущий сплавленный слой на глубину, равную как минимум толщине слоя порошка [10]. Поэтому величина z принимается равной двум толщинам слоя порошка. При характерных значениях параметров материала Ti6Al4V (табл. 1, 2) $t_t^{\lambda} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ с. Это время заметно превышает время обработки лазером элементарного объема V_0 при стандартных режимах ПЛС $\sim 10^{-5}$ с. Следовательно, при

ПЛС перенос тепла за счет теплопроводности не является основным способом переноса тепла и существуют другие, более быстрые механизмы.

3.2.2. Расчет времени теплопереноса за счет конвекции (t_t^c)

Оценим теперь время t_t^c . Как известно в жидкости (расплаве) возможно возникновение конвективного движения двух типов. Первый тип — конвекция Рэлея — связан с силой тяжести (легкое, более горячее, вещество поднимается вверх, а холодное, более тяжелое, опускается вниз). Второй тип — конвекция Марангони — связан с силами поверхностного натяжения, точнее с зависимостью силы поверхностного натяжения от температуры. Для оценки вкладов указанных сил в процесс конвекции используют число Бонда, являющееся мерой соотношения силы тяжести и сил поверхностного натяжения в слое толщиной z [61]:

$$Bo = \frac{\rho^L g z^2}{\sigma^L}, \quad (11)$$

где g — ускорение свободного падения, σ^L — сила поверхностного натяжения расплава. При характерных значениях параметров материалов, указанных в таблице 1, величина $Bo \ll 1$ (см. табл. 3). Это означает, что при ПЛС силы тяжести менее важны, чем силы поверхностного натяжения, и ими в первом приближении можно пренебречь [60, 61].

Исходя из определения [62], число Нуссельта можно записать следующим образом:

$$Nu = \frac{q^{\lambda} + q^c}{q^{\lambda}}, \quad (12)$$

где q^{λ} и q^c — интенсивность тепловых потоков, обусловленных теплопроводностью и конвекцией соответственно.

Если считать, что время теплопереноса обратно пропорционально интенсивности теплового потока, то в первом приближении можно записать соотношение:

$$t_t^c = \frac{1}{(Nu - 1)} t_t^{\lambda} = F \frac{z^2}{(Nu - 1)\alpha}. \quad (13)$$

На основании данных различных моделей [15, 63] для сплава Ti6Al4V в оптимальных режимах ПЛС примем, что число Нуссельта $Nu \approx 7$, тогда $t_t^c \approx 10^{-5}$ с.

3.2.3. Скорость течения Марангони

Для описания конвекции Марангони используется так называемое число Марангони [64]:

$$Ma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \Delta T \frac{1}{\mu \alpha} d, \quad (14)$$

Таблица 3. Характерные времена и значения безразмерных параметров для различных материалов, вычисленные с использованием значений параметров материалов и оптимальных параметрах технологических режимов, приведенных в табл. 1, 2

Характерные времена процессов и числа подобия	Материал				
	Ti6Al4V	316L	Inconel 718	Ti Grade 2	AlSi10Mg
t_e, c	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
t_t^λ, c	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Bo	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	—
t_t^c, c	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—
Ma	2540	5558	1755	3874	—
Nu	7	7	5	9	0.5
$t_{z_0}^\lambda, c$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—
t_t, c	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
t_R, c	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

где $\partial\sigma/\partial T$ — температурный градиент поверхностного натяжения, ΔT — разность температур в центре бассейна и на его краях, μ — динамическая вязкость расплава, d — характерный размер бассейна расплава в горизонтальной плоскости.

Как видно из соотношения (14) интенсивность потоков Марангони существенно зависит от разности температур ΔT . Точное определение распределения температур на поверхности расплавленного микрообъема является сложной задачей, в связи с этим будем использовать простое приближение, в соответствии с которым температура на краях бассейна расплава равна температуре плавления, а в центральной точке — температуре испарения. Таким образом при характерных для ПЛС процесса значениях параметров (табл. 1) величина $Ma \approx 4 \cdot 10^3$ (см. в частности [60]).

Оценим характерное время t_M , в течение которого потоки конвекции Марангони могут развиться в слое расплава толщиной z . Эта величина описывает время одного конвекционного “оборота” расплава в бассейне. В первом приближении величина t_M может быть вычислена по формуле:

$$t_M = (\pi z) / V_M, \quad (15)$$

здесь V_M — скорость течения Марангони, которая, в свою очередь, определяется следующим образом [60]:

$$V_M = \left(\left| \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right| \right) \Delta T \frac{1}{\mu}. \quad (16)$$

При характерных значениях параметров материала Ti6Al4V (см. табл. 1) скорость Марангони составляет $V_M \approx 10^2$ м/с, см. также [59, 64]. Характерное время t_M , вычисляемое по формуле

(15), в этом случае равно 10^{-6} с. Важно отметить, что время Марангони оказывается как минимум на порядок меньше, чем характерное время теплопереноса за счет теплопроводности t_t^λ , т. е. конвекционные потоки более эффективно осуществляют необходимый теплоперенос.

3.2.4. Расчет минимальной толщины слоя, в котором может возникнуть конвекция Марангони (z_0)

Оценим теперь величину z_0 — минимальную характерную толщину слоя расплавленного порошка, в котором может начаться конвекция Марангони.

Тепловой поток, прогревающий материал за счет воздействия лазера, может быть рассчитан как отношение мощности лазерного луча с учетом коэффициента поглощения к площади материала, на которую он воздействует:

$$\dot{q}^+ = \frac{\phi W}{\pi(d^2/4)}. \quad (17)$$

Тепловой поток, отводящий тепло в материал за счет теплопроводности, равен

$$\dot{q}^- = \kappa \Delta T, \quad (18)$$

где $\dot{q}$ — плотность теплового потока, κ — средний коэффициент теплоотдачи, который до начала конвекции обусловлен теплопроводностью материала и толщиной слоя, в котором распространяется тепло. В соответствии с (8):

$$\kappa = \frac{Nu \lambda}{z}.$$

При отсутствии конвекции $Nu=1$. Приравняв значения тепловых потоков $\dot{q}^-$ и $\dot{q}^+$ получим выражение:

$$z_0 = \frac{\Delta T (\pi d^2 / 4) \text{Nu} \cdot \lambda}{\phi W}. \quad (19)$$

При характерных значениях параметров материала, указанных в табл. 1, и оптимальных параметрах режима сплавления (см. табл. 2) для сплава Ti6Al4V получим, что величина z_0 составляет ~ 7 мкм. Характерное время прогрева такого слоя $t_{z_0}^\lambda \approx 10^{-6}$ с.

Таким образом в соответствии с формулой (9) величина времени распространения тепла t_t практически полностью определяется развитием процесса конвекции Марангони и в первом приближении составляет примерно 10^{-5} с.

Поскольку почти для всех рассмотренных материалов (за исключением сплава AlSi10Mg) $t_{z_0}^\lambda \ll t_t^c$ (см. табл. 3), для упрощения дальнейшего анализа выражение (9) можно переписать в следующем виде:

$$t_t = F \frac{z^2}{\alpha \text{Nu}}. \quad (20)$$

3.3. Расчет минимального значения времени нагрева, прогрева и расплавления

Таким образом, значение времени, необходимого для осуществления прогрева и расплавления микрообъема при ПЛС, определяется как наибольшее из времен t_e и t_t и составляет 10^{-5} с. В случае сплава Ti6Al4V минимальное время обработки лазером одного микрообъема для получения сплошного материала с высокими свойствами не должно быть меньше, чем 10 мкс. Если в первом приближении считать, что скорость сканирования может быть определена как отношение диаметра пятна к времени обработки одного микрообъема, из вышеуказанного следует, что скорость движения лазерного луча (скорость сканирования) не должна превышать величину 10^4 мм/с. Это соответствует режимам ПЛС, используемым для получения изделий с высокими физико-механическими свойствами [6, 65, 66].

4. ВРЕМЯ РАСТЕКАНИЯ

Растекание капли расплава по подложке обусловлено разностью сил поверхностного натяжения капли и подложки $\Delta\sigma$. При этом сопротивление растеканию может контролироваться либо вязкостью расплава, либо инерционными силами. Для оценки вкладов этих факторов в гидродинамике используется число Онезорге (Oh), выражение для которого имеет вид [67]:

$$\text{Oh} = \frac{\mu}{(\rho^L \sigma^L z)^{1/2}}, \quad (21)$$

где μ — динамическая вязкость, ρ^L — плотность вещества капли, σ^L — поверхностное натяжение на границе раздела жидкость—газ, z — характерный размер капли (в данном случае считаем характерный размер капли равным глубине области проплавления).

При высоких значениях Oh сопротивление контролируется вязкостью, при малых — инерцией. При указанных в табл. 1 значениях параметров величина Oh составляет $\sim 10^{-2}$, следовательно, основной вклад в сопротивление растеканию вносят инерционные силы. Характерное время растекания капель по поверхности подложки в этом случае определяется формулой Рэлея [61]:

$$t_R = \left(\frac{\rho^L V_0}{\sigma^S - \sigma^L} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

где ρ^L — плотность расплава, V_0 — объем капли, σ^S и σ^L — поверхностное натяжение на границе твердое тело—газ и жидкость—газ соответственно. При характерных значениях параметров, указанных в табл. 1, величина t_R равна $\sim 10^{-5}$ с, то есть имеет тот же порядок, что и величина t_t , однако, как правило, меньше ее в несколько раз.

Как видно из выражения (22), время растекания существенно зависит от разности значений поверхностного натяжения расплава и подложки. Эта величина может варьироваться в достаточно широких пределах и зависит от химического состава и температуры поверхности, по которой растекается капля.

В условиях ПЛС одним из существенных факторов, влияющих на величину $\Delta\sigma$, является наличие оксидов на поверхности подложки [68]. Эти оксиды могут возникать при взаимодействии материала подложки с кислородом, адсорбированным на поверхности порошка, а также с остаточным кислородом, содержащимся в защитном газе (например, аргоне), наполняющем камеру установки и используемом для ее продувки в процессе ПЛС.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Как упоминалось выше, минимальное время обработки элементарного объема, в течение которого обеспечивается формирование сплошного материала, должно быть достаточным для осуществления каждого из указанных выше процессов: нагрева, прогрева, расплавления и растекания, и определяется временем протекания самого “медленного” из них:

$$t_A = \max(t_e, t_t, t_R) = 10^{-5} \text{ с}. \quad (23)$$

Проанализируем факторы, влияющие на соотношение характерных значений t_e , t_t и t_R . При-

равнивая попарно полученные выше выражения для оценки характерных времен процессов (7), (20) и (22), можно получить условия на соотношение геометрических параметров бассейна, параметров обработки и параметров, на которые можно влиять, изменяя стратегию сканирования.

Приравнивая время поглощения энергии, необходимой для расплавления, t_c и время распространения тепла t_r , получим:

$$\frac{z}{d^2} = \frac{\pi \alpha B \text{Nu}}{4 \phi W}. \quad (24)$$

Приравнивая время распространения тепла t_r и время растекания t_R , получим выражение:

$$\frac{z^{3/2}}{d} = \frac{\alpha \text{Nu}}{2} \left(\frac{\pi \rho^L}{\Delta \sigma} \right)^{1/2}. \quad (25)$$

Приравнивая время поглощения энергии, необходимой для расплавления, t_c и время растекания t_R , получим выражение:

$$dz^{1/2} = \frac{\phi W}{B} \left(\frac{\rho^L}{\Delta \sigma \pi} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

Как видно из (24) – (26), число параметров, на которые можно непосредственно повлиять с помощью изменения режима сплавления, крайне ограничено. В первую очередь, это геометрические параметры бассейна: его глубина z и диаметр d , а также мощность лазера W . Температура подложки T_0 в первом приближении влияет только на время поглощения энергии. Таким образом время t_c можно уменьшать за счет повышения этой температуры. Однако эта процедура сопряжена с определенными технологическими трудностями, поэтому для оптимизации режимов используется достаточно редко.

Необходимо отметить, что в соотношения (24) и (25) входит число Нуссельта, вычисление которого сопряжено с рядом сложностей [63, 69]. При этом входящие в эти соотношения геометрические параметры характеризуют конечное состояние бассейна расплава, и таким образом, также зависят от характера конвективного течения. Для дальнейшего анализа воспользуемся следующим приближением. Известно [63], что режимам, которые приводят к формированию мелкого и широкого бассейна, соответствует число Нуссельта, равное 2–3. Необходимо отметить, что такая форма бассейна во многих случаях приводит к неполному проплавлению слоя порошка, либо неполному его приплавлению к подложке (в литературе часто используется термин “несплавление” [10]). Режимы, при которых формируется относительно равноосный “полукруглый” бассейн, характеризуются числом Нуссельта в диапазоне 5–10. Неоднократно упоминалось, что такая форма

бассейна является оптимальной для получения высокоплотного материала [63, 70]. Число Нуссельта, превышающее 12, соответствует бассейну, глубина которого существенно превышает его ширину, что обычно приводит к неустойчивости конвективного течения, приводящей к разбрызгиванию и неравномерному остыванию расплавленной области [17].

В этом приближении для качественного анализа поведения материала при сплавлении рассмотрим три типичных диапазона технологических параметров, соответствующих неполному расплавлению материала, регулярному плавлению с формированием сплошного материала и формированию материала с дефектами, связанными с неустойчивым конвективным течением. Этим диапазонам поставим в соответствие числа Нуссельта 2, 7 и 15 соответственно. Каждой величине числа Нуссельта поставим в соответствие характерное соотношение геометрических параметров бассейна расплава:

$$\begin{aligned} \text{Nu} = 2, d = 5z; \\ \text{Nu} = 7, d = 2z; \\ \text{Nu} = 15, d = z. \end{aligned} \quad (27)$$

Для анализа результатов моделирования будем использовать представление в виде карт. По горизонтальной оси отложим объемную плотность мощности (VED) – величину, характеризующую энергию, поглощаемую единицей объема материала за время нахождения лазера “в точке”, и вычисляемую по формуле [2]:

$$\text{VED} = \frac{4 \phi W}{\pi v dz}. \quad (28)$$

По вертикальной оси отложим толщину слоя ($z/2$). Подставляя значения числа Нуссельта и соответствующие соотношения геометрических параметров (27) в формулы (24), (25) и (26), построим границы областей, для которых характерны различные соотношения времен t_c , t_r и t_R (рис. 1, 2).

Из рис. 1 видно, что для сплава Ti6Al4V при малых значениях удельной плотности мощности и малых толщинах слоя (соответствующих малому размеру частиц порошка) определяющую роль играет процесс растекания расплава, а при больших толщинах слоя – процесс поглощения энергии, необходимой для расплавления t_c . С ростом удельной плотности мощности между ними возникает область, в которой определяющую роль играет конвекция Марангони, и размер этой области увеличивается с ростом удельной плотности мощности.

При этом на аналогичной карте, построенной для стали 316L (рис. 2), область, соответствующая конвекции Марангони как самому “медленному” процессу, присутствует при любых плотностях мощности.

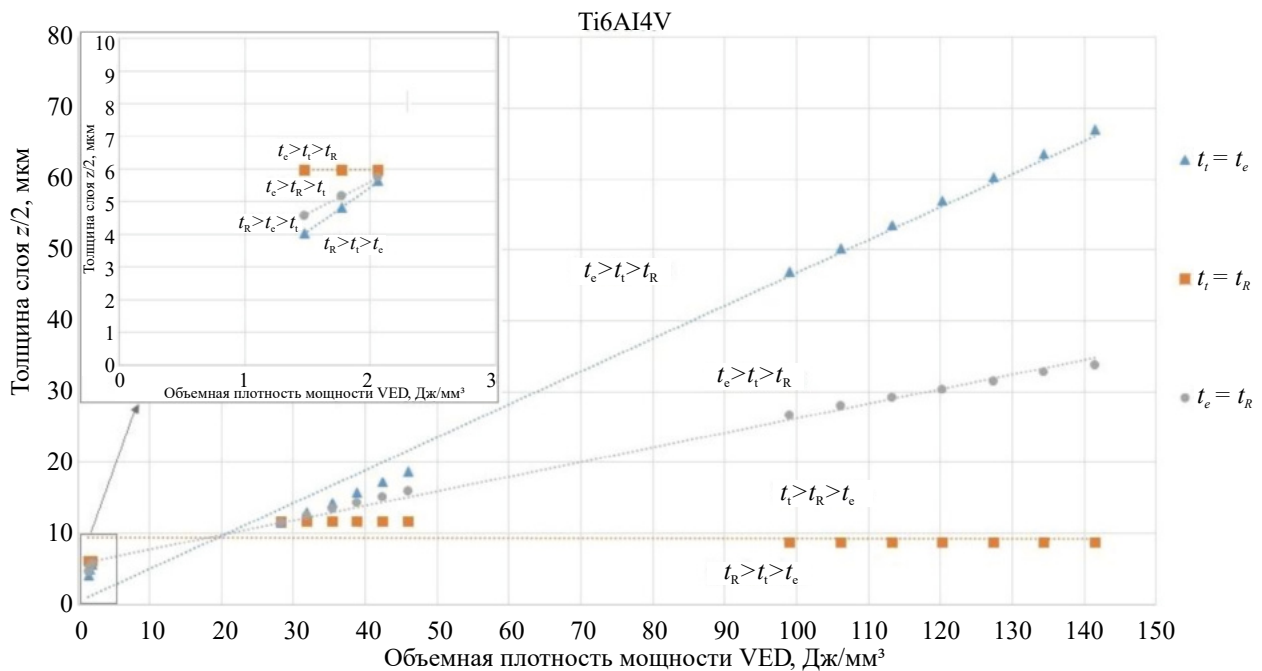


Рис. 1. Карта в осях “объемная плотность мощности” – “толщина слоя” для ПЛС сплава Ti6Al4V. Режимы взяты из работы [10]. Треугольными маркерами выделены значения, вычисленные по формуле (24), круглыми маркерами – значения, вычисленные по формуле (25), а квадратными – вычисленные по формуле (26). В формулы были подставлены экспериментальные значения параметров режимов из работы [10] и значения геометрических параметров и числа Нуссельта из выражения (27). Линии представляют собой линейную аппроксимацию положений этих точек.

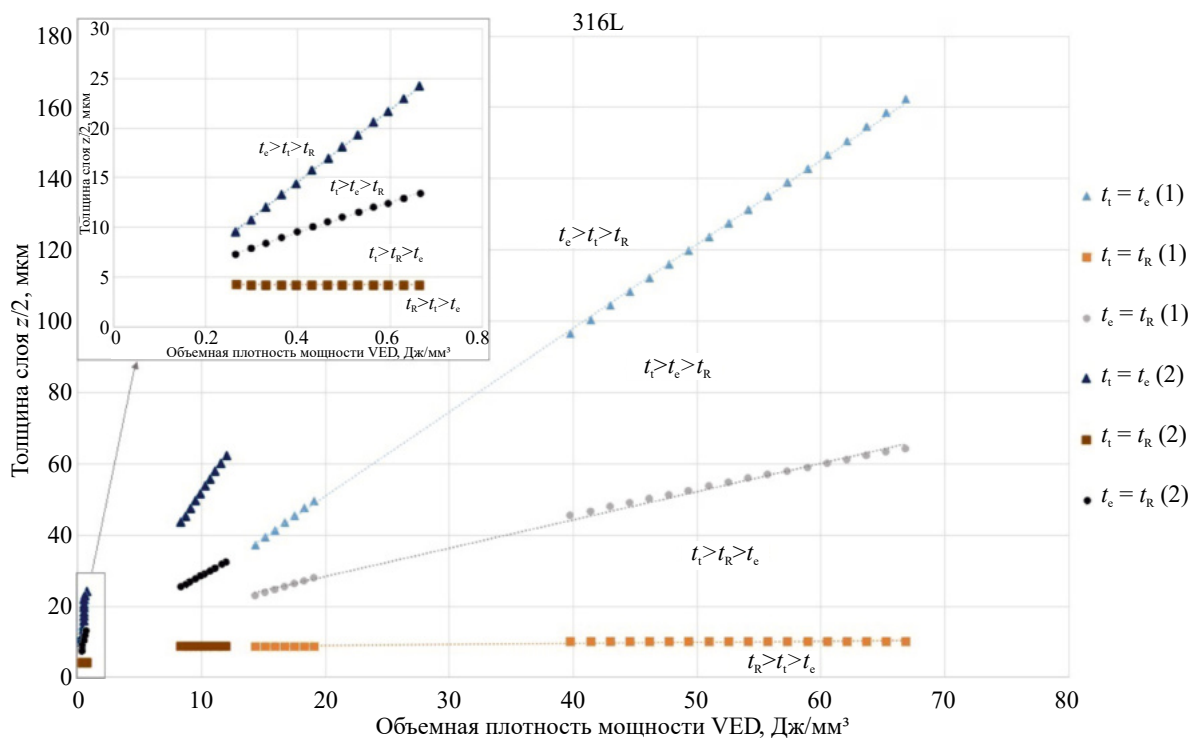


Рис. 2. Карта в осях “объемная плотность мощности” – “толщина слоя” для ПЛС стали 316L. Взяты режимы из работы [56] для двух скоростей сканирования (1) – 1000 мм/с и (2) – 500 мм/с. Треугольными маркерами выделены значения, вычисленные по формуле (24), круглыми маркерами – значения, вычисленные по формуле (25), а квадратными – вычисленные по формуле (26). В формулы были подставлены экспериментальные значения параметров режимов из работы [56] и значения геометрических параметров и числа Нуссельта из выражения (27). Линии представляют собой линейную аппроксимацию положений этих точек.

Важно подчеркнуть, что, зная границы областей, соответствующих доминированию того или иного процесса, можно в дальнейшем определить области параметров, в которых возможно создание качественного материала при оптимальных (например, с экономической точки зрения) технологических режимах. Таким образом предложенный подход позволяет сделать первый шаг к теоретическому определению технологических режимов, обеспечивающих получение высокоплотного материала методом ПЛС.

Важно отметить, что в данной работе не рассмотрены процессы, возникающие при охлаждении. Для объяснения особенностей формирования структуры и зависящих от нее механических и эксплуатационных свойств ПЛС материалов необходимо построить модели таких процессов как кристаллизация, формирование структуры, а также диффузионное перераспределение атомов легирующих элементов, что будет сделано в следующей работе.

6. ВЫВОДЫ

1) Разработаны подходы к оценке предельной скорости процесса послойного лазерного сплавления, обеспечивающей получение материала с высокой плотностью.

2) Получены соотношения, которые позволяют оценить времена характерных физических процессов, лимитирующих сплавление порошка в условиях ПЛС.

3) Для ряда рассмотренных материалов: титанового сплава Ti6Al4V, стали 316L, никелевого сплава Inconel 718, титана Ti Grade 2 установлено, что существует три основных процесса, лимитирующих скорость сплавления — процесс поглощения энергии, необходимой для расплавления, процесс конвекции Марангони и процесс растекания.

4) В алюминиевом сплаве AlSi10Mg процесс распространения тепла контролируется не конвекцией Марангони, как в других рассмотренных материалах, а обычной теплопроводностью.

5) Показано, что, управляя геометрическими характеристиками бассейна расплава за счет подбора параметров технологического режима, таких как мощность, толщина слоя, диаметр пятна и др., можно добиться максимизации скорости ПЛС.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-19-00271.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altıparmak S.C., Xiao B. A market assessment of additive manufacturing potential for the aerospace industry // J. Manuf. Process. 2021. V. 68. P. 728–738.
2. Zhang S., Xu S., Pan Y., Li J., Li T. Mechanism Study of the Effect of Selective Laser Melting Energy Density on the Microstructure and Properties of Formed Renewable Porous Bone Scaffolds // Metals. 2022. V. 12. P. 1712.
3. Liu G., Zhang X., Chen X., He Y., Cheng L., Huo M., Yin J., Hao F., Chen S., Wang P., Yi S., Wan L., Mao Z., Chen Z., Wang X., Cao Z., Lu J. Additive manufacturing of structural materials // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2021. V. 145. P. 100596.
4. Старицын М.В., Кузнецов П.А., Петров С.Н., Михайлов М.С. Композитная структура как упрочняющий фактор нержавеющей аустенитной хромоникелевой аддитивной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 381–387.
5. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Абдуллина Д.Н., Петухов Е.А., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В., Клёнов А.И., Пильчиков А.А. Структура и механические свойства аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления // ФММ. 2021. Т. 122. № 5. С. 527–534.
6. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Сысоев А.Н., Мелехин Н.В., Пискунов А.В., Сахаров Н.В., Семеньева А.В., Мурашов А.А. Улучшение физико-механических характеристик нелегированного титана BT1–0 и исследование влияния на них режимов селективного лазерного сплавления // ЖТФ. 2022. Т. 93. № 2. С. 241–248.
7. Казанцева Н.В., Ежов И.В., Виноградова Н.И., Ильиных М.В., Фефелов А.С., Давыдов Д.И., Оленева О.А., Карабаналов М.С. Влияние геометрии построения образца в методе селективного лазерного сплавления на микроструктуру и прочностные характеристики сплава Ti-6Al-4V // ФММ. 2018. Т. 119. № 11. С. 1138–1164.
8. Metelkova J., Kinds Y., Kempen K., de Formanoir C., Witvrouw A., Van Hooreweder B. On the influence of laser defocusing in Selective Laser Melting of 316L // Addit. Manuf. 2018. V. 23. P. 161–169.
9. Zhou H., Su H., Guo Y., Yang P., Liu Y., Shen Z., Zhao D., Liu H., Huang T., Guo M., Zhang J., Liu L., Fu H. Formation and evolution mechanisms of pores in Inconel 718 during selective laser melting: Meso-scale modeling and experimental investigations // J. Manuf. Process. 2022. V. 81. P. 202–213.
10. Dilip J.J.S., Zhang S., Teng C., Zeng K., Robinson C., Pal D., Stucker B. Influence of processing parameters on the evolution of melt pool, porosity, and microstructures in Ti-6Al-4V alloy parts fabricated by selective laser melting // Prog. Addit. Manuf. 2017. V. 2. P. 157–167.
11. Yu G., Gu D., Dai D., Xia M., Ma C., Chang K. Influence of processing parameters on laser penetration depth and melting/re-melting densification during selective laser melting of aluminum alloy // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 891.
12. Andani M.T., Dehghani R., Karamooz-Ravari M.R., Mirzaeifar R., Ni J. A study on the effect of energy input

- on spatter particles creation during selective laser melting process // *Addit. Manuf.* 2018. V. 20. P. 33–43.
13. Yuan W., Chen H., Li S., Heng Y., Yin S., Wei Q. Understanding of adopting flat-top laser in laser powder bed fusion processed Inconel 718 alloy: simulation of single-track scanning and experiment // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 16. P. 1388–1401.
 14. Cai L., Liang S.Y. Analytical Modelling of Temperature Distribution in SLM Process with Consideration of Scan Strategy Difference between Layers // *Materials*. 2021. V. 14. P. 1869.
 15. Zhuang J.-R., Lee Y.-T., Hsieh W.-H., Yang A.-S. Determination of melt pool dimensions using DOE-FEM and RSM with process window during SLM of Ti6Al4V powder // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 103. P. 59–76.
 16. Chien C.-Y., Le T.-N., Lin Z.-H., Lo Y.-L. Numerical and experimental investigation into gas flow field and spattering phenomena in laser powder bed fusion processing of Inconel 718 // *Mater. Des.* 2021. V. 210. P. 110107.
 17. Lee K.-H., Yun G.J. A novel heat source model for analysis of melt Pool evolution in selective laser melting process // *Addit. Manuf.* 2020. V. 36. P. 101497.
 18. Lou S., Jiang X., Sun W., Zeng W., Pagani L., Scott P.J. Characterisation methods for powder bed fusion processed surface topography // *Precision Engineering*. 2019. V. 57. P. 1–15.
 19. Landry K., Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: linear spreading // *Acta Mater.* 1996. V. 44. № 10. P. 3923–3932.
 20. Zhang L.-Ch., Attar H. Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review // *Adv. Eng. Mater.* 2016. V. 8. № 4. P. 463–475.
 21. Kang N., Mansori M.E., Coniglio N., Coddet C. Nano-wear-induced behavior of selective laser melting commercial pure titanium // *Procedia Manuf.* 2018. V. 26. P. 1034–1040.
 22. Chen H., Zhang Y., Giam A., Yan W. Experimental and computational study on thermal and fluid behaviours of powder layer during selective laser melting additive manufacturing // *Addit. Manuf.* 2022. V. 52. P. 102645.
 23. Zhang D., Zhang P., Liu Z., Feng Z., Wang C., Guo Y. Thermo-fluid field of molten pool and its effects during selective laser melting (SLM) of Inconel 718 alloy // *Addit. Manuf.* 2018. V. 21. P. 567–578.
 24. Pawlowski L. Thick Laser Coatings: A Review // *J. Therm. Spray Technol.* 1999. V. 8. P. 279–295.
 25. Amin A.K.M.N. Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications. Croatia: InTech, 2012. 242 p.
 26. Ao X., Liu J., Xia H., Yang Y. A Numerical Study on the Mesoscopic Characteristics of Ti-6Al-4V by Selective Laser Melting // *Materials*. 2022. V. 15. P. 2850.
 27. Akbari M., Saedodin S., Toghraie D., Shoja-Razavi R., Kowsari F. Experimental and numerical investigation of temperature distribution and melt pool geometry during pulsed laser welding of Ti6Al4V alloy // *Opt. Laser Technol.* 2014. V. 59. P. 52–59.
 28. Mills K.C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys / ASM International, Materials Park (OH). 2002. 204 p.
 29. Valencia J., Quested P. Thermophysical Properties / ASM Handbook 15 Casting ASM Handbook Committee. 2008. P. 468–481.
 30. Mingxuan Y., Zhou Y., Bojin Q. Study on Surface Depression of Ti-6Al-4V with Ultrahigh-Frequency Pulsed Gas Tungsten Arc Welding // *Metall. Mater. Trans. B*. 2015. V. 46B. P. 1935–1941.
 31. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollár J. The surface energy of metals // *Surf. Sci.* 1998. V. 411. P. 186–202.
 32. Wang Z., Yan W., Liu W.K., Liu M. Powder-scale multi-physics modeling of multi-layer multi-track selective lasermelting with sharp interface capturing method // *Comput. Mech.* 2019. V. 63. P. 649–661.
 33. Tomashchuk I., Sallamand P., Jouvard J.M. The modeling of dissimilar welding of immiscible materials by using a phase field method // *Appl. Math. Comput.* 2013. V. 219. P. 7103–7114.
 34. Iida T., Guthrie I.L. Physical properties of liquid materials. Oxford: Clarendon Press, 1988. 312 p.
 35. Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Nicolaou M.C. Thermal Diffusivity: Metallic elements and alloys / Thermophysical Properties of Matter. V. 10. Springer New York, Washington. 1973. 752 p.
 36. Galantucci L.M., Lavecchia F., Percoco G. Experimental study aiming to enhance the surface finish of fused deposition modeled parts // *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2009. V. 58. P. 189–192.
 37. Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Klemens P.G. Thermal Conductivity: Metallic elements and alloys / Thermophysical Properties of Matter. V. 1. Springer New York, Washington. 1970. 1584 p.
 38. Su Y., Li Z., Mills K.C. Equation to estimate the surface tensions of stainless steels // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2201–2205.
 39. Lee Y.S., Nordin M., Babu S.S., Farson D.F. Influence of Fluid Convection on Weld Pool Formation in Laser Cladding // *Weld. J.* 2014. V. 93. P. 292–300.
 40. Xiao W., Li S., Wang C., Shi Y., Mazumder J., Xing H., Song L. Multi-scale simulation of dendrite growth for direct energy deposition of nickel-based superalloys // *Mater. Des.* 2019. V. 164. P. 107553.
 41. Elahi S.M., Tavakoli R., Boukellal A.K., Isensee T., Romero I., Tourret D. Multiscale simulation of powder-bed fusion processing of metallic alloys // *Comp. Mater. Sci.* 2022. V. 209. P. 111383.
 42. Mills K.C., Su Y.C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 – Pure metals // *Int. Mater. Rev.* 2006. V. 51. № 6. P. 329–351.
 43. Welsh G., Loyer R., Collings W. Material Properties Handbook: Titanium alloys / ASM International, Materials Park (OH). 1994. 1169 p.

44. *Khoo Z.X., Liu Y., An J., Chu C.K., Shen Y.F., Kuo C.N.* Review of Selective Laser Melted NiTi Shape Memory Alloy // *Materials*. 2018. V. 11. P. 519.
45. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. Москва: Металлургия, 1989. 384 с.
46. *Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф.* Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1985. 440 с.
47. *Black J., Hasting G.* Handbook of Biomaterials properties. New York: Springer Science & Business Media, 1998. 560 p.
48. *Li Y., Gu D.* Thermal behavior during selective laser melting of commercially pure Titanium powder: Numerical simulation and experimental study // *Addit. Manuf.* 2014. V. 1. P. 99–109.
49. Транспортные свойства металлических расплавов: Справ. Изд. / Под. ред. Н.А. Ватолина. М.: Металлургия, 1995. 649 с.
50. *Wei P., Wei Z., Chen Z., He Y., Du J.* Thermal behavior in single track during selective laser melting of Al-Si10Mg powder // *Appl. Phys. A*. 2017. V. 123. P. 604.
51. *Dai D., Gu D.* Effect of metal vaporization behavior on keyhole-mode surface morphology of selective laser melted composites using different protective atmospheres // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 355. P. 310–319.
52. *Liu B., Li B.-Q., Li Z., Bai P., Wang Y., Kuai Z.* Numerical investigation on heat transfer of multi-laser processing during selective laser melting of AlSi10Mg // *Results Phys.* 2019. V. 12. P. 454–459.
53. *Du D., Haley J.C., Dong A., Fautrelle Y., Shu D., Zhu G., Li X., Sun B., Lavernia E.J.* Influence of static magnetic field on microstructure and mechanical behavior of selective laser melted AlSi10Mg alloy // *Mater. Des.* 2019. V. 181. P. 107923.
54. *Tang M., Pistorius P.C., Narra S., Beuth J.L.* Rapid Solidification: Selective Laser Melting of AlSi10Mg // *JOM*. 2016. V. 68. P. 960–966.
55. *Dai D., Gu D.* Influence of thermodynamics within molten pool on migration and distribution state of reinforcement during selective laser melting of AlN/AlSi10Mg composites // *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2016. V. 100. P. 14–24.
56. *Yakout M., Elbestawi M.A., Veldhuis S.C.* Density and mechanical properties in selective laser melting of Invar 36 and stainless steel 316L // *J. Mater. Process. Technol.* 2019. V. 266. P. 397–420.
57. *Caiazza F., Alfieri V., Casalino G.* On the Relevance of Volumetric Energy Density in the Investigation of Inconel 718 Laser Powder Bed Fusion // *Materials*. 2020. V. 13. № 3. P. 538.
58. *Attar H., Ehtemam-Haghighi S., Kent D., Wu X., Dargusch M.S.* Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes // *Materials Science & Engineering A*. 2017. V. 705. P. 385–393.
59. *Mun J., Yun B.G., Ju J., Chang B.M.* Indirect additive manufacturing based casting of a periodic 3D cellular metal – Flow simulation of molten aluminum alloy // *J. Manuf. Process.* 2015. V. 17. P. 28–40.
60. *Ladani L., Romano J., Brindley W., Burlatsky S.* Effective liquid conductivity for improved simulation of thermal transport in laser beam melting powder bed technology // *Addit. Manuf.* 2017. V. 14. P. 13–23.
61. *Bauerei A., Scharowsky T., Körner C.* Defect generation and propagation mechanism during additive manufacturing by selective beam melting // *J. Mater. Process. Technol.* 2014. V. 214. P. 2522–2528.
62. *Уонг Х.* Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров. Москва: Атомиздат, 1979. 212 с.
63. *Mochizuki H.* Consideration on Nusselt numbers of liquid metals under low Peclet number Conditions // *Nucl. Eng. Des.* 2018. V. 339. P. 171–180.
64. *Kou S., Limmaneevichitr C., Wei P.S.* Oscillatory Marangoni Flow: A Fundamental Study by Conduction-Mode Laser Spot Welding // *Weld. J.* 2011. V. 90. P. 229–240.
65. *Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Сысоев А.Н., Пискунов А.В., Котков Д.Н., Семеньева А.В., Сахаров Н.В., Мурашов А.А.* Механические свойства нелегированного титана ВТ1–0, полученного методами послойного лазерного сплавления и интенсивной пластической деформации // *Проблемы прочности и пластичности*. 2022. Т. 84. № 4. С. 570–581.
66. *Максимкин И.П., Царёв М.В., Юхимчук А.А., Бойцов И.Е., Малков И.Л., Мокрушин В.В., Царёва И.А., Забродина О.Ю., Канунов А.Е., Кашафдинов И.Ф., Мусьяев Р.К., Бучирин А.В., Балувев В.В., Вертей А.В., Шевнин Е.В., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Грязнов М.Ю.* Свойства поверхности частиц порошков стали 316L и сплава Inconel 718 и взаимодействие с водородом образцов, полученных из этих порошков методом ПЛС // *Материаловедение*. 2022. № 1. С. 7–17.
67. *Gilani N., Aboulkhair N.T., Simonelli M., East M., Ashcroft I.A., Hague R.J.M.* From impact to solidification in drop-on-demand metal additive manufacturing using MetalJet // *Additive Manufacturing*. 2022. V. 55. P. 102827.
68. *Kaplan W.D., Chatain D., Wynblatt P., Carter W.C.* A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 5681–5717.
69. *Chattopadhyay K., Morales R.D., Nájera-Bastida A., Rodríguez-Ávila J., Muñiz-Valdés C.R.* Assessment of Nusselt Number Correlations for Liquid Metals Applied in Alloying Processes in Turbulent Flows // *Metall. Mater. Trans. B*. 2021. V. 52. P. 1789–1804.
70. *Liu B., Fang G., Lei L., Yan X.* Predicting the porosity defects in selective laser melting (SLM) by molten pool geometry // *Int. J. Mech. Sci.* 2022. V. 228. P. 107478.

APPROACHES TO DETERMINING THE LIMITING RATE OF SELECTIVE LASER MELTING OF METALS AND ALLOYS

V. N. Chuvildeev^{1, *}, A. V. Semenycheva¹, S. V. Shotin¹, M. Yu. Gryaznov¹

¹*National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

**e-mail: semenycheva@nfti.unn.ru*

The study provides a qualitative assessment of the maximum rate of metal powder processing, which ensures obtaining a high density product by selective laser melting. The maximum rate is determined by the characteristic time of the main physical processes for the formation of a solid material in the course of selective laser melting: heating, melting, and spreading.

Keywords: selective laser melting, spreading, selective laser melting rate, Marangoni convection, titanium alloy Ti6Al4V, austenitic stainless steel 316L, nickel alloy Inconel 718, unalloyed titanium Ti Grade 2, aluminum alloy AlSi10Mg

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 620.186.5

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Cr

© 2024 г. К. Ю. Карамышев^а*, Л. М. Воронова^а, Т. И. Чашухина^а, М. В. Дегтярев^а

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

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

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 04.06.2024 г.

Изучена термическая стабильность однофазных сплавов системы Ni–Cr (2, 5, 12.5 ат.% Cr), в которых при деформации сдвигом под давлением сформирована субмикrokристаллическая (СМК) структура. Проанализировано изменение при отжиге твердости, размера зерна и однородности рекристаллизованной структуры. Легирование никеля хромом повышает температуру начала рекристаллизации деформированного сплава на 150–250°C и температуру начала интенсивного роста зерна на 200–400°C в соответствии с увеличением содержания хрома. В исследованных СМК-сплавах рекристаллизация развивается путем опережающего роста отдельных центров. Увеличение содержания хрома в сплаве от 2 до 12.5% способствует уменьшению размера зерна и повышению размерной однородности рекристаллизованной структуры.

Ключевые слова: сплав никель–хром, СМК-структура, рекристаллизация, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0015323024090033, **EDN:** KFBXVD

ВВЕДЕНИЕ

Сильнодеформированные металлы и сплавы с субмикrokристаллической (СМК) структурой могут проявлять как низкую, так и высокую термическую стабильность. Низкая термическая стабильность, т. е. быстрый рост зерна при нагреве, в таких материалах связана главным образом с большой накопленной энергией деформации [1–3]. Значительная движущая сила роста зерна даже при относительно низких гомологических температурах может вызвать аномальный рост отдельных зерен [4]. Однако в некоторых случаях наблюдают стабилизацию зеренной структуры в СМК-материалах [4, 5]. В работе [6] установлено, что СМК и нанокристаллические сплавы термически стабильны при определенном размере зерна, который уменьшается с увеличением концентрации растворенного элемента.

Часто высокую стабильность СМК-материалов связывают с протеканием в них при нагреве непрерывной рекристаллизации, а низкую — с развитием прерывистой [2, 7], причем изменить характер рекристаллизации материала можно варьированием легирования. Например, термическая стабильность СМК-никеля существенно

зависит от его чистоты. В никеле чистотой более чем 99.96 мас.% развивается прерывистая рекристаллизация, по завершении которой отдельные зерна в субмикrokзернистой матрице достигают размеров потенциальных зародышей вторичной рекристаллизации [2, 8]. В никеле чистотой 99.5 мас.% непрерывная рекристаллизация позволила получить более однородную по размеру зеренную структуру [2]. Тем не менее авторы работы [2] отмечают, что в последнем случае одновременно с непрерывной рекристаллизацией развивается прерывистая, т. е. некоторые зерна имеют преимущество в росте. Легирование, по-видимому, может привести к уменьшению различия в скорости роста отдельных зерен и таким образом повысить размерную однородность рекристаллизованной структуры. В работах [3, 9] установлено, что термическую стабильность СМК-никеля можно повысить путем легирования небольшим количеством хрома, железа или ванадия. При этом отмечен рост термической стабильности при увеличении содержания хрома от 1 до 3 мас.%. В то же время нельзя априорно утверждать, что термическая стабильность сплавов никель–хром при увели-

чении содержания хрома будет непрерывно повышаться. Так, в работе [10] показано, что температура рекристаллизации холоднокатаных сплавов Ni–Cr при увеличении содержания хрома от 20 до 42 мас.% меняется немонотонно. При этом изменялась также текстура деформации и текстура рекристаллизации. Известно [11], что изменение текстуры деформации, связанное с заметным снижением ЭДУ сплава никель–хром, происходит при содержании хрома более 13 мас.%. Следует отметить, что при содержании Cr более 20 мас.% возможно выделение интерметаллида [12].

Поэтому представляет интерес исследование термической стабильности СМК-структуры в сплавах никеля с содержанием хрома более 1 и менее 13 мас.%.

Целью настоящей работы является исследование процесса рекристаллизации сплавов Ni (2, 5, 12.5) ат.% Cr, в которых при деформации сдвигом под давлением создана СМК-структура.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы образцы Ni (99.98 мас.%) и сплавов Ni–Cr с содержанием хрома 2, 5 и 12.5 ат.%. Далее в работе сплавы будут обозначаться соответственно Ni–2Cr, Ni–5Cr, Ni–12.5Cr. Образцы для деформации в виде дисков имели диаметр 5 мм и толщину 0.3 мм. Плоскость образцов никеля соответствовала плоскости {111} монокристалла, образцы сплавов вырубали из отожженных нетекстурованных лент. Средний размер зерна составил около 20 мкм в сплавах Ni–2Cr, Ni–12.5Cr и 10 мкм в сплаве Ni–5Cr. Деформацию осуществляли методом “сдвиг под давлением” (СПД) при комнатной температуре поворотом наковальни на 10 оборотов. Приложенное давление составляло 8 ГПа, скорость вращения наковальни – 1 об/мин. Истинная деформация (ϵ), рассчитанная в соответствии с методикой, изложенной в работе [13], на расстоянии 1.5 мм от центра образца составила 9.0–9.4.

Изотермический отжиг деформированных образцов проводили в вакуумной печи в течение 1 ч. Температуру отжига изменяли от 200 до 600°C с шагом 100°C. В никеле максимальная температура отжига составляла 350°C.

Твердость сплавов после деформации и после отжига измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н по двум взаимноперпендикулярным диаметрам образца (шаг 0.25 мм). Погрешность измерения твердости составляла 5%.

Микроструктуру исследовали на сканирующих электронных микроскопах QUANTA 200

Philips (Нидерланды) и Tescan MIRA LMS (Чехия), оснащенных приставкой для анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), и просвечивающем электронном микроскопе JEM200CX (Япония). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволила исследовать микроструктуру на расстоянии 1.0 – 1.5 мм от центра образцов, а просвечивающая – на расстоянии 1.5 ± 0.2 мм. С помощью ПЭМ методом обратных диаметров определяли размеры микrokристаллитов, зародышей рекристаллизации и мелких рекристаллизованных зерен (менее 5 мкм). Использовали как светлоскопические, так и темноскопические изображения в рефлексе типа {111}. Погрешность определения составила менее 10%. Для определения среднего размера рекристаллизованного зерна по данным СЭМ использовали метод эквивалентных диаметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование микроструктуры показало, что реализованная деформация обеспечила формирование СМК-структуры как в никеле, так и во всех исследованных сплавах. СМК-структура образована упругоискаженными микrokристаллитами, разориентированными на большие углы (рис. 1а). Следует отметить, что в никеле и в сплаве с минимальным содержанием хрома наблюдаются отдельные микrokристаллиты, содержащие субструктуру с малоугловыми разориентировками (рис. 1б). На рис. 1в приведена зависимость среднего размера микrokристаллитов от содержания хрома в СМК-сплавах. Видно, что легирование 2% Cr практически не влияет на средний размер элементов структуры ($d=140$ нм). В сплаве, содержащем 5% Cr, средний размер уменьшился до 100 нм, а в сплаве с 12.5% Cr составил 80 нм.

Характер изменения твердости исследованных сплавов в результате легирования, деформации, приводящей к формированию СМК-структуры, и отжига при различных температурах показан на рис. 2. Видно, что легирование хромом приводит к повышению твердости сплавов. Эта закономерность сохраняется и после деформации. Твердость СМК-сплавов, независимо от содержания хрома, превышает твердость соответствующего исходного сплава примерно на 3 ГПа.

Отжиг при 200°C не привел к изменению твердости деформированного сплава Ni–2Cr, в то время как в никеле твердость в результате такого отжига понизилась более чем в 2 раза. Исследование микроструктуры показало, что

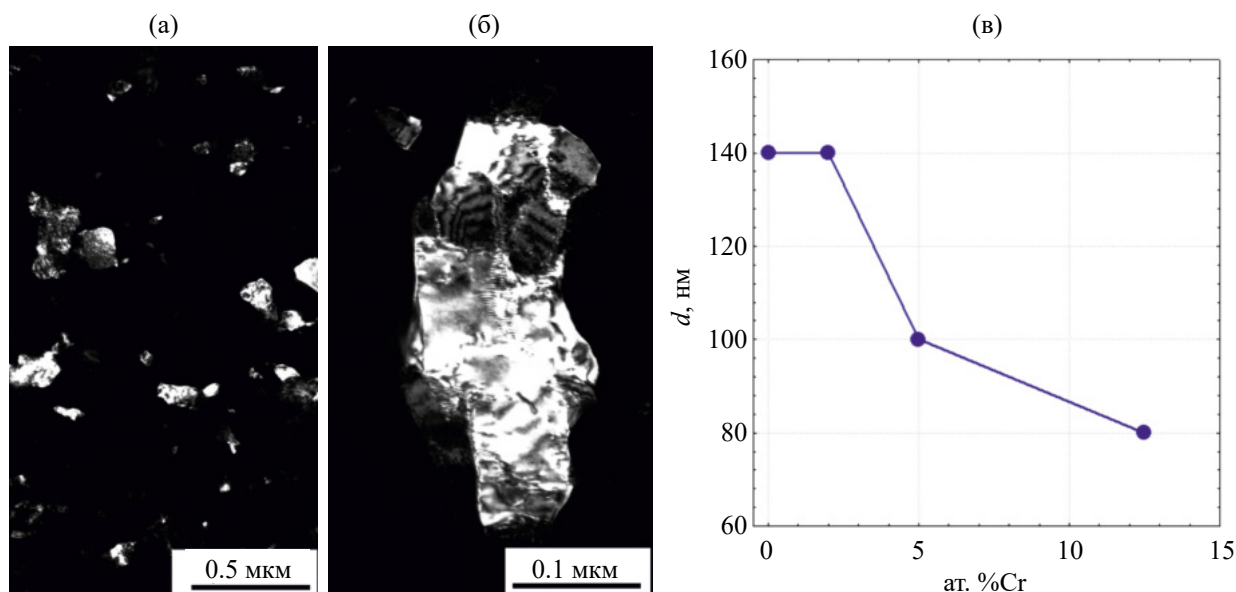


Рис. 1. Микроструктура сплавов Ni–12.5Cr (а) и Ni–2Cr (б) после деформации СПД и зависимость среднего размера микрокристаллитов от содержания хрома (в); а, б – темнопольные изображения в рефлексе типа (111) γ , ПЭМ.

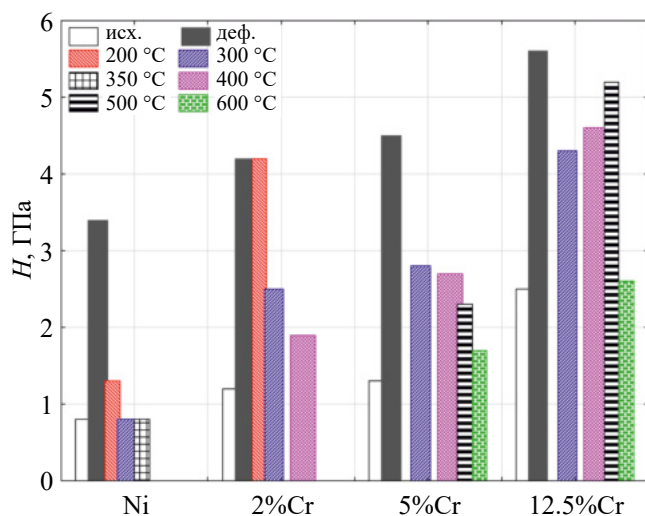


Рис. 2. Влияние легирования хромом на твердость никеля при деформации СПД и последующем отжиге.

отжиг при 200°C приводит к завершению рекристаллизации СМК-никеля с формированием микроструктуры со средним размером зерна ~3 мкм, но размер отдельных зерен превышает 30 мкм (рис. 3а). Таким образом, формирующаяся в никеле структура характеризуется высокой размерной неоднородностью. В сплаве Ni–2Cr при этой температуре первичная рекристаллизация только начинается. Она развивается путем роста отдельных микрокристаллитов на фоне СМК-матрицы (рис. 3б). Средний размер микрокристаллитов практически не меняется, как

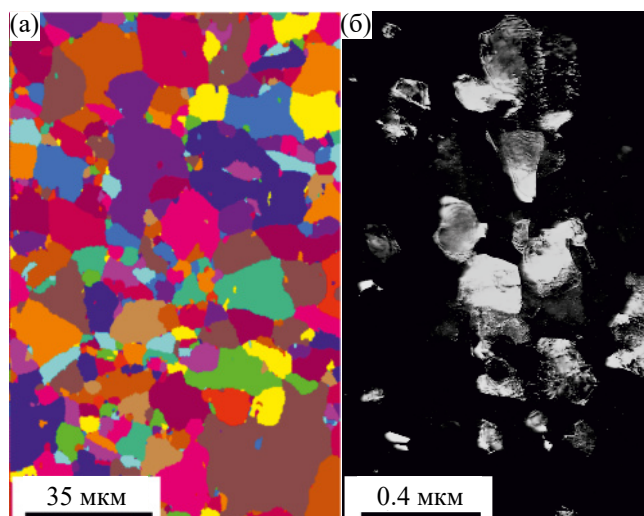


Рис. 3. Микроструктура никеля (а) и сплава Ni–2Cr (б) после деформации СПД и отжига при 200°C, 1 ч; а – EBSD-карта зерен в произвольных цветах, СЭМ; б – темнопольное изображение в рефлексе типа (111) γ , ПЭМ.

и после деформации, в некоторых зернах наблюдается субструктура. Наиболее крупные растущие зерна имеют размер 0.6 мкм.

В результате отжига при 300°C твердость никеля упала практически до исходного (до деформации) значения и после отжига при 350°C больше не снижалась. Во всех исследованных сплавах твердость снижается существенно меньше (рис. 2). В сплаве с максимальным содержанием хрома понижение твердости минимальное,

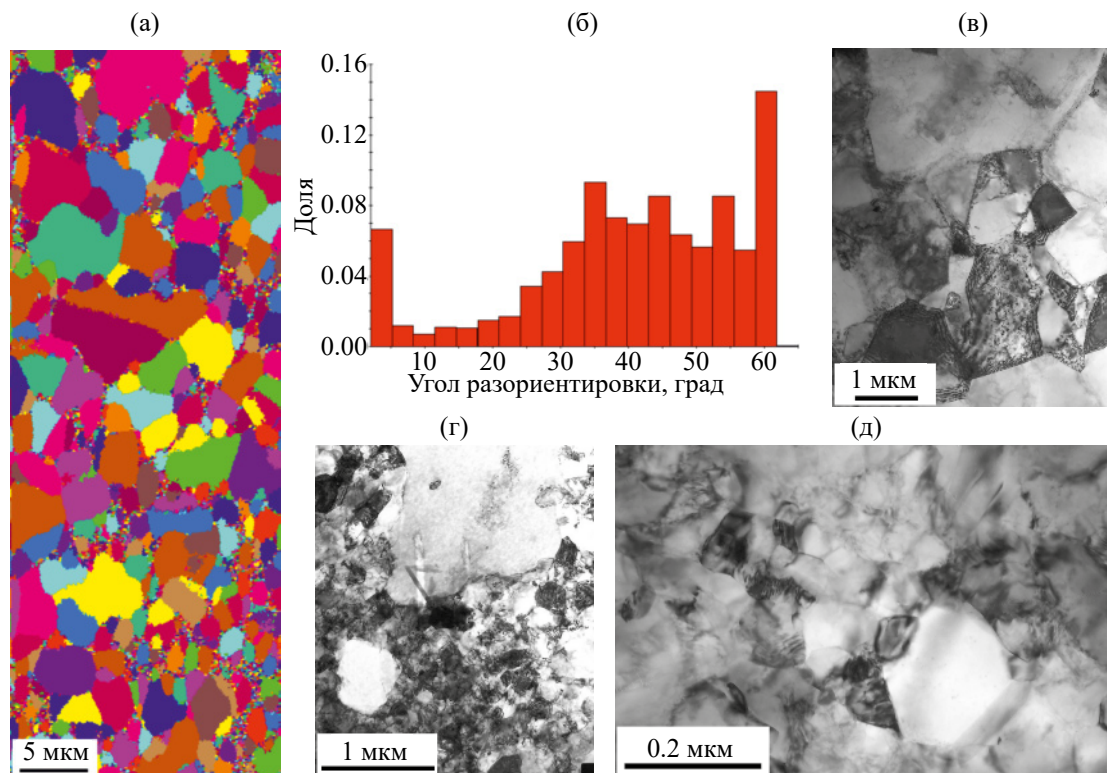


Рис. 4. Микроструктура (а, в) и гистограмма распределения зерен по углам разориентировки (б) сплава Ni–2Cr и микроструктура сплавов Ni–5Cr (г) и Ni–12.5Cr (д) после деформации СПД и отжига при 300°C, 1 ч; а – EBSD-карта зерен в произвольных цветах, СЭМ; в, г – светопольные изображения, ПЭМ.

около 1 ГПа. Эти изменения твердости согласуются со структурными изменениями (рис. 4).

В сплаве Ni–2Cr рекристаллизация при 300°C практически завершилась (рис. 4а), но на распределении границ по углам разориентировки наблюдается малоугловой максимум (рис. 4б). ПЭМ-исследование показывает, что в структуре еще остаются небольшие нерекристаллизованные участки (рис. 4в). В сплаве Ni–2Cr в отличие от никеля средний размер рекристаллизованного зерна не превышает 1 мкм.

В сплавах с большим содержанием хрома рекристаллизация запаздывает: в сплаве Ni–5Cr на фоне СМК-матрицы наблюдаются отдельные крупные (до 2.3 мкм) зерна (рис. 4г), при этом отношение максимального к среднему размеру зерна ($d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$) близко к 7, а в сплаве Ni–12.5Cr только оформляются центры рекристаллизации (рис. 4д).

Увеличение температуры отжига до 400°C приводит к дальнейшему снижению твердости, более сильному в сплаве с 2% Cr. В сплаве с содержанием хрома 12.5% изменение твердости незначительное – не выходит за пределы погрешности измерения. Такой отжиг в сплаве Ni–2Cr привел к значительному росту отдельных рекри-

сталлизованных зерен при сохранении небольших участков нерекристаллизованной матрицы (рис. 5а, б). Отдельные рекристаллизованные зерна достигают 100 мкм при среднем размере зерна менее 5 мкм, т. е. отношение $d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$ превышает 20. В сплаве Ni–5Cr по данным СЭМ рекристаллизация завершена (рис. 5в), однако данные ПЭМ показывают наличие нерекристаллизованной структуры (рис. 5г).

Отношение $d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$ в этом сплаве составляет 15. В сплаве Ni–12.5Cr рекристаллизация находится на стадии роста отдельных зерен (рис. 5д). Такой же характер структуры сохраняется в этом сплаве и после отжига при 500°C. Отдельные более крупные рекристаллизованные зерна имеют размер около 1.8 мкм при среднем размере элементов структуры 0.24 мкм ($d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}=6$).

Микроструктура сплава Ni–5Cr после отжига при 500 и 600°C представлена на рис. 6. Видно, что рекристаллизация практически завершилась. В структуре наблюдается множество двойников отжига, многие зерна формируют уравновешенные тройные стыки. Но на ПЭМ-изображении наблюдаются отдельные микрокристаллиты, “зажатые” между рекристаллизованными зернами. В сплаве Ni–12.5Cr

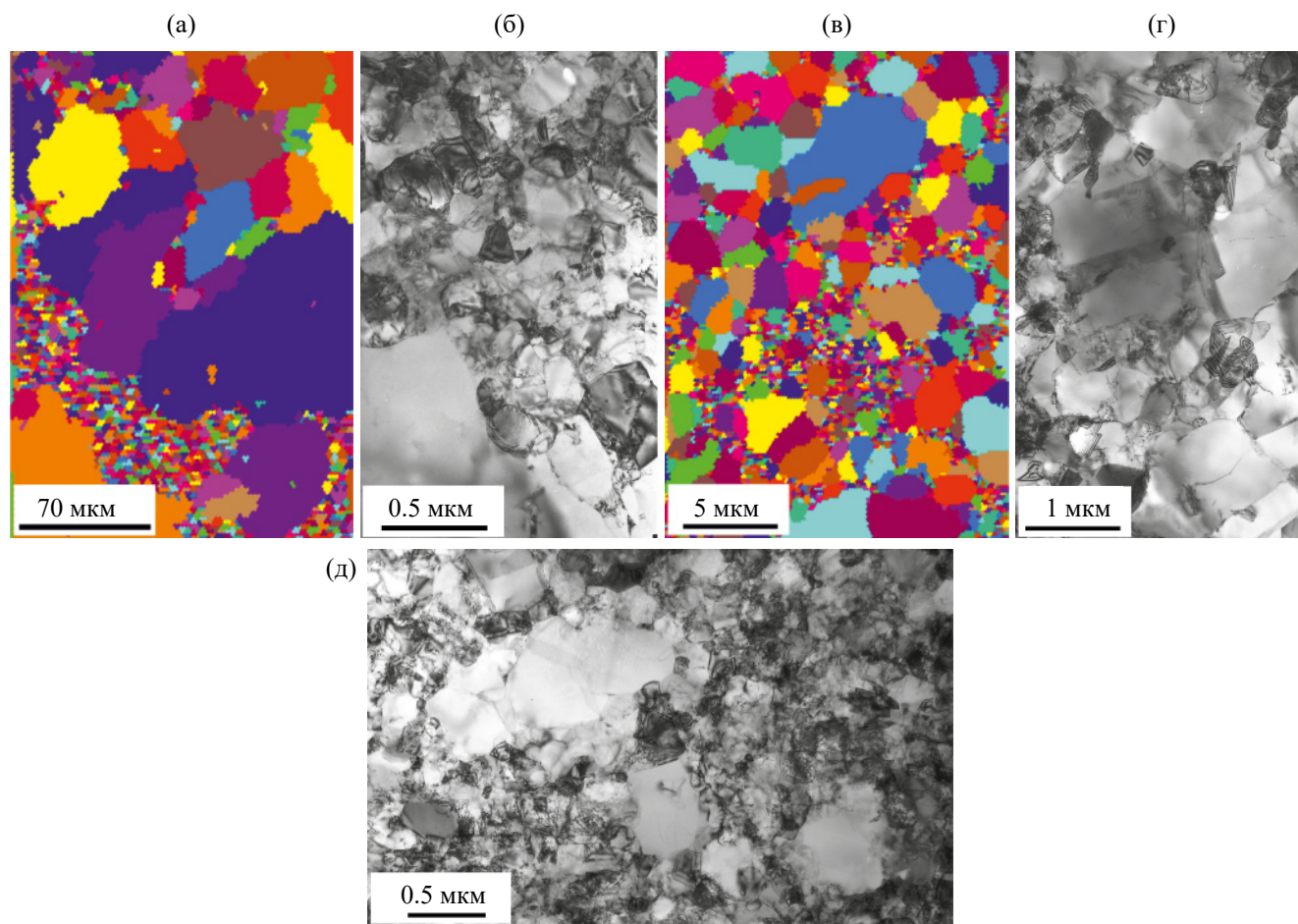


Рис. 5. Микроструктура сплава Ni–2Cr (а, б), Ni–5Cr (в, г) и Ni–12.5Cr (д) после деформации СПД и отжига при 400°С, 1 ч; а, в – EBSD-карты зерен в произвольных цветах, СЭМ; б, г, д – светопольные изображения, ПЭМ.

подобная структура наблюдается только после отжига при 600°С. Средний размер зерен согласно ПЭМ-исследованию составляет 1 мкм. В то же время СЭМ-исследование показывает, что средний размер элементов структуры в сплавах Ni–5Cr и Ni–12.5Cr после СПД и отжига при 600°С составляет 1.2–1.8 мкм, а отношение $d_{\max}/d_{\text{ср}}$ – 4–5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическую стабильность СМК-материала можно оценить, используя разные критерии. В работе [3] стабильность СМК-никеля в зависимости от содержания легирующих элементов определяли по изменению твердости при отжиге. Применение данного критерия к результатам настоящей работы показывает, что легирование никеля 2% хрома приводит к повышению температуры начала разупрочнения СМК-никеля на 100°С (до 300°С, рис. 2). Максимальной стабильностью обладает сплав Ni–12.5Cr, кардинальное падение твердости которого (практически в 2

раза) происходит только в результате отжига при 600°С. Однако отжиг при 300°С уже приводит к заметному разупрочнению: снижение твердости сплава Ni–12.5Cr составляет ~20%, а сплава Ni–5Cr – 40%. Кроме того, в сплаве Ni–12.5Cr изменение твердости при отжиге немонотонно: после отжига при 500°С наблюдается ее небольшой рост. Такой рост может быть вызван, например, сегрегацией атомов Cr по границам зерен, обусловленной ускоренной диффузией по границам микрокристаллитов [14]. Методы структурного анализа не позволяют зафиксировать наличие сегрегаций. В работе [15] теоретически показано, что наличие примесных атомов на границах влияет на энергию активации и температуру начала рекристаллизации. Поэтому следует принять во внимание другие критерии термической стабильности: температуру начала рекристаллизации, температуру начала быстрого роста зерен и размерную однородность структуры. Для СМК-материалов также важна

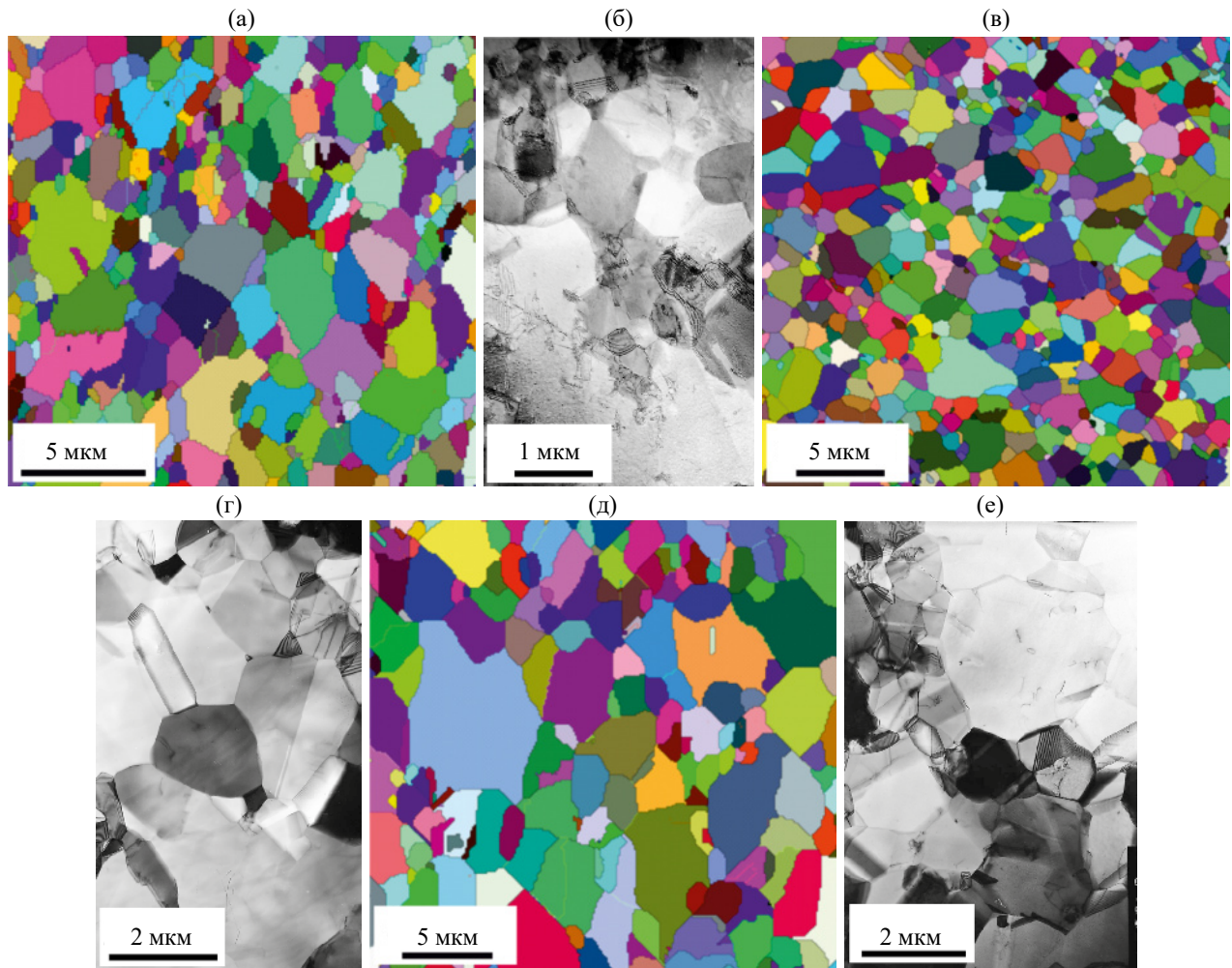


Рис. 6. Микроструктура сплава Ni–5Cr (а–г) и Ni–12.5Cr (д, е) после деформации СПД и отжига при 500°C (а, б) и 600°C (в–е), 1 ч; а, в, д – EBSD-карты зерен в произвольных цветах, СЭМ, б, г, е – светлопольные изображения, ПЭМ.

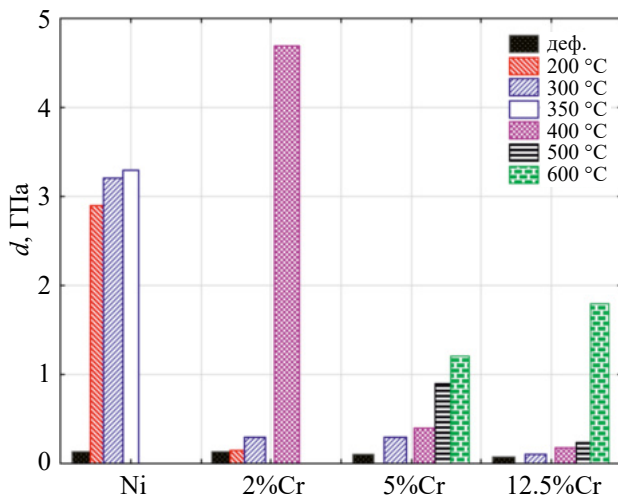


Рис. 7. Влияние легирования хромом на средний размер зерна никеля после СПД-деформации и отжига.

максимальная температура, при которой еще сохраняется субмикронный размер зерна.

Анализ структуры показал, что в сплаве Ni–2Cr первые центры рекристаллизации оформляются из сформировавшихся при деформации микрокристаллитов уже при 200°C. Но рекристаллизация охватывает большой объем материала только при 300°C (рис. 4). Поэтому температуру начала рекристаллизации этого сплава можно считать близкой к 300°C. С увеличением содержания хрома до 5% при данной температуре отдельные центры рекристаллизации достигают размеров более 2 мкм. Следует отметить, что и после отжига в течение 1 ч при более высокой температуре (400°C) в сплаве Ni–5Cr рекристаллизация еще не завершена, доля рекристаллизованной структуры приближается к 90%. В сплаве с максимальным содержанием хрома 12.5% температура начала рекристаллизации увеличивается до 400°C, и доля рекристаллизованной структуры не превышает 20% (рис. 5).

Изменение среднего размера зерна при отжиге приведено на рис. 7. Видно, что температура начала быстрого роста зерна для никеля

составляет 200°C, для сплавов: Ni–2Cr – 400°C, Ni–5Cr – 500°C, Ni–12.5Cr – 600°C. Таким образом, согласно этому критерию, повышение содержания легирующего элемента приводит к непрерывному повышению термической стабильности СМК-сплава. Анализ стабильности структуры с позиций сохранения субмикронного размера зерна приводит к аналогичным выводам.

Важным критерием термической стабильности зеренной структуры служит размерная однородность. Для ее оценки обычно используют коэффициент вариации линейных размеров (отношение среднеквадратичного отклонения к среднему размеру зерна) или отношение максимального размера к среднему размеру зерна. Коэффициент вариации (K) однородной по размеру структуры близок к 0.5, значение K больше или равное 1 свидетельствует о размерной неоднородности структуры. Согласно [16], при соотношении $d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$ больше 5 структура склонна к вторичной рекристаллизации, что указывает на ее низкую термическую стабильность.

На рис. 8, рис. 9 приведены гистограммы распределения зерен по размерам для исследован-

ных материалов, а в таблице значения $d_{\text{ср}}$, K и $d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$. Гистограммы, полученные для никеля и сплава Ni–2Cr (рис. 8), одномодальные, но на них наблюдаются “хвосты” в области больших размеров, которые соответствуют отдельным крупным зернам. Наибольшие размеры зерен были зафиксированы в сплаве Ni–2Cr после отжига при 400°C. В сплаве с малым содержанием хрома показатели однородности структуры оказались даже хуже, чем в никеле (см. табл.). Следовательно, такое легирование (2%) отрицательно влияет на термическую стабильность СМК-материала с точки зрения однородности структуры.

Легирование большим количеством хрома (5 и 12.5%) не позволяет избежать опережающего роста отдельных зерен, о чем свидетельствуют “хвосты” на гистограммах распределения зерен по размерам (в сплаве Ni–5Cr после отжига при 300–500°C, а в сплаве Ni–12.5Cr при 400, 500°C). При этом неоднородность структуры с ростом температуры отжига в обоих сплавах сначала усиливается, а затем имеет тенденцию к ослаблению (см. табл. 1). После отжига при 600°C

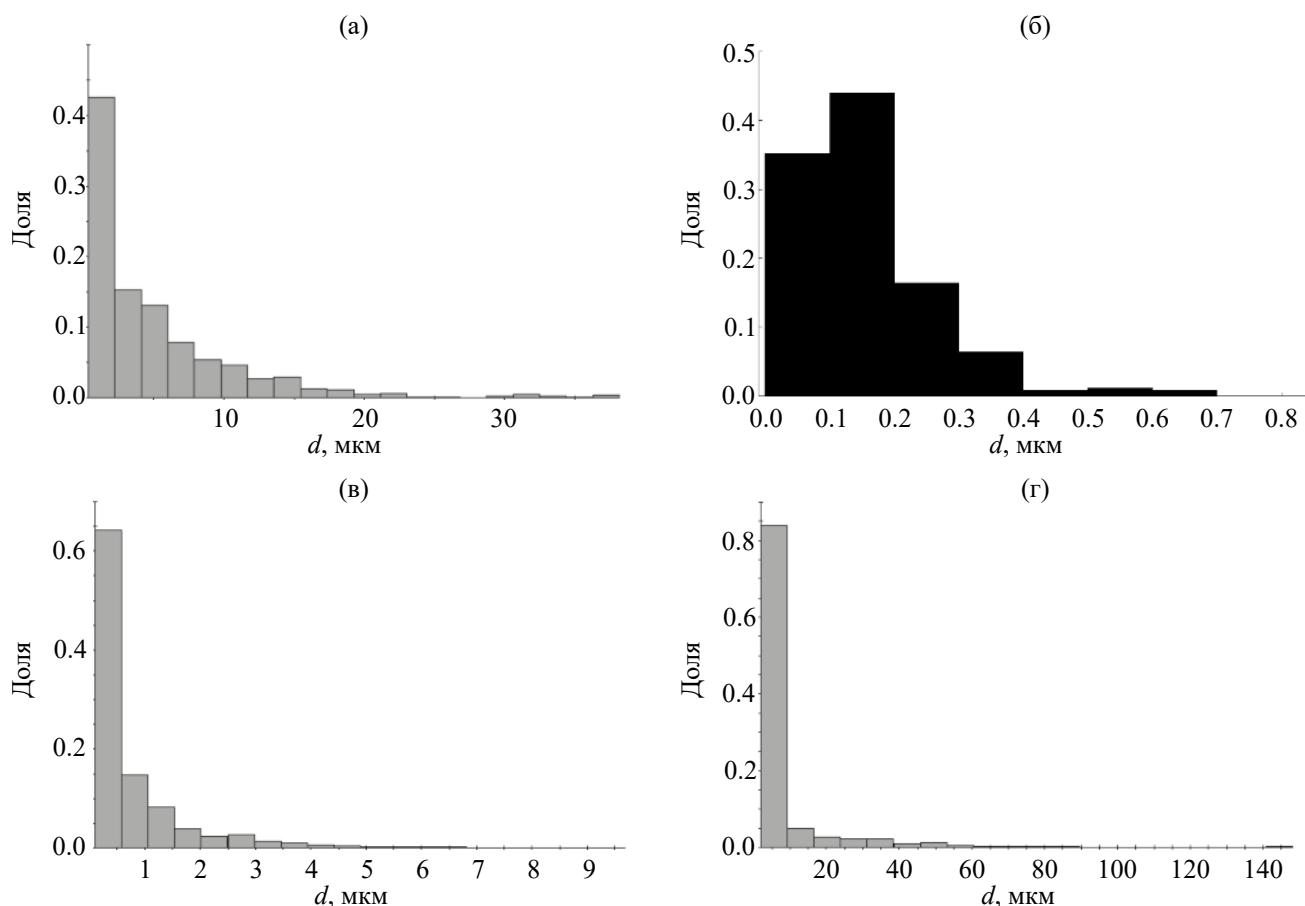


Рис. 8. Гистограммы распределения зерен по размерам в Ni (а) и сплаве Ni–2Cr (б–г) после деформации СПД и отжига при 200°C (а, б); 300°C (в); 400°C (г).

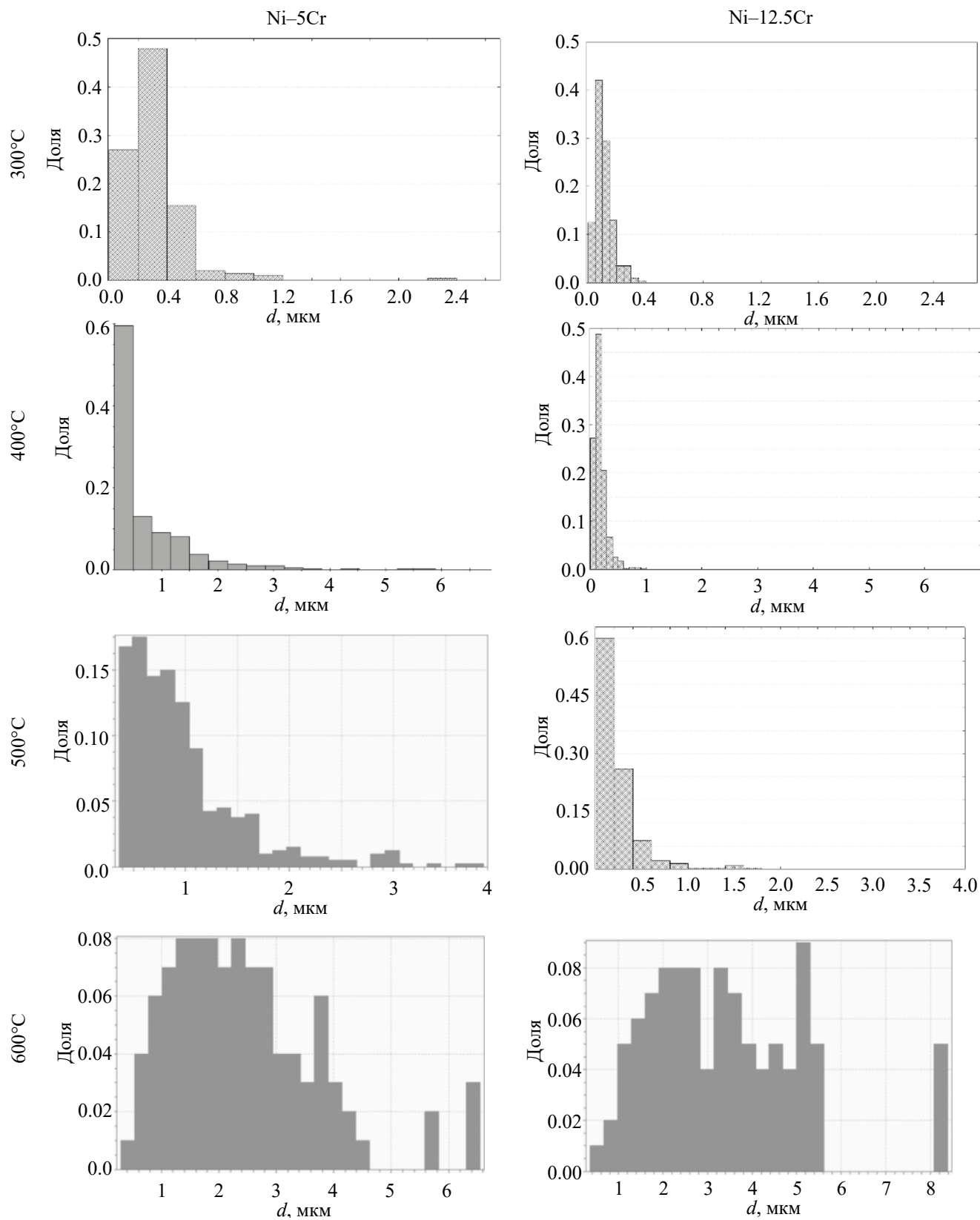


Рис. 9. Гистограммы распределения зерен по размерам в сплавах Ni–5Cr и Ni–12.5Cr после деформации СПД и отжига при 300–600°C.

Таблица 1. Характеристики однородности структуры исследованных материалов после СПД-деформации и отжига

$T, ^\circ\text{C}$	200			300			400			500			600		
	K	$d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	K	$d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	K	$d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	K	$d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	K	$d_{\text{макс}}/d_{\text{ср}}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$
Ni	1.3	12		1	8	3.2	—	—		—	—	—	—	—	—
Ni–2Cr	0.7	4	0.16	1.7	20	0.3	1.1	23	4.3	—	—	—	—	—	—
Ni–5Cr	—	—	—	0.7	8	0.3	1	15	0.4	0.6	4	1.0	0.7	5	1.2
Ni–12.5Cr	—	—		0.5	3	0.11	0.7	6	0.18	1	8	0.24	0.7	4	1.8

пик распределения смещается в сторону больших размеров, а на месте “хвоста” распределения формируется второй пик, расположенный, однако, близко к основному. Таким образом, хотя распределение и приобретает бимодальную форму, согласно данным таблицы, при этой температуре отжига вторичная рекристаллизация в обоих сплавах не развивается.

Сопоставление данных рис. 8 и рис. 9 показало, что чем больше содержание хрома в сплаве Ni–Cr, тем медленнее растут первые отдельные зерна, и тем меньше они по размеру при одинаковой степени развития рекристаллизации. Таким образом, хотя легирование хромом и не препятствует опережающему росту отдельных зерен на начальном этапе рекристаллизации, но позволяет получить в отожженных сплавах Ni–5Cr и Ni–12.5Cr мелкозернистую рекристаллизованную структуру за счет торможения движения границ сегрегациями атомов Cr. Средний размер зерна в этих сплавах после отжига при 600°C, 1 ч составляет менее 2 мкм, максимальный – менее 10 мкм.

ВЫВОДЫ

Для установления влияния содержания хрома на термическую стабильность однофазных СМК-сплавов системы Ni–Cr проанализировано изменение при отжиге твердости, размера зерна и однородности рекристаллизованной структуры при изменении концентрации хрома от 2 до 12.5 ат.%. Получены следующие результаты.

1) Легирование никеля хромом приводит к повышению температуры начала рекристаллизации деформированного сплава с СМК-структурой на 150–250°C. Температура начала рекристаллизации сплавов Ni–2Cr и Ni–5Cr составляет 300°C, а сплава Ni–12.5Cr – 400°C. Температура начала интенсивного роста зерна с повышением содержания хрома увеличивается

от 200°C в никеле до 400, 500 и 600°C в сплавах Ni–2Cr, Ni–5Cr и Ni–12.5Cr соответственно.

2) В исследованных СМК-сплавах никель–хром рекристаллизация, как и в чистом никеле, развивается путем опережающего роста отдельных центров. Увеличение содержания хрома в сплаве от 2 до 12.5 ат.% способствует уменьшению размера зерна и повышению размерной однородности рекристаллизованной структуры.

3) Опережающий рост отдельных зерен на начальном этапе рекристаллизации не препятствует получению в сплавах Ni–5Cr и Ni–12.5Cr после деформации СПД с $e=9$ и отжига при 600°C, 1 ч однородной мелкозернистой рекристаллизованной структуры. Структура характеризуется параметрами: средний размер зерна менее 2 мкм, максимальный – менее 10 мкм, коэффициент вариации линейных размеров 0.7, отношение максимального размера к среднему размеру зерна 4–5.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Давление”, № 122021000032-5). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят В.П. Пилюгина за проведение деформации.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2005. 431 с.
2. Zhang H.W., Huang X., Pippan R., Hansen N. Thermal behavior of Ni (99.967% and 99.5% purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion. *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1698–1707.
3. Zhang N., Gunderov D., Yang T.T., Cai X.C., Jia P., Shen T.D. Influence of alloying elements on the thermal stability of ultra-fine-grained Ni alloys // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 10506–10515.

4. Koch C.C., Scattergood R.O., Darling K.A., Semon J.E. Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 7264–7272.
5. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чашукина Т.И. О термической стабильности микроструктуры в однофазных металлических материалах // *ДАН.* 2002. Т. 386. № 2. С. 180–183.
6. Weissmüller J. Alloy effects in nanostructures // *Nanostruct Mater.* 1993. V. 3. P. 261–272.
7. Dudova N., Belyakov A., Kaibyshev R. Recrystallization behavior of a Ni-20%Cr alloy subjected to severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 543. P. 164–172.
8. Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Krasnoperova Yu.G., Resnina N.N. Effect of dynamic recovery on structure formation in nickel upon high-pressure torsion and subsequent annealing // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 639. P. 155–164.
9. Карамышев К.Ю. Термическая стабильность субмикроструктуры, сформированной методом “сдвиг под давлением” в Ni и сплаве Ni-2%Cr // *Frontier Mater. & Techn.* 2023. № 4. С. 41–51.
10. Keskar Nachiket, Mani Krishna K.V., Gupta Chiradeep, Singh J.B., Tewari R. The effect of Cr content on the microstructural and textural evolution and the mechanical properties of Ni-Cr binary alloys // *Mater. Today Comm.* 2022. V. 33. P. 104831.
11. Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В. Текстурированные подложки из никелевых сплавов. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 110 с.
12. Ustinovshikov Y. Phase transformations in alloys of the Ni-Cr system // *J. Alloys Compounds.* 2012. V. 543. P. 227–232.
13. Чашукина Т.И., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Покрышкина Д.К. Деформация и динамическая рекристаллизация в меди при разной скорости деформирования в наковальнях Бриджмена // *ФММ.* 2011. Т. 111. № 3. С. 315–324.
14. Осинников Е.В., Мурзинова С.А., Истомина А.Ю., Попов В.В., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М. Зернограничная диффузия ^{57}Co в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 10. С. 1049–1053.
15. Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 8. С. 851–858.
16. Новиков В.Ю. Вторичная рекристаллизация. М.: Металлургия, 1990. 128 с.

EFFECT OF CHROMIUM CONTENT ON THE THERMAL STABILITY OF SINGLE-PHASE SUBMICROCRYSTALLINE Ni–Cr ALLOYS

K. Yu. Karamyshev^{1,*}, L. M. Voronova¹, T. I. Chashchukhina¹, M. V. Degtyarev¹

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

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

The thermal stability of single-phase Ni–Cr alloys (with 2, 5, and 12.5 at % Cr), in which the submicrocrystalline (SMC) structure is formed by high-pressure torsion, is studied. Annealing-induced variations of the hardness and grain size, and changing the uniformity of recrystallized structure are analyzed. The alloying of nickel with chromium increases the temperature of the onset of recrystallization of deformed alloy by 150–250°C and temperature of the onset of active grain growth by 200–400°C in accordance with the increase in the chromium content. The recrystallization of the studied SMC alloys develops via the priority growth of individual nuclei. The increase in the chromium content in the alloys from 2 to 12.5% favors the decrease in the grain size and increase in the size uniformity of the recrystallized structure.

Keywords: nickel–chrome alloy, QMS structure, recrystallization, thermal stability

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'5:539.89

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО ($\alpha+\beta$)-СПЛАВА НА ОСНОВЕ Cu–41 мас.% Zn С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 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 20.05.2024 г.

Принята к публикации 04.06.2024 г.

Выполнено комплексное исследование влияния горячей прокатки на структурно-фазовые превращения и физико-механические свойства метастабильного ($\alpha+\beta$)-сплава с эффектом памяти формы Cu–41 мас.%Zn. Структурно-фазовые превращения были изучены методами оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (при нагреве). Обнаружено, что в сплаве происходит промежуточное бейнитное превращение наряду с образованием мартенситных фаз. Установлены особенности механического поведения сплава при испытаниях методом одноосного растяжения образцов после горячей прокатки и последующих термических обработок. Установлено, что горячая прокатка с суммарным обжатием на 90% и последующая термическая обработка приводят к увеличению пластичности сплава до 48%.

Ключевые слова: медные сплавы, горячая прокатка, микроструктура, механические свойства, мартенсит, эффект памяти формы

DOI: 10.31857/S0015323024090044, **EDN:** KFAXXR

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с одно- или многократно циклически обратимыми эффектами памяти формы (ЭПФ), гигантской сверхупругостью и демпфированием, обусловленными термоупругим мартенситным превращением (ТМП), представляют особый класс новых практически важных интеллектуальных конструкционных полифункциональных материалов [1–7]. Известно, что они обладают гигантскими калорическими эффектами, включающими магнитокалорические, электрокалорические, барокалорические, эластокалорические, которые могут быть востребованы в эффективных экологических термо-холодильных технологиях [8–11]. В различных сплавах с ЭПФ калорические эффекты могут быть реализованы за счет внешних температурных, силовых, магнитных и электрических воздействий, обеспечивающих ТМП. Весьма перспективными являются медные β -сплавы с

ТМП и ЭПФ систем Cu–Zn, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn, Cu–Al–Ni и других, которые отличаются гораздо меньшей стоимостью, лучшими тепло- и электропроводностью, технологической обрабатываемостью по сравнению с теми же сплавами никелида титана [1–4]. Медные сплавы в монокристаллическом состоянии демонстрируют превосходные характеристики ЭПФ. Однако в обычном крупнозернистом состоянии сплавы разрушаются при незначительных нагрузках, что, очевидно, препятствует реализации ЭПФ [2, 3, 8, 12]. И одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию данных медных сплавов с ЭПФ, является их интеркристаллитная хрупкость.

В предпочтительных для практического применения двухкомпонентных сплавах Cu–Zn, с концентрацией цинка, соответствующей области составов β -фазы, ТМП происходит при низких температурах. В β -сплавах Cu–Zn, как и в β -сплавах Cu–Al–Ni, кинетику распада высоко-

температурной β -фазы можно контролировать за счет концентрации легирующих элементов, применяемой деформации, термической обработки и закалочной среды. При быстром охлаждении неупорядоченная β -фаза испытывает фазовый переход “порядок—беспорядок” с образованием и ростом зерен новой β_2 - или β_1 -фазы с упорядоченной структурой типа $B2$ или $D0_3$ соответственно.

В наших работах [13–17] было установлено существенное упрочнение медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения размера зерен при большой пластической деформации и, соответственно, увеличения протяженности их границ. Различные иные методы модификации сплавов, такие как легирование, термообработка, быстрая закалка, порошковая металлургия и ряд других не обеспечивали заметного измельчения зеренной структуры данных сплавов и улучшения их пластичности [12].

Поэтому целью данной работы является исследование влияния большой пластической деформации методом горячей прокатки на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства метастабильного поликристаллического ($\alpha+\beta$)-сплава Cu–41 мас.%Zn с эффектом памяти формы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав Cu–41%Zn (в мас.%) был выплавлен из высокочистых компонентов Cu, Zn (чистотой 99.99%). Слитки сплава подвергали горячей ковке в прутки сечением 10×10 мм при 800°C и закалке в воде. Затем сплав деформировали прокаткой при высокой температуре. Прокатку выполняли в плоских валках без подогрева, что приводило к остыванию заготовки до температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$ при каждом проходе, поэтому заготовку вновь выдерживали при температуре 800°C в печи в течение 3–5 минут. Таким же образом повторяли последующие проходы для достижения суммарного обжатия 90% (10 проходов). После последнего прохода полученную заготовку в виде полосы толщиной 1 мм, шириной 20 мм и длиной 150 мм подвергали нагреву в печи с выдержкой 3 мин при 800°C и закалке в ледяной воде. Дополнительно проводили отжиг ряда образцов при температуре 120°C , 5 мин и при 200°C , 2 ч.

Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. РД выполняли на дифрактометре ДРОН

3М в монохроматизированном излучении $\text{Cu } K_\alpha$. Использовали ПЭМ Tescan G² 30 и JEOL 200-SX при ускоряющем напряжении 300 и 200 кВ соответственно, и РЭМ Tescan Mira (Чехия) с полевой термоэмиссионной пушкой при 30 кВ. Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Германия) в атмосфере азота при нагреве в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для обработки ДСК данных использовали программный пакет NETZSCH Proteus Analysis®. Механические свойства плоских образцов измеряли при комнатной температуре на универсальной машине Instron 5982 (Великобритания). Размер образцов для испытаний на растяжение составлял: длина рабочей части 24 мм, ширина 7 мм, толщина 1 мм, радиус закругления 1.5 мм. Скорость растяжения была 1 мм/мин согласно ГОСТ 11701–84. Коэффициент деформационного упрочнения (КДУ) рассчитывали на площадке текучести, определив tg угла наклона кривой в точках пересечения касательных выше предела текучести $\sigma_{0.2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1а приведена рентгеновская дифрактограмма, из которой следует, что закаленный сплав Cu–41%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 в сплаве было близко массовой концентрации β -фазы. Параметры элементарных ячеек $a_{\text{ГЦК}}=0.3685$ нм, $a_{\text{ОЦК}}=0.2939$ нм.

Рентгенофазовый анализ сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки показал, что в нем практически отсутствовала β -фаза, но присутствовала α (ГЦК)-фаза и бейнитная смесь фаз $3R/9R$ (рис. 1б). Фазы типа $3R/9R$ были подробно описаны в работах [18–21].

Дополнительный отжиг при 120°C привел к образованию некоторого количества β -фазы (рис. 1в). Однако отжиг при более высокой температуре 200°C (вместо 120°C) не вызвал появления β -фазы (рис. 1г). Данные особенности изменения соотношения фаз α (ГЦК) + β (ОЦК) обусловлены необычным видом границы растворимости Zn в α -фазе на диаграмме фазовых равновесий системы Cu–Zn, которой вначале в области снижения от высоких температур до температуры Курнакова ($T_K \approx 460^\circ\text{C}$) соответствует рост концентрации Zn, а затем ее резкое уменьшение (от 38 до 30 мас.% при 100°C). Напротив, монотонный ход границы растворимо-

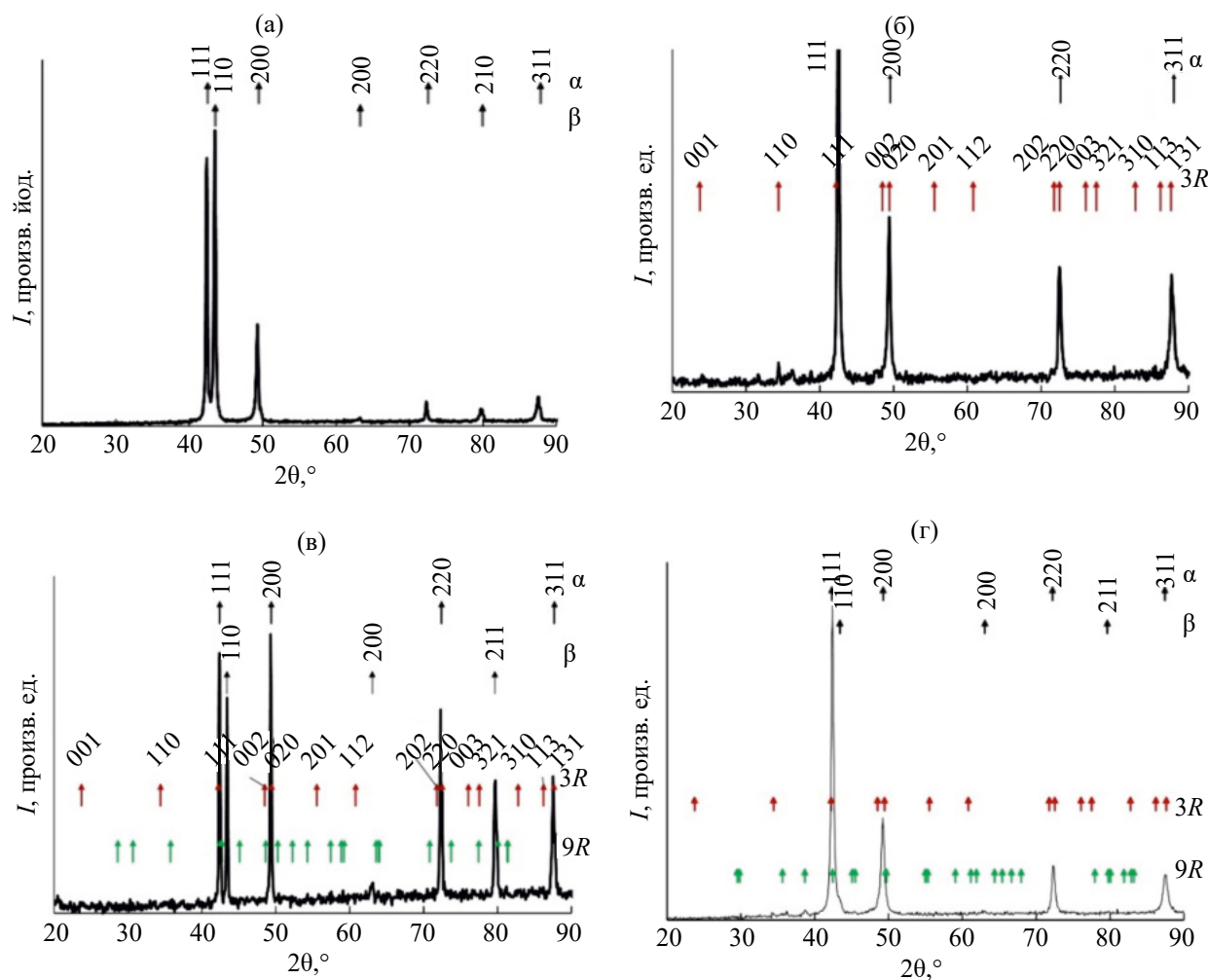


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu–41%Zn после закалки (а), горячей прокатки с обжатием 90% (б), последующего отжига 120°C, 5 мин (в) или 200°C, 2 ч (г) и соответствующие штрихдиаграммы отражения hkl α (ГЦК), 3R, 9R и β (ОЦК)-фаз.

сти Zn в β -фазе отвечает росту концентрации Zn при уменьшении температуры.

Анализ микроструктуры показал, что α -зерна, вытянутые в направлении прокатки, имели искривленные границы, между которыми по периферии располагалась бейнитная пакетная микроструктура (рис. 2). Бейнит в данных сплавах характеризуется чередованием тонких пластин 3R (с укладкой плотноупакованных плоскостей по типу-ABC) и 9R (с укладкой-ABCBCACBA) [2]. Наличие в сплавах Cu–Zn тонкопластинчатой структуры чередующихся (3R/9R) орторомбической (9R) и тетрагональной (3R) фаз, образующих бейнитные пакеты, согласуется с полученными дифрактограммами (см. рис. 1в, г) и литературными данными [2, 19–21].

Можно отметить основные особенности бейнитной микроструктуры сплава Cu–41%Zn. Бейнит имел однонаправленную структуру параллельных пластин (см. рис. 2г). Зернам α -фа-

зы отвечал более светлый ОМ-контраст, но более темный при РЭМ-анализе при близких линейных размерах зерен. Точечный контраст, особенно четко видимый на изображениях зерен α -фазы при большем увеличении на рис. 2г, может быть обусловлен эффектом визуализации распада α -фазы с выделением изолированных и обогащенных цинком β' -частиц β -фазы.

На рис. 3 представлены типичные кривые растяжения сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки. В целом, сплав после горячей прокатки продемонстрировал по сравнению с закаленным состоянием [7] более высокую пластичность $\delta=48\%$ при снижении значений пределов прочности σ_B и текучести $\sigma_{0.2}$ до 330 МПа и 107 МПа соответственно (см. табл. 1). Этот эффект определяет мощный ресурс использования горячей пластической деформации и последующего нагрева в однофазную β -область для обеспечения формоизменения элементов конструкций с

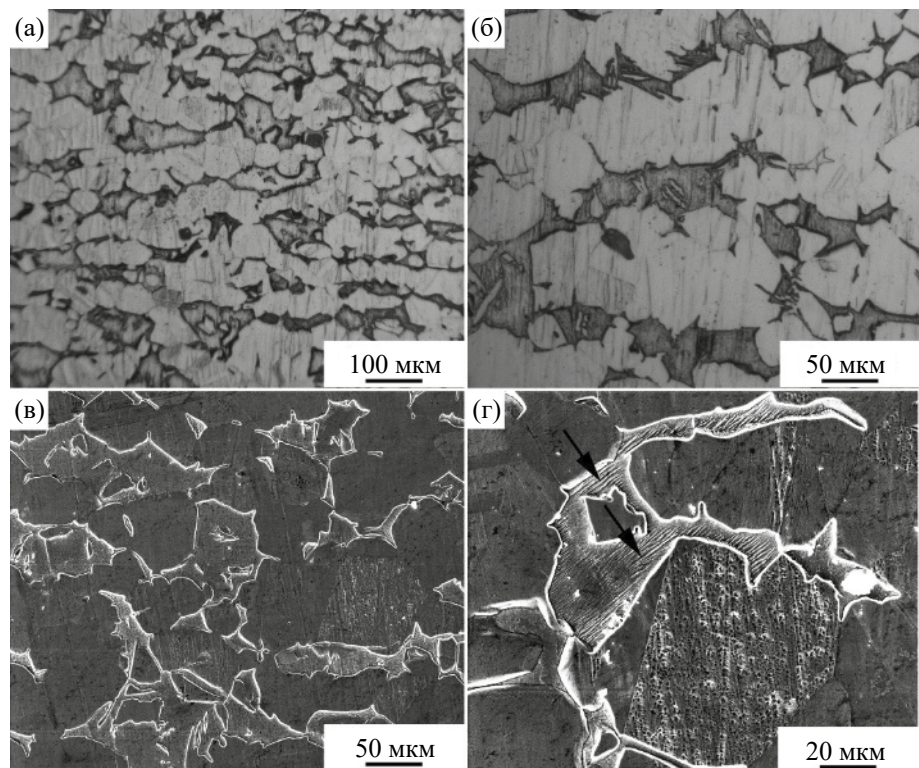


Рис. 2. ОМ- (а, б) и РЭМ- (в, г) изображения микроструктуры сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки с обжатием 90% и закалки в воде. На ОМ-изображениях α-зерна более светлые по контрасту. На РЭМ-изображениях α-зерна более темные, а расположенные между ними 3R/9R зерна—светлые. Однонаправленная структура бейнита указана стрелками (г).

Таблица 1. Механические свойства сплавов Cu–41%Zn при одноосном растяжении после различных обработок

Обработка	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	КДУ, МПа
Закалка [7]	210	420	20	1000
Горячая прокатка 90%	107	330	48	910
Горячая прокатка 90%+отжиг 200°C, 2 ч	120	355	47	1300

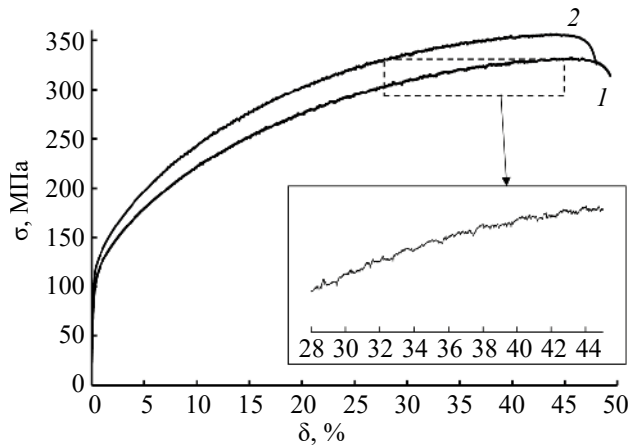


Рис. 3. Кривые деформации σ – δ сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки с закалкой (кривая 1) и последующего отжига при 200°C, 2 ч (кривая 2).

ЭПФ. Коэффициент деформационного упрочнения после горячей прокатки немного уменьшается, поскольку σ_B в два раза ниже, чем предел прочности закаленного сплава.

В ходе испытаний на растяжение был обнаружен нетипичный вид кривых деформации. Наблюдаемое “ступенчатое” или “зубчатое” поведение кривой деформации обычно связывают с эффектом двойникования или с эффектом Киркендалла. Подобное явление часто наблюдается в трип-сталях [7], а также мы наблюдали подобный эффект в сплавах Cu–Ni–Al-(B) [22]. Дополнительно проведенный отжиг при температуре 200°C, 2 ч способствовал повышению предела текучести до 120 МПа, предела прочности до 355 МПа и КДУ (см. табл. 1). Такое изменение механических характеристик можно

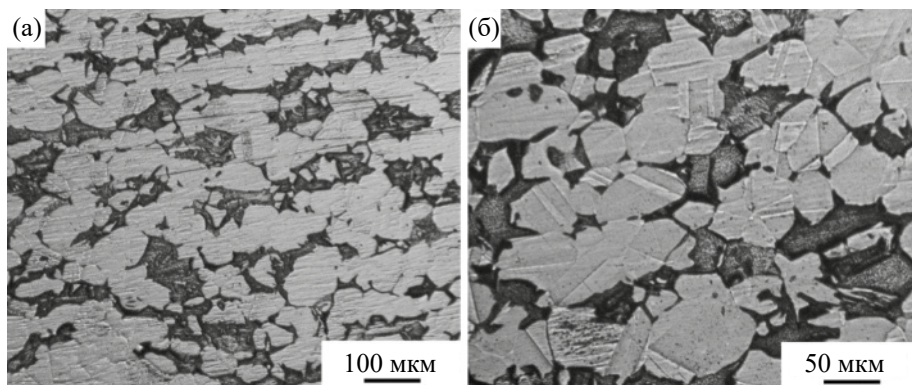


Рис. 4. ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки с закалкой (а) и отжига при 200°C, 2 ч (б).

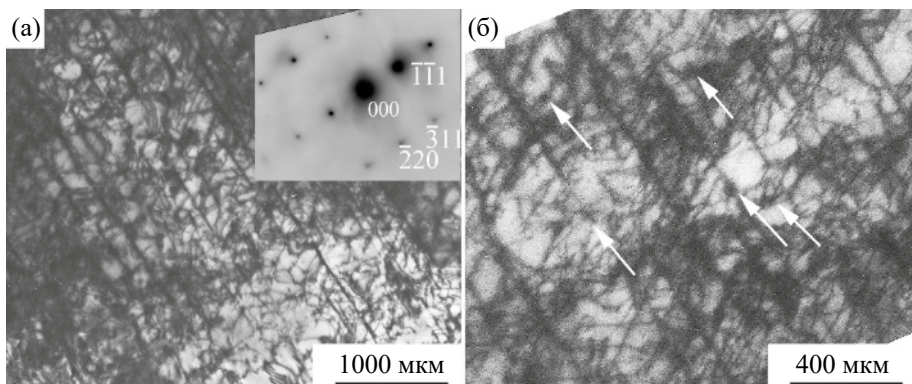


Рис. 5. Светлопольные ПЭМ-изображения (а, б) и соответствующая электронограмма (а — на вставке — ось зоны [112]) α -фазы сплава Cu–41%Zn после горячей прокатки и закалки в воде. Стрелками отмечены β' -частицы β' -фазы, обогащенной Zn, на изображениях полос скольжения дислокаций.

объяснить протеканием комплексной реакции частичного распада α -фазы и процесса рекристаллизации бейнитной смеси фаз $3R/9R$ (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3), что соответствует и расшифровке дифрактограмм (рис. 1в, г).

Отметим, что глобулярным зернам α -фазы в сплаве после отжига 200°C присуще наличие двойников (рис. 4). Вероятно, в процессе растяжения сплава наряду со скольжением дислокаций осуществлялось передввинкование, что также отвечает ступенчатому поведению на кривой растяжения (см. рис. 3).

На рис. 5 представлена характерная полосовая субструктура со следами скольжения и дислокациями в α -фазе сплава после горячей прокатки, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Исходя из следового анализа можно заключить, что основные более грубые полосы первичного скольжения ориентированы по системе (111)[$\bar{1}\bar{1}0$] ($\bar{1}\bar{1}0$ — след скольжения). Видны также многочисленные следы поперечного скольжения дислокаций по нескольким системам {111} внутри более грубых первичных полос.

Можно также отметить, что на рис. 5 (особенно на рис. 5б) изображение дислокационной субструктуры содержит также пятнистый контраст на пересечениях дислокационных полос, который может быть обусловлен при отжиге наличием продуктов распада α -фазы в виде β' -частиц.

Для более полного понимания механизмов фазовых превращений в сплаве после термической и термомеханической обработок были проведены ДСК-исследования. Во всех случаях наблюдался λ -образный пик при температурах 459–465°C, который соответствует температуре Курнакова (T_K). Для сплава после закалки отчетливо регистрируется эндотермический минимум при температуре, близкой 170°C, который, по-видимому, связан с началом появления в сплаве бейнита с чередующейся структурой $3R/9R$ (рис. 6, кривая 1). При увеличении температуры выше 310°C выявлен экзотермический пик при 330°C, который связан с завершением процесса рекристаллизации α -ГЦК-фазы после выделения $3R/9R$ бейнита. Тепловые эффекты на кривых ДСК-сплава после горячей прокатки более размыты и слабее (рис. 6, кривая 2).

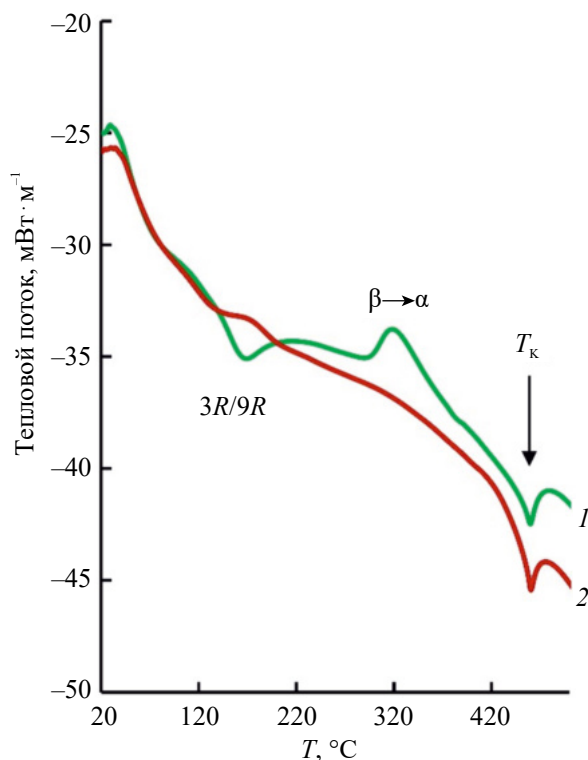


Рис. 6. ДСК-кривые сплава Cu–41%Zn после закалки (кривая 1) и горячей прокатки с закалкой (2).

ВЫВОДЫ

Электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, а также проведенные механические испытания позволили подробно исследовать влияние термомеханической обработки на фазовый состав, микроструктуру и свойства метастабильного ($\alpha+\beta$)-сплава Cu–41 мас.%Zn. Установлено, что:

1. Термомеханическая обработка сплава прокаткой при температурах существования β -фазы инициирует промежуточное бейнитное превращение β -фазы (вплоть до ее полного исчезновения) с образованием наряду с α -фазой тонкопластинчатой бейнитной фазы 3R/9R.

2. Горячая прокатка обеспечивает существенное повышение пластичности сплава (δ до 48 %), а последующий отжиг при 200°C, 2 часа, способствовал повышению предела текучести до $\sigma_{0.2}$ =120 МПа и предела прочности до σ_B =355 МПа.

3. Проведенная термомеханическая обработка позволяет получить массивные полосы, имеющие комплекс механических свойств, необходимых для конструкций с эффектами памяти формы.

Постановка задачи работы, синтез сплавов, механические свойства и исследования, по-

священные изучению фазовых превращений в сплавах методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции, 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).

ПЭМ-исследования и анализ тонкой структуры бейнита сплава выполнены В.Г. Пушиным, Н.Н. Курановой, ДСК – Л.А. Сташковой в рамках государственного задания МИНОБР-НАУКИ 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. М.: Наука, 1980. 205 с.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигута Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
4. Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
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. Материалы с эффектом памяти формы: Справ. изд. / Под ред. В.А. Лихачева. Т. 1–4. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
8. Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
9. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 233201.
10. Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δT using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.

11. *Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A.* Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 211904.
12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *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-14мас.%Al-4 мас.%Ni с эффектом памяти формы // *ФММ.* 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
16. *Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В.* Эффект пластификации сплава Cu-14Al-4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // *Письма в ЖТФ.* 2020. Т. 46. С. 19–22.
17. *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.
18. *Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Пушин В.Г., Афанасьев С.В.* Особенности структуры метастабильных сплавов на основе Cu-Zn // *ФММ.* 2024. Т. 125. № 7. С. 821–830.
19. *Kajiwarra S.* Strain-induced martensite structures of a Cu-Zn alloy // *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. V. 30. P. 1757.
20. *Hull D.* Spontaneous Transformation of Metastable p-brass in Thin Foils // *Philosophical Magazine.* 1961. V. 7. P. 537–550.
21. *Lohan N.M., Pricop B., Burlacu L., Bujoreanu 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.
22. *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.

INFLUENCE OF HOT ROLLING ON THE PHASE COMPOSITION, STRUCTURE, AND MECHANICAL PROPERTIES OF METASTABLE ($\alpha+\beta$) ALLOY BASED ON Cu–41 wt % Zn WITH SHAPE MEMORY EFFECT

A. E. Svirid^{1,*}, V. G. Pushin¹, N. N. Kuranova¹, S. V. Afanasiev¹,
D. I. Davydov¹, and L. A. Stashkova¹

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

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

A comprehensive study of the influence of hot rolling on structural-phase transformations and physical and mechanical properties of a metastable ($\alpha+\beta$) alloy with a shape memory effect Cu–41wt % Zn is carried out. Structural-phase transformations were investigated using optical and electron microscopy, X-ray phase analysis, and differential scanning calorimetry (when heated). It is discovered that intermediate bainitic transformations occur in the alloy along with the formation of martensitic phases. The peculiarities of the mechanical behavior of the alloy are established when testing samples using the uniaxial tensile method after hot rolling and subsequent heat treatments. It has been established that hot rolling with a total reduction of 90% and subsequent heat treatment leads to an increase in the ductility of the alloy up to 48%.

Keywords: copper alloys, hot rolling, microstructure, mechanical properties, martensite, shape memory effect

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.12.043

РАСЧЕТ ПОРОГОВЫХ ЭНЕРГИЙ СМЕЩЕНИЯ В КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ

© 2024 г. Р. Е. Воскобойников^{a, b, *}

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: roman.voskoboynikov@gmail.com

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Методом молекулярной динамики (МД) смоделировано первичное дефектообразование в ГЦК-модельном сплаве на основе Fe–Cr–Ni, химический состав которого совпадает с концентрацией трех основных компонентов в коррозионностойких аустенитных сталях типа X18H10. Сгенерированная выборка, включающая в себя 12 960 событий образования радиационных дефектов, инициированных первично-выбитыми атомами (ПВА) Fe, Cr и Ni с энергиями $100 \text{ эВ} \leq E_{\text{РКА}} \leq 5 \text{ кэВ}$ вдоль пятнадцати неэквивалентных кристаллографических направлений, использована для расчета средних пороговых энергий смещения. Показано, что в исследуемом материале средние пороговые энергии смещения атомов Fe, Cr и Ni совпадают и равны $\langle E_d \rangle = 28 \pm 1 \text{ эВ}$. Полученные данные МД-моделирования использованы для построения зависимости E_d от $E_{\text{РКА}}$, которая распадается на два линейных фрагмента, определяемых механизмом дефектообразования. Определили значение $E_{\text{сс}} \approx 0.8 \text{ кэВ}$, при котором образование изолированных точечных дефектов при низких энергиях ПВА $E_{\text{РКА}} \leq E_{\text{сс}}$ сменяется дефектообразованием в каскадах столкновений, инициируемых ПВА с энергиями $E_{\text{РКА}} \geq E_{\text{сс}}$. На основании полученных результатов МД-моделирования модифицировали каскадную функцию в модели Кинчина–Пиза, чтобы учесть зависимость пороговых энергий смещения E_d от энергии $E_{\text{РКА}}$.

Ключевые слова: молекулярная динамика, первичное дефектообразование, аустенитные стали типа X18H10, пороговая энергия смещения, модель Кинчина–Пиза, NRT-стандарт

DOI: 10.31857/S0015323024090051, EDN: KEYGOQ

ВВЕДЕНИЕ

Структурные элементы активных зон современных коммерческих ядерных энергетических установок поколений II, III и III+ за время эксплуатации аккумулируют дозу до ~ 10 сна [1]. По разным оценкам, конструкционные материалы реакторов IV поколения на быстрых нейтронах и реакторов синтеза к концу расчетного срока службы могут накопить до 200 сна [2–4]. Так как уровень радиационных повреждений при облучении материалов в исследовательских реакторах на тепловых/ быстрых нейтронах, составляет $\sim 3\text{--}5/15\text{--}20$ сна/год соответственно [1], экспериментальные программы тестирования существующих и разработки новых реакторных конструкционных материалов и покрытий с использованием только исследовательских реакторов потребовали бы чрезмерных временных и материальных затрат, в то время как при облу-

чении на специализированных ускорителях дозу $\sim 10^2$ сна можно набрать менее чем за сутки.

Начиная со второй половины XX столетия, облучение пучками заряженных частиц интенсивно используется для проведения фундаментальных и прикладных исследований радиационных эффектов в твердых телах. В отличие от облучения нейтронами в ядерном реакторе, энергию налетающих частиц, температуру мишени, флюенс, скорость набора дозы и т.п. легко контролировать и изменять при облучении на ускорителе. Кроме того, при проведении пучковых экспериментов образцы не активируются в процессе облучения [1] и, следовательно, не требуют каких-то особенных мер предосторожности и специальных условий пробоподготовки и исследования микроструктуры и химического состава. Однако моделирование реакторного облучения пучками заряженных частиц является

эффективным инструментом при создании новых материалов и прогнозировании их свойств в операционных условиях активных зон ядерных энергетических установок только в тех случаях, когда проведено сопоставление и верификация закономерностей первичного дефектообразования, накопления радиационных дефектов и структурно-фазовых превращений при облучении нейтронами и быстрыми частицами на ускорителе.

Основным источником радиационных дефектов, возникающих в твердых телах при облучении быстрыми частицами в режиме упругих потерь энергии, являются каскады смещений. Небольшие характерные времена и линейные размеры каскадов смещений не позволяют наблюдать за первичным дефектообразованием в реальном времени экспериментальными методами. Наиболее подходящим способом исследования этого процесса является компьютерное моделирование методом молекулярной динамики (МД) [5].

Успешные исследования первичного дефектообразования методом МД проводятся на протяжении нескольких десятилетий [6]. За прошедшее время изучены фундаментальные закономерности образования радиационных дефектов в чистых металлах и сплавах, полупроводниках, керамических материалах, полимерах и т.п. МД позволяет проанализировать влияние температуры и действующих напряжений на образование и кластеризацию радиационных дефектов, разупорядочение и аморфизацию под облучением, взаимодействие дефектов со свободной поверхностью облучаемой мишени, границами раздела фаз, дислокациями, границами зерен, атомами примесей и т.д. [7]. Однако для решения большого класса материаловедческих задач детализация метода МД часто оказывается избыточной, линейные размеры и максимальная накопленная доза, напротив, недостаточными, а трудозатраты и вычислительные ресурсы, необходимые для проведения расчетов, чрезмерными.

В случаях, когда для планирования эксперимента на ускорителе или решения иных прикладных материаловедческих задач требуется только рассчитать тормозные способности, проективные пробеги, накопленную дозу, коэффициенты распыления, ионное перемешивание и т.п., оказывается достаточно приближений и функционала программного обеспечения типа SRIM [8–13].

Для проведения корректных расчетов при помощи SRIM необходимо задать адекватные параметры материала мишени, в число кото-

рых наравне с плотностью и химическим составом входят и пороговые энергии смещения E_d . Значения E_d , которые используются в SRIM по умолчанию, определены для однокомпонентных материалов и, вообще говоря, могут и не отражать реальных пороговых энергий смещения различных аллотропных модификаций одного и того же однокомпонентного материала (так, например, графит и алмаз имеют пороговые энергии смещения 30 и 40 эВ соответственно). Отличия пороговых энергий смещения, заданных в SRIM по умолчанию, от реальных пороговых энергий смещения в многокомпонентных твердых растворах могут оказаться еще более заметными. В частности, ниоткуда не следует, что пороговые энергии смещения в чистых α -Fe, Cr и Ni будут совпадать с пороговыми энергиями смещения атомов Fe, Cr и Ni в аустенитных сталях и жаропрочных никелевых сплавах.

Целью проводимых исследований является расчет пороговых энергий смещения в коррозионностойких аустенитных сталях типа X18H10 (аналог AISI 304). Выбор материала обусловлен широким использованием сталей этого класса для изготовления направляющих каналов, головок, хвостовиков, дистанционирующих решеток серийных тепловыделяющих сборок, элементов системы управления и защиты, выгородок и других внутрикорпусных устройств водо-водяных энергетических реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 советского и российского производства.

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

При упругом рассеянии быстрых частиц на атомах мишени последним передается часть кинетической энергии налетающей частицы. Атомы облучаемого материала смещаются из своих равновесных положений в узлах кристаллической структуры, и если переданная им энергия превышает некоторое пороговое значение, в результате такого упругого рассеяния образуется одна или несколько устойчивых пар точечных дефектов вакансионного и междоузельного типа (пар Френкеля). В силу анизотропии кристаллической структуры, пороговые энергии, необходимые для образования пары Френкеля при смещении атомов мишени вдоль различных кристаллографических направлений, могут существенно отличаться. С другой стороны, за исключением специальных случаев облучения тонких монокристаллов узкоколлимированными пучками, кристаллическая структура поликристаллического материала ориентирована случайным образом по отношению к направле-

нию движения быстрых частиц, и число образующихся в результате облучения радиационных дефектов усредняется по всем кристаллографическим направлениям.

Для простого расчета каскадной функции, т.е. оценки числа пар Френкеля N_{FP} , образовавшихся в материале под действием облучения, широко используется NRT-стандарт [14]:

$$N_{\text{FP}} = \frac{0.8E_{\text{РКА}}}{2E_{\text{d}}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{РКА}} \geq 2E_{\text{d}}$ — это кинетическая энергия, переданная от быстрой частицы первично выбитому атому (ПВА) мишени в результате упругого рассеяния, E_{d} — соответствующая пороговая энергия смещения. Таким образом, переписав (1) в виде

$$E_{\text{d}}(hkl) = \frac{0.8E_{\text{РКА}}(hkl)}{2N_{\text{FP}}}, \quad (2)$$

можно решить обратную задачу и определить пороговую энергию смещения $E_{\text{d}}(hkl)$ вдоль кристаллографического направления $\langle hkl \rangle$, если смоделировать образование N_{FP} пар Френкеля ПВА с энергией $E_{\text{РКА}}(hkl)$ и начальным импульсом вдоль $\langle hkl \rangle$. В силу стохастической природы образования радиационных дефектов моделирование процесса первичного дефектообразования необходимо повторить несколько раз с одним и тем же набором параметров, иницируя ПВА в разных местах моделируемого кристалла в разные моменты времени. Минимальный необходимый размер репрезентативной статистической выборки определили *a posteriori* при помощи простой процедуры, описанной в [15].

Чтобы определить пороговую энергию смещения для оценки накопленных повреждений и расчетов с использованием SRIM, пороговые энергии смещений вдоль конкретных кристаллографических направлений необходимо усреднить (подробнее об использованном методе усреднения см. [16]):

$$\langle E_{\text{d}} \rangle = \frac{1}{\sum_i^M N_i} \sum_i^M \sum_j^{N_i} \frac{1}{E_{\text{d}}^j(hkl)}. \quad (3)$$

Здесь суммирование ведется по всем M -смоделированным кристаллографическим направлениям $\langle hkl \rangle$ и N_i значениям пороговых смещений $E_{\text{d}}^j(hkl)$, полученным в серии $j = 1 \dots N_i$ с одинаковым набором параметров МД-моделирования.

Принимая во внимание многокомпонентный химический состав семейства рассматриваемых аустенитных хромоникелевых сталей X18H10, для корректного расчета уровня накапливаемых

радиационных повреждений пороговые энергии смещения необходимо определить для всех основных компонентов, т.е. для атомов Fe, Cr и Ni.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

При МД-моделировании процесса первичного дефектообразования в неупорядоченном твердом растворе Fe—Cr—Ni с кристаллической структурой ГЦК, химический состав которого совпадает с содержанием трех основных компонент в коррозионностойкой аустенитной стали типа X18H10, для вычисления сил межатомного взаимодействия использованы полуэмпирические потенциалы [17], построенные с использованием метода внедренного атома [18]. Выбор [17] для проведения исследований обусловлен тщательной подгонкой потенциала на расстояниях от 0.5 Å до равновесного параметра решетки. Проведенный в [17] сравнительный анализ показал, что именно этот интервал значений является определяющим для корректного описания первичного дефектообразования в облучаемых материалах.

На коротких расстояниях парная часть потенциалов [17] уже модифицирована подстановкой универсального потенциала ZBL [9, 11], и, таким образом, сами потенциалы [17] пригодны для МД-моделирования процесса упругого рассеяния высокоэнергетичных ПВА на атомах кристаллической структуры трехкомпонентных модельных ГЦК-сплавов на основе Fe—Cr—Ni.

Моделирование первичного дефектообразования в трехкомпонентном неупорядоченном твердом растворе Fe—Cr—Ni проводили в изолированной системе с постоянным объемом и фиксированным числом частиц NVE (микрoканонический статистический ансамбль). Моделируемый кристалл имеет форму куба, грани которого совпадают с кристаллографическими плоскостями $\langle 100 \rangle$. На всех гранях кристалла использованы периодические граничные условия. Для интегрирования уравнений движения атомов использовали алгоритм скоростей Верле [19] с переменным шагом интегрирования τ по времени, см. рис. 1.

Размер моделируемого кристалла N_{box} выбирали в зависимости от энергии $E_{\text{РКА}}$, из расчета $E_{\text{РКА}} / N_{\text{box}} \approx 10^{-2}$ эВ/ат (см. табл. 1), так, чтобы смещенные атомы не выходили за его пределы. Параметр решетки неупорядоченного твердого раствора определили из условия нулевых действующих внутренних напряжений. Перед введением ПВА моделируемый кристалл привели в состояние термодинамического равновесия в те-

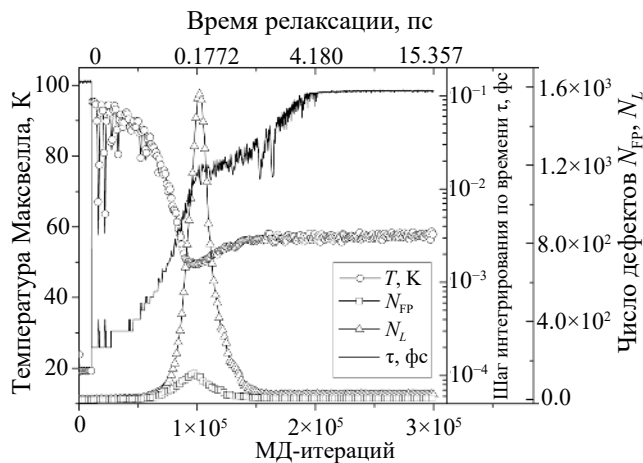


Рис. 1. Изменение температуры Максвелла T , шага интегрирования по времени τ , числа смещенных атомов N_L и числа пар Френкеля N_{FP} в процессе эволюции 2 кэВ каскада смещений, инициированного атомом Fe в трехкомпонентном модельном сплаве Fe–Cr–Ni с кристаллической структурой ГЦК.

чение 1.0×10^4 итераций, см. рис. 1. Температуру кристалла в процессе релаксации атомных смещений, инициированных ПВА, не контролировали. После релаксации атомных смещений нагрев кристалла, вызванный введением ПВА, не превышал $\approx 40^\circ$ ни в одном из компьютерных экспериментов.

ПВА с энергией E_{PKA} из табл. 1 вводили вдоль одного из пятнадцати кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle, \langle 101 \rangle, \langle 102 \rangle, \langle 103 \rangle, \langle 104 \rangle, \langle 111 \rangle, \langle 112 \rangle, \langle 113 \rangle, \langle 114 \rangle, \langle 122 \rangle, \langle 123 \rangle, \langle 124 \rangle, \langle 203 \rangle, \langle 133 \rangle, \langle 134 \rangle$ в произвольном месте моделируемого кристалла в произвольный момент времени. Для каждой пары параметров $(E_{PKA}, \langle hkl \rangle)$, где $\langle hkl \rangle$ – одно из перечисленных выше кристаллографических направлений, сгенерирована статистическая выборка из 24 событий первичного дефектообразования. МД-моделирование процессов генерации радиационных дефектов повторили для ПВА Fe, Cr и Ni. Всего сгенерировали $15 \times 24 \times 12 \times 3 = 12\,960$ событий первичного дефектообразования в рассматриваемом модельном сплаве Fe–Cr–Ni.

Для идентификации и визуализации смещений атомов из равновесных позиций в узлах кристаллической структуры и первичных повреждений, возникающих в модельном сплаве Fe–Cr–Ni, использовали критерий Линдемана [20], метод ячеек Вигнера–Зейтса [21, 22] и кластерный анализ [23]. Радиус сферы Линдемана составлял $0.2a$, где a – равновесный параметр решетки при температуре моделирования. При определении кластеров точечных дефектов в качестве радиуса обрезания был использован радиус второй координационной сферы.

Таблица 1. Число атомов N_{box} в моделируемом кристалле в зависимости от энергии ПВА E_{PKA}

E_{PKA} , эВ	Число атомов в моделируемом кристалле, N_{box}
100	23 328
200	23 328
300	30 400
400	40 656
500	50 784
750	75 816
1000	97 556
1500	148 104
2000	202 612
3000	296 352
4000	397 808
5000	500 000

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ, АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пороговые энергии смещения $\langle E_d \rangle$ в неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr–Ni, усредненные по всем пятнадцати кристаллографическим направлениям как функция E_{PKA} , показаны на рис. 2. Полученные значения $\langle E_d \rangle$ ложатся на одну кривую и не зависят от типа ПВА (Fe, Cr или Ni), инициирующего первичное дефектообразование. Проведенные расчеты не выявили отличий пороговых энергий смещения атомов Fe, Cr и Ni в рассматриваемом модельном сплаве Fe–Cr–Ni во всем исследованном интервале энергий E_{PKA} .

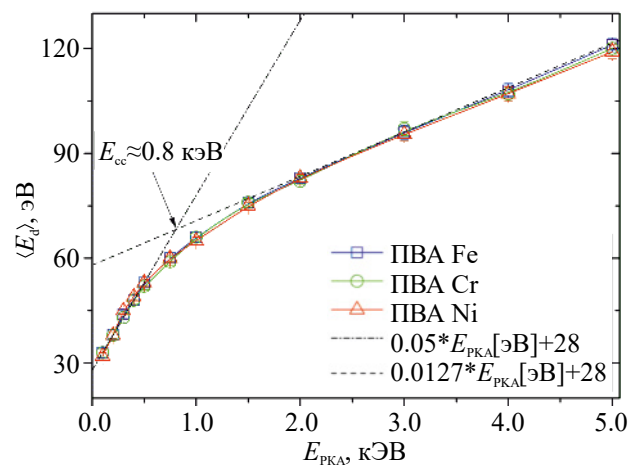


Рис. 2. Зависимость средней пороговой энергии смещения $\langle E_d \rangle$ от E_{PKA} . 95%-доверительный интервал показан планками.

Зависимость $\langle E_d \rangle$ от $E_{РКА}$ на рис. 2 распадается на два линейных участка, недвусмысленно указывая на два доминирующих механизма первичного дефектообразования. При относительно больших энергиях $E_{РКА}$ ПВА инициирует каскад столкновений. Ключевым отличием дефектообразования в каскадах является формирование вакансионных и междоузельных кластеров, см. пример на рис. 3. Эффективность образования дефектов в каскадах сравнительно невелика благодаря рекомбинации междоузельных атомов и вакансий в каскадной области смещений, и величина $\langle E_d \rangle$ оказывается повышенной. При низких энергиях $E_{РКА}$ ПВА не создает каскадной области смещений, см. пример на рис. 4. Результатом упругого рассеяния ПВА на атомах мишени в этом случае являются подпороговые смещения атомов Fe–Cr–Ni-сплава из узлов кристаллической структуры и создание изолированных вакансий и междоузельных атомов. Из-за пространственного разделения рекомбинация дефектов в этом случае затруднена, и эффективность дефектообразования, отражением которой является относительно низкая энергия пороговых смещений $\langle E_d \rangle$, показанная на рис. 2, в результате повышается.

При увеличении $E_{РКА}$ плавный переход от одного механизма дефектообразования к другому начинается при значениях $E_{РКА} \approx 500$ эВ и происходит в интервале энергий ПВА $E_{РКА}$

$500 \text{ эВ} \leq E_{РКА} \leq 2 \text{ кэВ}$, см. рис. 2. О величине минимальной энергии E_{cc} , которую необходимо передать ПВА, чтобы инициировать каскад смещений в рассматриваемом материале, можно судить по пересечению асимптот $\langle E_d \rangle$ при малых и больших значениях $E_{РКА}$, см. рис. 2. В случае рассматриваемого модельного твердого раствора Fe–Cr–Ni эта энергия составляет $E_{cc} \approx 0.8 \text{ кэВ}$.

Линейная зависимость $\langle E_d \rangle$ от $E_{РКА}$ заслуживает отдельного комментария. NRT стандарт/модель Кинчина–Пиза [14, 24], широко используемые для оценки уровня накопленных повреждений, не предполагают никакой функциональной зависимости пороговой энергии смещения $\langle E_d \rangle$ от $E_{РКА}$. Линейная зависимость $\langle E_d \rangle$ от $E_{РКА}$ на рис. 2 указывает на потерю энергии ПВА за счет подпороговых взаимодействий, доля которых в диссипации энергии ПВА велика, см. также рис. 1, на котором для сравнения приведены значения числа смещенных атомов N_L и числа пар Френкеля N_{FP} , определенных соответственно методами эквивалентных сфер Линдемманна, и ячеек Вигнера–Зейтца. Число N_L учитывает атомы, смещенные из узлов кристаллической структуры на расстояния 20% параметра решетки и более, и даже в этом случае на максимумах N_L превосходит N_{FP} на порядок величины. Если в N_L также учесть атомы с меньшими смещениями, огромная разница между большим числом

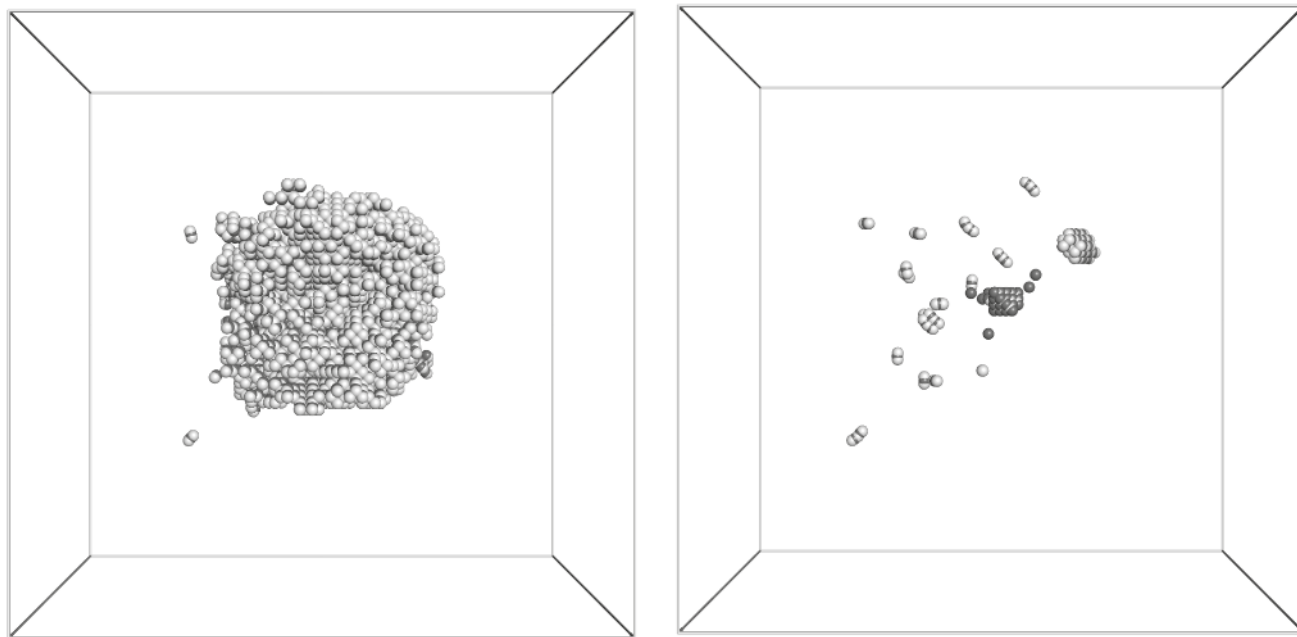


Рис. 3. Каскад столкновений, инициированный атомом Fe с энергией $E_{РКА} = 4 \text{ кэВ}$. Слева показан момент, соответствующий максимальному числу смещенных атомов. Справа приведена окончательная конфигурация точечных дефектов и их кластеров после релаксации каскада столкновений. Черным и белым цветом обозначены соответственно вакансии и смещенные атомы.

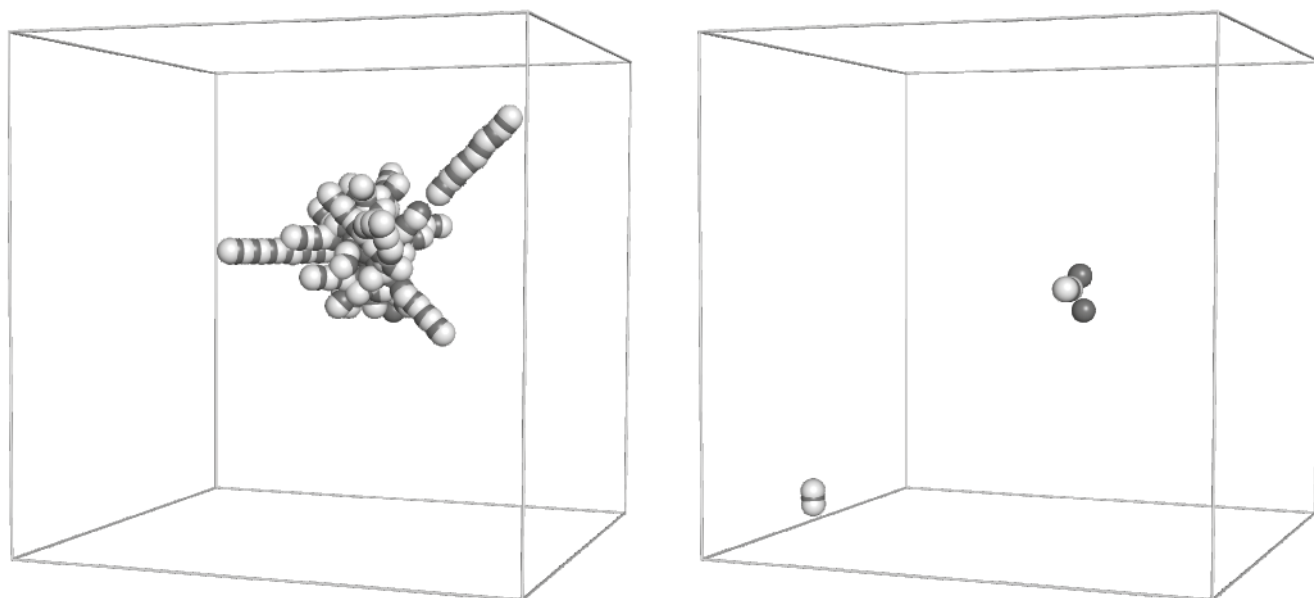


Рис. 4. Упругое рассеяние ПВА Fe с энергией, $E_{\text{РКА}} = 300$ эВ на атомах трехкомпонентного неупорядоченного твердого раствора Fe–Ni–Cr. Слева показано образование цепочек последовательных замещающих столкновений. Справа показано окончательное расположение изолированных вакансий и междоузельных атомов после релаксации каскада столкновений. Черным и белым цветом обозначены соответственно вакансии и смещенные атомы.

смещенных атомов и фактическим числом образовавшихся дефектов будет еще более очевидна.

Средняя пороговая энергия смещения $\langle E_d \rangle$ возрастает с ростом $E_{\text{РКА}}$ (рис. 2). Чтобы “очистить” $\langle E_d \rangle$ от вклада слабых взаимодействий ПВА с окружающими атомами, не приводящих к образованию точечных дефектов, необходимо экстраполировать полученную линейную зависимость $\langle E_d \rangle$ от $E_{\text{РКА}}$ в область $E_{\text{РКА}} \rightarrow 0$, см. рис. 2. Полученное значение $\langle E_d \rangle = 28 \pm 1$ эВ и будет “чистой” пороговой энергией смещения атомов Fe, Cr и Ni в неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr–Ni, усредненной по всем смоделированным кристаллографическим направлениям.

Следует, однако, отметить, что использование параметра $\langle E_d \rangle = 28 \pm 1$ эВ в качестве пороговой энергии смещения при расчете каскадной функции (1) в представлении Кинчина–Пиза неизбежно приведет к существенной переоценке числа пар Френкеля, образованных в неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr–Ni, облучаемом быстрыми частицами в режиме упругих потерь энергии. Отклонение от реальной величины $N_{\text{ФР}}$ в сторону больших значений будет тем значительнее, чем выше энергия ПВА.

Результаты МД-моделирования первичных повреждений в модельном сплаве Fe–Cr–Ni указывают на то, что реальный вклад подпороговых смещений атомов, не приводящих к образованию радиационных дефектов, в диссипацию энергии ПВА оказывается выше, чем это

предсказывает модель Кинчина–Пиза. Чтобы корректно учесть потери энергии ПВА на подпороговые смещения атомов из равновесных положений в узлах кристаллической структуры мишени, выражение (1) для расчета каскадной функции предлагается модифицировать следующим образом:

$$N_{\text{ФР}} = \frac{0.8 E_{\text{РКА}}}{2(\chi E_{\text{РКА}} + E_{\chi})}, \quad (4)$$

где параметры χ и E_{χ} определяются значением энергии ПВА $E_{\text{РКА}}$ и в зависимости от режима первичного дефектообразования принимают значения, приведенные в табл. 2 (см. также рис. 2). Верхняя строчка значений параметров χ и E_{χ} в табл. 2 отвечает режиму образования изолированных вакансий и междоузельных атомов при низких энергиях ПВА $E_{\text{РКА}} \leq E_{\text{cc}}$. Увеличение энергии ПВА $E_{\text{РКА}}$ выше значения E_{cc} ведет к переходу от образования изолированных точечных дефектов к дефектообразованию в каскадах смещений и соответствующей сме-

Таблица 2. Значения параметров χ и E_{χ} модифицированной каскадной функции (4)

$E_{\text{РКА}}$	χ	E_{χ} , эВ
$2E_{\chi} \leq E_{\text{РКА}} \leq E_{\text{cc}}$	0.05	28
$E_{\text{РКА}} \geq E_{\text{cc}}$	0.0127	58

не значений параметров χ и E_χ при вычислении каскадной функции (4).

ВЫВОДЫ

Методами МД смоделировано образование радиационных дефектов в модельном неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr–Ni, химический состав которого совпадает с концентрацией трех основных компонентов в коррозионно-стойких аустенитных сталях типа X18H10. Всего сгенерировано 12 960 событий первичного дефектообразования, инициированных Fe, Cr и Ni ПВА с энергиями $100 \text{ эВ} \leq E_{\text{РКА}} \leq 5 \text{ кэВ}$ и начальными импульсами вдоль пятнадцати различных кристаллографических направлений.

Полученные результаты использованы для расчета средних пороговых энергий смещения $\langle E_d \rangle$ атомов Fe, Cr и Ni в рассматриваемом материале.

1. Проведенные расчеты не выявили отличий пороговых энергий смещения атомов Fe, Cr и Ni в рассматриваемом трехкомпонентном модельном сплаве Fe–Cr–Ni во всем исследованном интервале энергий $E_{\text{РКА}}$.

2. Средняя пороговая энергия смещения атомов Fe, Cr и Ni в рассматриваемом материале составляет $\langle E_d \rangle = 28 \pm 1 \text{ эВ}$.

3. Зависимость E_d от $E_{\text{РКА}}$ распадается на два фрагмента, определяемых доминирующим механизмом дефектообразования. При низких энергиях ПВА $E_{\text{РКА}} \leq E_{\text{cc}}$ преобладает образование изолированных точечных дефектов. При высоких энергиях ПВА $E_{\text{РКА}} \geq E_{\text{cc}}$ дефектообразование происходит в каскадах столкновений. Значение $E_{\text{cc}} \approx 0.8 \text{ кэВ}$ в рассматриваемом материале определили по пересечению асимптот зависимости E_d при низких и высоких $E_{\text{РКА}}$.

4. Применение NRT стандарта / модели Кинчина–Пиза с использованием рассчитанной средней пороговой энергии смещения $\langle E_d \rangle = 28 \pm 1 \text{ эВ}$ ведет к сильной переоценке уровня создаваемых радиационных повреждений в неупорядоченном твердом растворе Fe–Cr–Ni. Отклонение в сторону больших значений будет тем значительнее, чем выше энергия ПВА $E_{\text{РКА}}$.

5. На основании полученных результатов МД-моделирования каскадная функция в модели Кинчина–Пиза модифицирована таким образом, чтобы корректно учесть потери энергии ПВА на подпороговые смещения атомов в исследуемом материале во всем интервале рассматриваемых значений $E_{\text{РКА}}$.

Автор выражает благодарность проф. В.А. Бородину, НИЯУ МИФИ и НИЦ “Курчатовский институт”, за обсуждение существующих мето-

дов определения уровня накопленных повреждений в конструкционных материалах, подвергаемых облучению нейтронами и / или пучками заряженных частиц. Работа выполнена с использованием ресурсов и оборудования высокопроизводительного вычислительного центра НИЯУ МИФИ и центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

Как автор данной работы заявляю, что у меня нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Was G.S., Averback R.S. 6.07—Radiation Damage Using Ion Beams, in Konings R.J.M. Eds. Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier. 2012. V. 6. P. 195–226.
2. Allen T., Busby J., Meyer M., Petti D. Materials challenges for nuclear systems // Materials Today. 2010. V. 13. № 12. P. 14–23.
3. Zinkle S.J., Was G.S. Materials challenges in nuclear energy // Acta Mater. 2013. V. 66. № 3. P. 735–758.
4. Development of Radiation Resistant Reactor Core Structural Materials, IAEA Scientific Forum 2007 Global Challenges and the Development of Atomic Energy: The Next 25 Years. [Электронный ресурс] https://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC51/GC51InfDocuments/English/gc51inf-3-att7_en.pdf (дата обращения: 25.02.2024).
5. Cai W., Li J., Uberuaga B.P., Yip S. 1.18 – Molecular Dynamics, in Konings R.J.M. Eds. Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition). Elsevier. 2020. V. 1. P. 573–594.
6. Nordlund K. Historical review of computer simulation of radiation effects in materials // J. Nucl. Mater. 2019. V. 520. P. 273–295.
7. Nordlund K., Zinkle S.J., Sand A.E., Granberg F., Averback R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S.L., Simeone D. Primary radiation damage: A review of current understanding and models // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 450–479.
8. Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter / in: Bromley D.A. Eds. Treatise on Heavy-Ion Science. 1985. Springer, Boston, MA. P. 93–129.
9. Ziegler J.F., Biersack J., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter 1st ed. Pergamon Press. 1985. 321 p.
10. Ziegler J.F. SRIM-2003 // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2004. V. 219–220. P. 1027–1036.
11. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM—The Stopping Range of Ions in Matter // SRIM Co. 2008. 405 p.
12. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818–1823.

13. Дистрибутив SRIM-2013 [Электронный ресурс] <http://www.srim.org/SRIM/SRIM-2013-Std.e> (дата обращения: 25.02.2024).
14. Norgett L.K., Robinson M.T., Torrens I.M. A proposed method for calculating displacement dose rates // Nucl. Eng. Design. 1975. V. 33. P. 50–54.
15. Voskoboinikov R. Optimal sampling of MD simulations of primary damage formation in collision cascades // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2020. V. 479. P. 18–22.
16. Vladimirov P.V., Borodin V.A. First-principles and classical molecular dynamics study of threshold displacement energy in beryllium // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 393. P. 195–199.
17. Stoller R.E., Tamm A., Béland L.K., Samolyuk G.D., Stocks G.M., Caro A., Slipchenko L.V., Osetsky Yu. N., Aabloo A., Klintonberg M., Wang Y. Impact of Short-Range Forces on Defect Production from High-Energy Collisions // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12:6. P. 2871–2879.
18. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6443–6453.
19. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Clarendon, Oxford. 1987. 408 p.
20. Lindemann F.A. The calculation of molecular vibration frequencies // Zeitschrift für Physik. 1910. V. 16. P. 609–612.
21. Nordlund K., Averbach R.S. Point defect movement and annealing in collision cascades // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 5. P. 2421–2436.
22. Wigner-Seitz defect analysis [Электронный ресурс] https://www.ovito.org/docs/current/reference/pipelines/modifiers/wigner_seitz_analysis.html (дата обращения: 25.02.2024).
23. Voskoboinikov R.E., Osetsky Yu.N., Bacon D.J. Computer simulation of primary damage creation in displacement cascades in copper. I. Defect creation and cluster statistics // J. Nucl. Mater. 2008. V. 377. P. 385–395.
24. Kinchin G.H., Pease R.S. The Displacement of Atoms in Solids by Radiation // Rep. Prog. Phys. 1955. V. 18. P. 1–51.

CALCULATION OF THRESHOLD DISPLACEMENT ENERGIES IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS

R. E. Voskoboinikov^{1, 2, *}

¹National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia

²National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: roman.voskoboynikov@gmail.com

Molecular dynamics (MD) simulations were applied to study primary damage formation in a Fe–Ni–Cr ternary model alloy with chemical composition that coincides with Fe, Ni, and Cr content in AISI type 304 stainless steel. A representative sample of 12 960 radiation damage formation events initiated by Fe, Ni, and Cr primary knock-on atoms (PKA) with PKA energy $100 \text{ eV} \leq E_{\text{PKA}} \leq 5 \text{ keV}$ along fifteen crystallographic directions is employed for evaluation of the average threshold displacement energies. It is established that the average threshold displacement energies of Fe, Ni, and Cr atoms in the considered material are identical and equal to $\langle E_d \rangle = 28 \pm 1 \text{ eV}$. As a function of E_{PKA} , the actual average threshold displacement energy E_d comprises of two linear segments that depend on the governing mechanism of primary damage formation. PKAs with energies $E_{\text{PKA}} \leq E_{\text{cc}}$, where $E_{\text{cc}} \approx 0.8 \text{ keV}$, generate isolated vacancies and interstitial atoms, whereas PKAs with energies $E_{\text{PKA}} \geq E_{\text{cc}}$ produce radiation damage in collision cascades. Using the obtained results of MD simulations, we modified the cascade function in the Kinchin–Pease model in order to take into account the dependence of the actual threshold displacement energy E_d on PKA energy E_{PKA} .

Keywords: molecular dynamics, primary damage formation, AISI type 304 stainless steel, threshold displacement energy, Kinchin–Pease model, NRT standart

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 532.785

МОДЕЛИ И СТРУКТУРЫ В ЭЛЕКТРОФИЗИКЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ С ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫМИ ФРАКТАЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ОБЪЕКТАМИ

© 2024 г. М. П. Алёшин^а, *, Д. Д. Тумаркина^а, Е. С. Опарин^а, Д. Н. Бухаров^а,
О. Я. Бутковский^а, С. М. Аракелян^а

^аВладимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
ул. Горького, 87, Владимир, 600026 Россия

*e-mail: arak@vlsu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 08.06.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Рассмотрена возможность управляемого синтеза нанодендритной структуры высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС). Обсуждаются фундаментальные результаты по электропроводимости в зависимости от топологической структуры для железосодержащих сплавов и соединений в дендритных ВЭС. Акцент сделан на теоретических и экспериментальных исследованиях структурных особенностей на поверхности ВЭС с объектами фрактальной размерности. Определено влияние локализованных кластерных неоднородностей на твердой поверхности на электрофизические параметры образцов с учетом энтропии смешения в поверхностных топологических структурах дендритного типа. Фрактальные структуры дендритов проанализированы как прототипы наноантенн. Показано, что главным принципом формирования функциональных характеристик подобных структур является концепция фазового перехода с параметрами возникающих топологических фрактальных структур (дендритов), которые могут выполнять роль стандартных термодинамических параметров, таких как температура и давление. Они и будут определять фазовые состояния среды, включая возможные тенденции и тренды к сверхпроводимости. При этом технология получения таких поверхностных наноразмерных топологических объектов, основанная на лазерной абляции, является достаточно простой и универсальной с управляемыми характеристиками параметров получаемых (возникающих) структур разной конфигурации.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, нанодендритная структура, нанокристалл, моделирование, фрактальная структура, дендрит

DOI: 10.31857/S0015323024090061, **EDN:** KEWOMU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследование высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) является одним из интенсивно развиваемых направлений современных разделов материаловедения и физики металлов [1].

Во-первых, это связано с возможностью проявления в таких системах необычных функциональных и конструкционных свойств. Во-вторых, этими свойствами можно управлять заданным образом и получать улучшенные характеристики по сравнению со стандартными материалами отдельных компонент. Поэтому это весьма перспективно для различных приложений [2, 3].

Подробное рассмотрение структуры и физических свойств быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu с нанокластерами, где проанализированы электрические свойства в условиях высоких (до 900 К) и низких (от 0 до 50 К) температур с учетом эффектов процесса атомного расслоения и упорядочения в сплавах [3, 4]. При этом рассматриваются различные механизмы изменения электросопротивления с учетом различных типов рассеяния: электрон-электронного, электрон-магнонного, а также наличия спиновых волн и других явлений. Анализ проведен и для магнитосопротивления и термоэдс. Сделан вывод о значительном изменении магнитного со-

стояния исследуемого сплава в области низких температур (< 50 K), сопровождаемом существенной перестройкой зонной структуры материала.

Более того, речь идет о возможности возникновения сверхпроводимости в ВЭС нового типа CuAl_2 с достижением определенных соотношений между энтропией смещения и параметрами локализованных структур [5].

В-третьих, в подобных системах, представляющих собой многокомпонентные твердые растворы с равноценным, по сути, вкладом каждого компонента (все они – “основные”), решающую роль играют топологические особенности. Эти особенности определяют структурные фазовые переходы в стандартах состояний термодинамики и статистической физики при вариациях различных параметров, например, кристаллических решеток твердого тела [1, 6].

В-четвертых, именно фрактальные структуры с профилированными и резкими поверхностными границами типа “наконечников” разной формы определяют новый класс материалов с дендритными наноструктурами [7, 8]. Физика явлений в них связана с локальными полями на таких неоднородностях в рассматриваемых образцах [1–4]. В частности, в электрофизике они могут на порядки величин превосходить значения внешних приложенных к образцам макрокристаллических полей [9]. Этот эффект хорошо известен в оптике, когда возникает гигантское комбинационное рассеяние для молекул, находящихся на шероховатой поверхности [10–14]. Выигрыш здесь для регистрируемого сигнала из-за роли сильных локальных значений поля может достигать до нескольких тысяч. В нашем случае речь идет о таких процессах на кончиках дендритов/фракталов.

Однако для данных стохастических структур элементы их неоднородностей определяются фрактальными размерностями. Принципиальное значение для функциональных характеристик в этом случае имеет соотношение объем/поверхность этих элементов к общему объему/поверхности всей структуры с учетом усреднения для определенного типа неоднородностей [9]. Такой беспорядок в ВЭС, в свою очередь, в термодинамике связан со значением энтропии [6]. В первую очередь, речь идет об энтропии смещения [1]. Управление ее значениями в рамках определенных моделей позволяет говорить о прогнозируемом цифровом материаловедении [4].

Кроме того, для подобных топологических объектов принципиальное значение имеет такой параметр как поверхностное натяжение. Возможность его отрицательной величины опреде-

ляет новые фазовые состояния в таких средах [6]. Отрицательный знак поверхностного натяжения характерен для неустойчивых состояний и возникает в нестационарных условиях [15] при так называемых барических процессах/фрагментации, однако может приводить и к устойчиво сохраняющимся локализованным структурам, особенно в коллоидных системах [16].

Все эти вопросы с разной степенью детализации рассматриваются в настоящей статье в аспекте влияния на электрофизические характеристики микро-наноструктурированных поверхностных систем ВЭС.

В разд. 1 речь идет о связи поверхностных структурных особенностей ВЭС с фрактальными размерностями. Разд. 2 посвящен обсуждению электрофизических характеристик образцов в условиях локализуемых кластерных неоднородностей. В разд. 3 анализируются вопросы зависимости электропроводимости ВЭС от разных параметров дендритных структур и возникающие энтропийные состояния как при проведенных расчетах, так и в эксперименте. В разд. 4 рассмотрена возможность использования фрактальных дендритных структур как прототипов наноантен. В Заключение подведены итоги, опирающиеся на особенности функциональных характеристик возникающих топологических микро-наноструктур дендритного типа.

1. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА С ОБЪЕКТАМИ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

1.1. Используемые подходы для управления функциональными характеристиками образцов с реализацией определенных поверхностных структур

Рассмотрим случаи, когда в приведенных дендритах, например, для высокоэнтропийного литого сплава AlCrFeCoNiCu , могут присутствовать нанообъекты различной формы и размеров [17]: кубоидных (размером $0.3\text{--}1.0$ мкм), пластинчатых (длиной $500\text{--}600$ нм) и сферических “строчечно ориентированных” (размером $10\text{--}30$ нм). На электронограмме наряду со структурными рефлексами при этом наблюдаются яркие сверхструктурные рефлексy, а также диффузное рассеяние в виде тяжелой и сателлитов модуляционной природы вблизи них. Это доказывает наличие в пластинах атомного упорядочения, например, скоплений в виде слоев, параллельных пластинам Видмаштетта. На эти

процессы формирования дендритных структур на поверхности ВЭС оказывают определяющее влияние температура, энтальпия и элементный состав расплава [18]. Поэтому можно говорить о существенном изменении физико-механических свойств таких создаваемых, по сути, новых материалов с резким улучшением их свойств, например, увеличением их прочностных характеристик [3].

В настоящей статье будут рассмотрены электрофизические параметры [19, 20], которые в таких дендритах, из-за топологии и дефектов модифицируются по аналогии с процессами, происходящими при фазовых переходах в среде [6].

Наряду с термодинамическими величинами (температура, давление) управляющими параметрами являются микро- и нанотопологические характеристики, которые определяют структурные фазовые переходы [9]. В связи с этим возникает задача оценки влияния этих топологических факторов на результирующие функциональные характеристики подобных объектов. Такое исследование удобно проводить с использованием аппарата математического моделирования. Так, в качестве модели формирования дендрита литого сплава мы использовали модель диффузионно-ограниченной агрегации (DLA), которая позволяет учитывать температурные изменения через вероятность прилипания/агрегации частиц/кластеров из интервала значение (0;1], определяемую на основе поверхностного натяжения расплава [21]. Этот анализ мы проведем в следующем п. 1.2.

Фундаментальные результаты для железосодержащих сплавов и соединений в дендритных ВЭС получены в серии работ [22–26], где исследованы сдвиговые и диффузионные структурные фазовые переходы в таких системах при деформационном воздействии на атомном уровне. Эти деформационно-индуцированные фазовые переходы определяются атомной диффузией за счет деформации нанокристаллических материалов в наноразмерных областях. В этом аспекте может быть проведена аналогия с лазерно-индуцированными фазовыми переходами в различных поверхностных твердотельных структурах и тонкопленочных многослойных системах с регулируемой в процессе лазерного воздействия возникающей топологической структурой. Такая топологическая структура определяет управление функциональными характеристиками подобных систем. И это происходит не обязательно в экстремальных внешних условиях. Например, относительно простые методы используются для синтеза топологических структур в двухэтапных лазерных технологиях [9]: во-первых, при лазерной абляции материала, поме-

щенного в жидкость с получением коллоида, а во-вторых, с высаживанием из него на твердую поверхность определенных атомов/кластеров с требуемой комбинацией и поверхностной топологией в зависимости от выбранных лазерных режимов воздействия и сканирования лазерного пучка по поверхности образца. При этом в локализованных областях такого воздействия могут возникать экстремальные термодинамические условия (в частности, с образованием микро-наноалмазов из графитовой мишени) с последующим сохранением возникающих микро- и нанообъектов [27].

Если говорить об электрофизике таких деформационно-индуцированных фазовых превращений, то в последнее время опубликован ряд работ по достижению высокотемпературной сверхпроводимости чуть ли не в нормальных условиях (см., напр., [28]). Однако появляются опровержения (см., напр., [29]), и здесь существует еще огромное поле для исследований и дискуссии даже в рамках выявления тенденций и трендов при общепринятых квантово-фазовых представлениях и рассмотрения влияния возникающих неустойчивостей и стохастичности методами нелинейной динамики [6, 30].

В рамках энтропийного подхода (см., напр., [31, 32]) исследуемые образцы высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu были получены плавлением в очищенном аргоне с последующим продолжительным отжигом образца в вакуумной установке и закалкой методом, аналогичным описанному в [17, 33]. Структура поверхностного слоя полученных образцов проанализирована до и после двухэтапного лазерного отжига с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ Quanta 2000 3D и зондовой нанолaborатории Integra-Aura. Так, образец ВЭС AlCrFeCoNiCu до отжига обладал однородной мелкозернистой структурой с размерами зерен, не превышающими 3 мкм (рис. 1а). После первого этапа отжига при температуре 200°C на поверхности формировалась островковая структура с размерами неоднородностей порядка 100 нм (рис. 1б). По прошествии второго этапа отжига при температуре 400°C происходило объединение островков, и рельеф сплава менялся от островкового к лабиринтному (рис. 1в). Дальнейшее применение метода спиннинга позволило сформировать дендритные структуры на поверхности (рис. 1г) с характерными размерами 150–300 нм. Микрорентгеноспектральный анализ показал насыщение полученных образцов химическими элементами Al, Ni и Fe, причем дендритные образования (не очень явно) были обогащены атомами Cr. Кроме этого, атомы Co были равномерно распределены по поверхно-

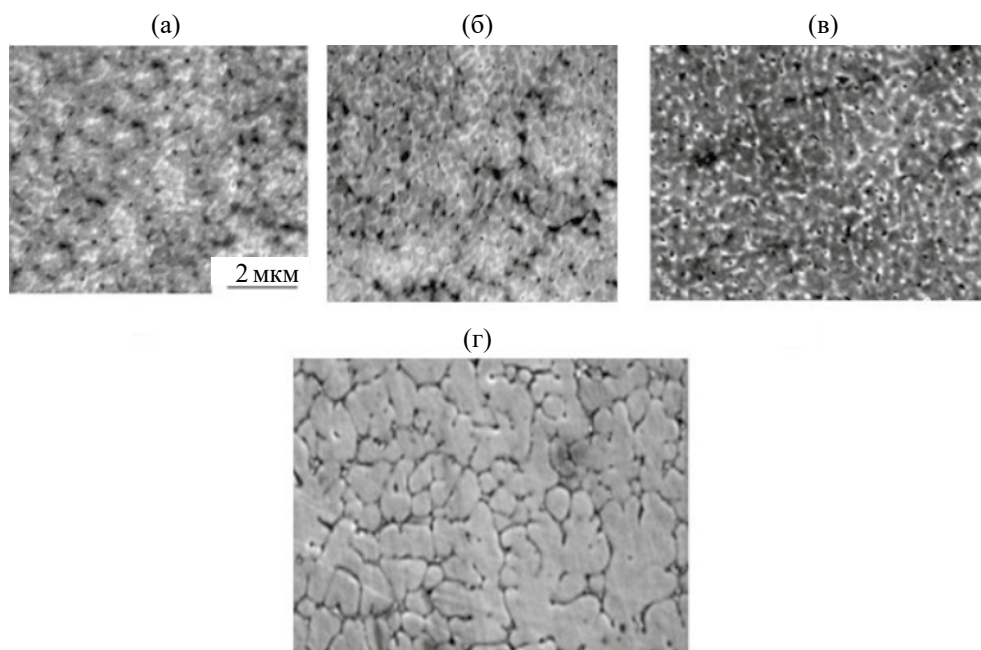


Рис. 1. Изображение структуры высокоэнтروпийного сплава AlCrFeCoNiCu: а — до обработки (светлые частицы — Al, темные — Cu); б — после отжига 200°C; в — после отжига 400°C. Структура, полученная методом спиннинга, показана на фрагменте (г).

сти, а элементом с наибольшей концентрацией в сплаве являлся Al.

1.2. Фрактальные поверхностные структуры в моделях ВЭС

По изображениям полученных образцов проведена оценка фрактальной размерности на основе метода boxcounting [34]. Указанный метод позволил соотнести параметры изображения экспериментальных образцов со стандартными фракталами, которые можно рассматривать как модельные объекты для описания особенностей возникшей в эксперименте структуры. Так, фрактальная размерность поверхности сплава после отжига составляла 1.8, после второго отжига — приближалась к 1.95, а итоговая дендритная структура имела размерность 2.02, т.е. происходит структурный переход. Последнее значение связано с наличием определенных 3D-фрагментов. Погрешность определения была не хуже сотых долей. Таким образом, возникшие дендриты имеют явно не целую размерность, т.е. являются фрактальными объектами.

Для описания полученных структур мы использовали модель диффузионно-ограниченной агрегации [35] (DLA), описывающую кристаллизацию расплава после завершения отжига. Алгоритм генерации дендритов на основе фрактального приближения DLA, реализованного в среде MATLAB, позволил смоделировать рельеф поверхности ВЭС AlCrFeCoNiCu. Моделирование

производили в относительных единицах на расчетной области 100×100 отн. ед. с наложенной равномерной сеткой из 104 ячеек. Применение MATLAB было обусловлено использованием встроенных в эту среду генераторов случайных чисел для удобства работы с графикой. При этом структуры формируются из реализации процесса случайных блужданий модельных частиц с единичными смещениями с последующей агрегацией к заранее расположенным в расчетной области структурам (рис. 2а) [36]. Речь идет о кластерно-дефектных процессах.

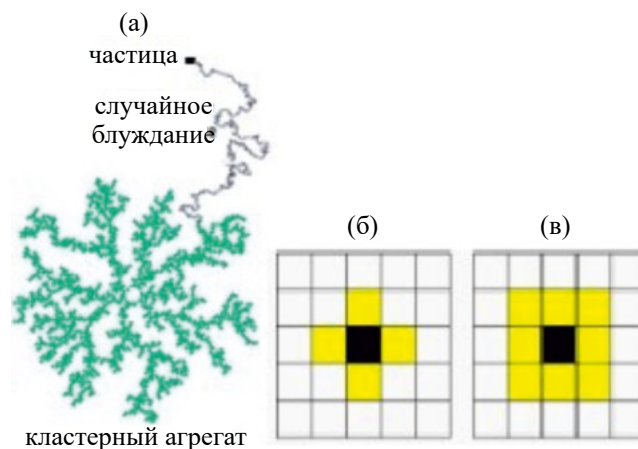


Рис. 2. Схема модели: а — формирование агрегата; б — окрестность Неймана; в — окрестность Мура.

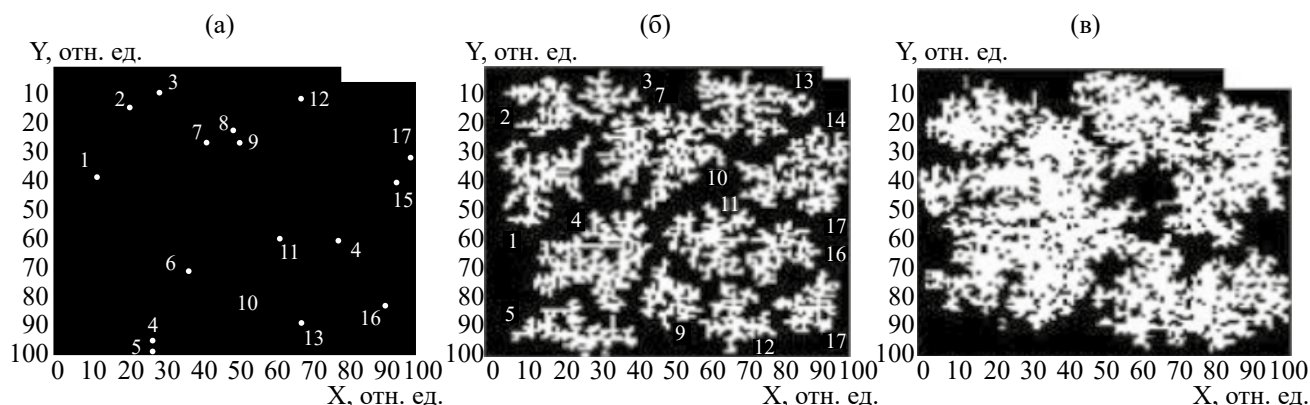


Рис. 3. DLA-модель дендритных структур: начальное распределение из 17 затравочных частиц (а), островковая структура при $s=0.9$ (б); лабиринтная структура при $s=0.5$ (в).

Агрегация происходит в соответствии с вероятностью прилипания/ассоциации, которая является величиной, пропорциональной относительному коэффициенту поверхностного натяжения расплава. Вероятность можно оценить как $s=A \cdot k+B$, где A и B – регулирующие коэффициенты, k – кривизна фронта кристаллизации, в дискретном виде определяемая окрестностью клеточного автомата [37].

Использование окрестности Неймана (рис. 2б) при $k=9$ позволяет получать образцы с неоднородной структурой, а при выборе окрестности Мура (рис. 2в) при $k=9/5$ возникают хорошо структурно заполненные однородные образцы.

Кроме этого, значение вероятности s оказывает определяющее влияние на вид моделируемых структур. Варьирование вероятности прилипания в интервале от 0.01 до 1 позволило сгенерировать дендриты с различной структурой. В случае ее больших значений (0.8–1) формируются неоднородные сильно разветвленные структуры со слабым заполнением – образуется система изолированных островков с несвязной топологией. Когда вероятность прилипания s

мала, моделируется система со связной топологией, состоящая из соединившихся друг с другом однородных структур с хорошей степенью заполнения (см. ниже).

Таким образом, вероятность прилипания в неявном виде позволяет учесть тепловые факторы моделируемой системы, такие как температура, которые оказывают влияние на величину поверхностного натяжения.

Введение в модель концентрации элементов позволяет моделировать структуры с учетом элементного состава. Кроме этого, варьирование вероятностью прилипания позволяет производить предварительные оценки температуры в системе, а значит, позволяет оценивать получаемые структуры при заданной температуре отжига в зависимости от эффективности агрегации объектов.

Так, на рис. 3 приведены модели DLA для окрестности Неймана: во-первых, начальное случайное равномерное распределение 17 затравочных частиц, которое можно считать стартовой структурой с центрами роста (рис. 3а); во-вторых, возникшая дендритная структура островкового характера при $s=0.9$ (рис. 3б), в-третьих, – дендритная лабиринтная модель в случае $s=0.5$ (рис. 3в). В качестве критерия отнесения структур к тому или иному классу конфигурации использована величина фрактальной размерности: для рис. 3б она составила 1.89, для рис. 3в – 1.99. Полученные модельные значения достаточно близки к размерностям по изображениям РЭМ экспериментальных образцов, что показывает удовлетворительную степень совпадения с погрешностью модели не более 10% и свидетельствует об адекватности предложенного подхода на основе DLA.

В рамках указанного приближения было произведено моделирование структуры дендритов ВЭС для сплава AlCrFeCoNiCu с разным элементным составом. На рис. 4 приведено каче-



Рис. 4. DLA-модель: цветом выделены разные частицы компонент сплава (цвет определяет состав – см. рис. 5).

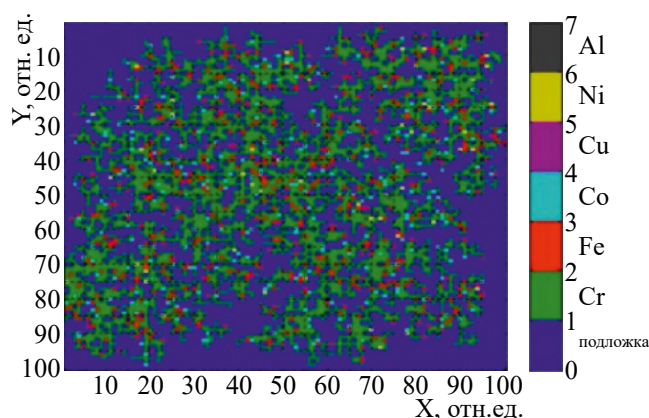


Рис. 5. DLA-модель дендритных структур с учетом состава образующих их элементов (показаны справа столбиком).

ственное изображение расположения дендритов для областей с отсутствием Cu в случае вероятности прилипания $s = 0.5$. Такая ее величина соответствует средним значениям температуры для процесса формирования дендритов по механизму прилипания/агрегации.

Проведенное моделирование показывает качественное совпадение полученных результатов с литературными данными по типам возникающих дендритных структур.

На рис. 5 приведена модель дендритной структуры с учетом ее элементного состава, полученного с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Цветом отмечены элементы, содержащиеся в полученных дендритных структурах ВЭС.

Предложенные модели также позволяют произвести оценку размеров сформированных дендритов. Переходя к абсолютным размерам с учетом длины стороны ячейки расчетной области 10 нм, получаем значения радиусов окружностей минимального покрытия для островковых дендритных структур порядка 100–400 нм. Эти величины при выбранном размере расчетной ячейки не противоречат данным, наблюдаемым в экспериментах.

2. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ КЛАСТЕРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Локальное электростатическое поле E_i в плотном ансамбле наночастиц/нанокластеров на поверхности различных материалов, например, полупроводника может сильно превосходить по величине внешнее приложенное поле E_e . Это явление может происходить благодаря наличию

в такой структуре большого числа неоднородностей и коллективных эффектов фрагментации. Все это приводит к появлению локализации электрического поля на резких границах острий неоднородностей. На этом и основан, например, в оптике аналогичный эффект резкого усиления интенсивности комбинационного рассеяния света молекулами на неоднородной поверхности — эффект ГКР — Гигантского комбинационного рассеяния (Surface Enhanced Raman-Scattering — SERS) для поверхностно шероховатых сред. Физика данного явления для металлических структур связана с возникновением локализованных поверхностных плазмонных резонансов для определенных длин волн в зависимости от материала поверхности (см., напр., [9]). Однако принципиальное значение имеют геометрические факторы — размер таких локальных выступов с их граничными условиями, а также плотность расположения этих объектов. Но в макроэлектrofизике все сложнее из-за происходящего усреднения параметров вдоль линии тока, в частности, при статистическом разбросе высот шероховатостей и конечного размера кончика измеряющего микроконтакта/иглы. Однако в случае, если дендритные структуры окружены диэлектрическими окислами (явление окислительной деструкции), такой выигрыш в электрофизике можно обнаружить из-за эффектов туннелирования.

2.1. Моделирование коэффициента усиления поля с учетом локальных эффектов

Рассмотрим ансамбль нанокластеров на поверхности полупроводника. Будем моделировать его в виде цилиндрических нановыступов, допускающих аналитическое решение, со статической диэлектрической проницаемостью ϵ_s , высотой $2b$ и диаметром $2a$. Выберем размеры дендритов $\langle a \rangle = 2.7$ мкм $\langle b \rangle = 1.2$ мкм).

Если выполняется условие на данные ключевые параметры $b \ll a$, то оно является неблагоприятным в аспекте усиления локального поля, поскольку такая структура является практически плоской.

В рамках данной модели считается, что выступы случайным образом распределены по поверхности с плотностью n [см⁻²], и они находятся под воздействием внешнего латерального электростатического поля E_e , приложенного к микроконтактам на поверхности образца.

Физически понятно, что коэффициент усиления поля G на изолированном наконечнике неоднородности можно качественно оценить, как $G \sim b/a$ [39]. Однако локальное поле внутри выделенного нановыступа формируется как сумма нарушающего цилиндрическую симметрию поля нанокластера E_L (назовем влияние такого де-

фекта асимметрии эффектом деполяризации) и поля E_β , действующего на выделенный нановыступ со стороны окружающих его объектов:

$$E_i = E_e - E_L + E_\beta, \quad (1)$$

где $E_L = 4\pi Ld/v$, L – фактор деполяризации формы цилиндрического нанокластера, d – его дипольный момент, $v = 2\pi a^2 b$ – его объем, $E_\beta = 4\pi d/v\beta$, β – фактор действующего поля [40]. В этом приближении мы не учитываем различие параметров среды в масштабном аспекте – для монолитного образца и микро- или наноструктурированного, – поскольку интересуемся ходом зависимостей при выбранных фиксируемых значениях используемых параметров.

Принимая во внимание, что

$$\frac{d}{v} = \frac{(\epsilon_s - 1)E_i}{4\pi}, \quad (2)$$

получим усиление локального поля внутри нанокластера [39, 41]:

$$E_i = \frac{E_\phi}{1 - (\epsilon_s - 1)(\beta - L)} = GE_e, \quad (3)$$

где $G = 1/[1 - (\epsilon_s - 1)(\beta - L)]$ – коэффициент усиления поля внутри нановыступа (при условии $\beta > L$).

Для оценки β рассчитаем поле, создаваемое внутри выделенного цилиндрического нановыступа (с радиусом-вектором r) окружающими его диполями. Дипольный момент d с радиусом-вектором r создает в центре основания выделенного цилиндра поле $E_d = d/r^3$. Суммируя по всем диполям, кроме выделенного, имеем для суммарного поля диполей в центре выделенного квазиплоского нанокластера:

$$E_d = (n - 1) \int_0^{2\pi} d\phi \int r(d/r^3) dr = d2\pi n/a. \quad (4)$$

Из равенства $4\pi\beta d/V = E_d$ находим оценку фактора действующего электростатического поля $\beta = \pi nab$.

Определение фактора деполяризации цилиндра в случае электростатического поля производится численно [40]. Показано, что фактор деполяризации цилиндра практически совпадает с фактором деполяризации эллипсоида с таким же аспектным отношением для его осей b/a .

Так для эллипсоида при условии $a \gg b$ деполяризацию можно представить как

$$L = \left(\frac{b}{2a}\right) \arctg\left(\frac{a}{b}\right) < \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{\pi}{4}\right), \quad (5)$$

а фактор действующего поля, используя соотношение $n = 1/\pi a^2$, имеет вид:

$$\beta = \pi nab = \frac{b}{a} > \left(\frac{b}{a}\right). \quad (6)$$

Сравнивая полученные выражения (5) и (6) для L и β , можно заключить, что в рассматриваемом электростатическом случае возможна ситуация, когда $\beta > L$. При наличии широкого разброса аспектного отношения нанокластеров в их ансамбле возможно наличие подансамбля с $\beta \sim L$. Тогда из (3) следует, что в рассматриваемом случае при $\epsilon_s \gg 1$, возможно в принципе усиление на порядки ($G \gg 1$) электростатического поля E_i внутри нанокластера по сравнению с внешним полем E_e , поскольку знаменатель в соотношении (3) может стать близким к нулю при $\beta \geq L$ возникает условие в знаменателе для выражения G , когда имеем $(\epsilon_s - 1)(\beta - L) \ll 1$.

Однако важна также сама величина плотности распределения объектов n и форма конечника неоднородности [44]. В частности, при большом n может происходить экранирование поля со стороны соседних нанокластеров с разными параметрами.

Проведем оценку коэффициента усиления G в указанном выше приближении в зависимости от плотности нанокластеров на поверхности образца n . Определим зависимость радиуса нановыступа от плотности нанокластеров как $a(n) = 1/\sqrt{\pi n}$. Тогда с учетом соотношений (3) и (5) зависимость коэффициента усиления от плотности нанокластеров будет иметь вид:

$$G(n) = \frac{1}{1 - \left((\epsilon_s - 1) \left(\frac{b}{a(n)} - \frac{b}{a(n)} \arctg\left(\frac{a(n)}{b}\right) \right) \right)}. \quad (7)$$

Тогда, например, для полупроводника PbTe при $\epsilon_s \sim 400$ и $T = 295$ К, принимая $b = 100$ нм, в приближении цилиндрических нановыступов расчетное усиление поля не превосходит значения 1.56, т. е. 50% от среднего значения для продольного направления (рис. 6а) и значение 1.179, или 17% от среднего значения, для поперечного направления (рис. 6б). Погрешность моделирования оценивается величиной $\sim 3.8\%$ для продольного направления и $\sim 1.6\%$ – для поперечного. Такие величины погрешностей свидетельствуют об удовлетворительной адекватности предложенной модели.

Таким образом, в рамках используемой модели мы видим, что коэффициент усиления G для полупроводникового материала (в нашем случае PbTe) значительно уступает его ожидаемым значениям, например, даже для благородных металлов ($G \sim 1000$ [11, 13]). Кроме того, выбор выступов в виде цилиндров обоснован только возможностью проведения аналитических рас-

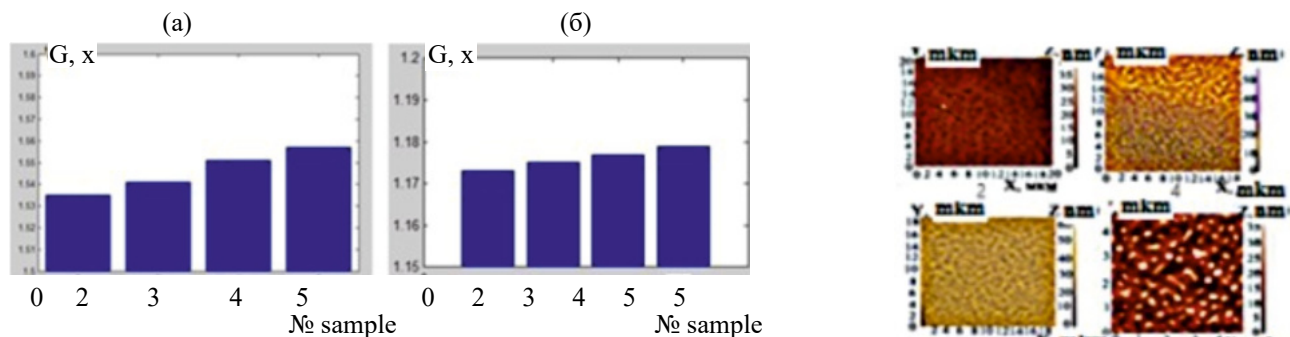


Рис. 6. Расчетное значение коэффициента усиления локальной напряженности поля по модели системы цилиндрических нановыступов для различных экспериментальных образцов (пронумерованы 2–5) с разной поверхностной топологией (показано справа): (а) продольное направление вдоль поверхности образца; (б) поперечное направление.

четов для демонстрации и наглядности роли управляющих параметров задачи, но нам сейчас важны, в основном, методологические подходы для проведения расчетов. Для SERS- активации полупроводниковых материалов реализуются сложные механизмы усиления, определяемые различными дефектами и вакансиями в них, а также составом исследуемых молекул. Это требует модификации параметров, в частности, в соотношении (7), с существенным уменьшением его знаменателя, что вполне реализуемо (см. следующий п. 2.2. и разд. 3). Более того, в рамках используемого нами алгоритма расчетов оказывается возможным промоделировать процесс объединения электронов в куперовские пары [42], определяющие состояние фазы для явления сверхпроводимости.

Но с другой стороны, наши оценки говорят о возможных условиях использования подходов макроскопической электродинамики монолитных образцов для подобных рассматриваемых нами наноструктурированных объектов. Это важно на практике при анализе определенных задач наноэлектроники и нанофотоники с металлосодержащими компонентами в аспекте определения возникающих тенденций и трендов [43]. Необходимо также учесть принципиальные квантовые эффекты с разными механизмами электропроводности в неоднородной среде с моделями квантовых ям и барьеров: процессов туннелирования, термоактивации и скачков.

2.2. Оптимизация параметров поверхностных фрактальных структур, нанесенных на твердую поверхность, для увеличения значений локальных полей

Обсудим механизмы усиления электропроводности неоднородных образцов, связанных с электронными уровнями захвата на резких границах топологических объектов [38].

Как отмечено выше, для определения значения локального поля можно воспользоваться со-

отношением (3) с коэффициентом усиления поля G при наличии шероховатости поверхности. Существенного увеличения его значения можно добиться, основываясь на приведенном в п. 2.1 выражении (3). Оптимизация в этом аспекте может идти по двум направлениям.

Во-первых, необходимо подбирать форму нановыступов с резкими границами и соответствующими наконечниками, например, треугольной формы разной обостренности [44], а также добиваться большого отношения в размерах высоты нановыступов b к их основанию a , т. е. должно быть $b \gg a$. Кроме того, стохастическое распределение плотности выступов по поверхности (n) не должно быть большим для обеспечения изолированных локализованных состояний [43]. Но в п. 2.1 мы выполняли моделирование в другом приближении, чтобы задача имела простое аналитическое решение с выявлением требуемых тенденций к повышению эффективности электрофизических процессов.

Во-вторых, подбор параметров образца, включая его элементный состав, должен обеспечивать, по возможности, соотношение $(E_s - 1)(\beta - L) \sim 1$.

Оба эти фактора не вызывают больших затруднений и могут управляться в требуемом направлении в соответствующем подборе условий при лазерной абляции мишени в жидкости [9, 27]. При этом дополнительного увеличения значения G можно добиться подбором соответствующей неоднородной формы лазерного пятна с резкими границами непосредственно на мишени (например, М-типа) и/или его аспектной характеристики [19, 20].

Уместно провести аналогию с исключительно высокой чувствительностью методов ГКР/SERS, о которой говорили выше, с учетом названных факторов шероховатостей на твердой поверхности. Более того, ГКР на поверхностных структурах — это фундаментальное и универсальное явление для элементного анализа (на его основе),

при помощи которого возможно обнаруживать исследуемые вещества вплоть до уровня одной молекулы и обеспечивать получение прямой молекулярно-специфической информации для разных целей [10, 45–46]. Данный подход известен давно, но он не только не потерял свою актуальность, но и является уникальным в высокоточных и высокочувствительных методах получения информации об элементном составе различных веществ при использовании управляемых по специфическим параметрам синтезированных наноструктурированных систем.

Действительно, высокая чувствительность и селективность ГКР/SERS является конкурентной по отношению к различным традиционным (химическим) методам. Разработка надежной процедуры изготовления подобных нанокластерных систем на подложке, с высокой повторяемостью параметров крайне необходима для применимости методов ГКР/SERS в различных задачах, как в научных исследованиях, так и в прикладных. Особое значение здесь имеет возможность высокочувствительного контроля определенных рекордно малых концентраций органических веществ/красителей, нанесенных на синтезированную наноструктурированную поверхность. Методы ГКР/SERS практически не имеют конкурентов в аспекте чувствительности и точности, а также оперативности измерений.

При разработке и создании ГКР/SERS – активных подложек (темплатов) большое внимание традиционно уделяется монометаллическим наночастицам. Однако именно биметаллические частицы благородных металлов имеют ряд принципиальных преимуществ [13]. Роль (действие) последнего фактора мы продемонстрировали в эксперименте, например, в [19, 20].

Для дендритных наноструктур исследование локальных полей проведено в работе [44] именно для SERS в определенных локальных областях (“горячих точках”) на подложках. Были получены модельные зависимости коэффициента усиления поля в условиях оптимизации соответствующих структурных параметров нанообъектов, полученных в лазерном эксперименте. Аналогичные эффекты были промоделированы для твердого диэлектрика при переменном электрическом напряжении [46].

Однако, как правило, ГКР-активные металлические наноструктуры деградируют со временем, поскольку поверхность металла не защищена, вследствие чего может происходить окисление металла, а также агломерация наночастиц. Именно ГКР/SERS также позволяет идентифицировать процессы деградации. В связи с этим на протяжении последних лет проводятся активные разработки гибридных материалов, в

которых наночастицы стабилизированы самой матрицей – это может быть оксид кремния, полистирол, углерод или другие диэлектрические либо полупроводниковые материалы [14]. Таким образом, создание и исследование подобных структур характеризуется высокой сложностью их синтеза. Методы создания гибридных материалов, содержащих моно- и/или биметаллические наночастицы в матрице, как правило, многостадийны: сначала производится синтез всех составных компонент по отдельности, а на последующих этапах процедуры синтеза происходит их взаимное внедрение или объединение. Получаемые гибридные наноструктуры, как правило, сильно неоднородны по элементному составу и морфологии, а также достаточно нестабильны и разрушаются со временем.

Решение научной проблемы получения необходимых по составу и морфологии наноструктур на твердой подложке с требуемой стабильностью было продемонстрировано нами в экспериментах [9, 19, 20]. Это привело к разработке управляемых методов осаждения наноструктурированных пленок разного состава и морфологии на твердую поверхность: с использованием гибридных наночастиц с дальнейшей диагностикой (например, ГКР(SERS) сверхмалых концентраций ряда красителей, нанесенных на твердую наноструктурированную поверхность). Это позволяет говорить о новых подходах к обнаружению органических соединений в водных растворах, нанесенных на подложку с синтезированными заданными топологическими особенностями наноматериалов. Такие материалы могут быть использованы для создания высокочувствительных наносенсорных устройств разного предназначения, не имеющих мировых аналогов, включая наноантенны. В частности, оказывается возможным обнаружение рекордно низких концентраций органических загрязнителей (до 10^{-9} моль/л) – на уровне отдельных молекул [47–50].

Подобный эффект в рассматриваемом нами случае дендритных структур (см. разд. 3) может быть ассоциирован с наноантенной в представлении квантовой точки [51].

3. ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ДЕНДРИТНОГО ТИПА

3.1. Метод фазового поля

Для высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu при моделировании профиля дендритной структуры мы использовали метод фазового поля, что позволяет моделировать фронт процесса кристаллизации, вследствие которого формировался дендритный рельеф [52].

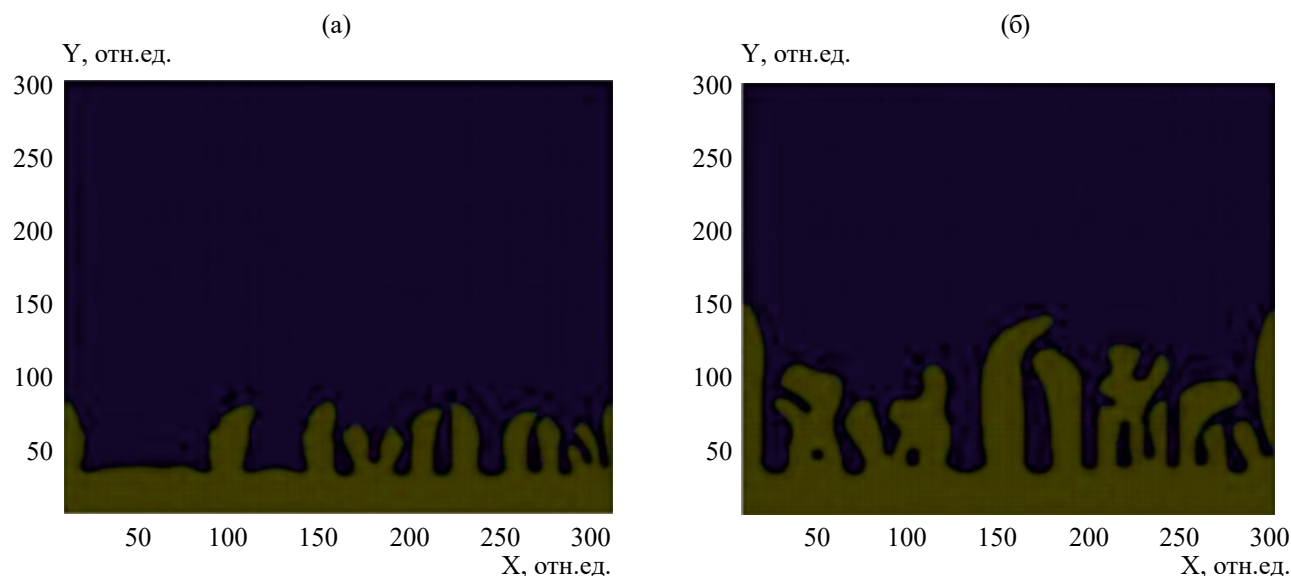


Рис. 7. Дендритный профиль после 1000 (а) и 2000 (б) временных шагов.

Модель формировали из безразмерных уравнений в переменных фазового поля и температуры для изотропной среды с учетом скрытой теплоты (K) в относительных единицах, которые решали с использованием простой и явной схемы на 4-точечном шаблоне [53].

По предложенной модели были получены профили дендритов для изотропного роста со значением $K = 0.9$ после 1000 и 2000 временных шагов (рис. 7). Данные результаты на качественном уровне соответствуют наблюдаемым экспериментально структурам.

После 2000 шагов дендритная структура захватывает более чем $1/3$ расчетной области. При этом пик ее затвердения остается неизменным по отношению к дендритным образованиям, но некоторые из них, в свою очередь, продолжают расти.

Основу процесса формирования модели дендритного профиля составлял показатель скрытого тепла K . При увеличении K , с одной стороны, прослеживается реакция замедления роста

дендритов в высоту, с другой стороны, начинает зарождаться дендритное ветвление (рис. 8).

Данный процесс может быть обоснован тем, что скрытый нагрев опережает процесс оттока тепла, и в последующем замедляет рост дендритов на поверхности ВЭС. Из этого можно сделать вывод, что показатели роста и структуры дендритных кристаллов зависят от температурных изменений и могут управляться выбором соответствующих режимов.

В связи с этим вышеуказанная модель адекватно отражает структуру экспериментальных образцов и может быть применима в первом приближении для описания особенностей структуры данного исследуемого ВЭС.

3.2. Эксперименты с дендритными структурами при 2-импульсной лазерной абляции

Нами были изучены более 20 образцов при разных параметрах лазерного излучения: энергия $E = 8\text{--}12$ Дж; длительность лазерного импульса $\tau = 6\text{--}12$ мс; диаметр лазерного пучка $D = 0.4\text{--}2$ мм [54, 55]. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Quanta 2000 3D) исследован фазовый состав в различных точках области воздействия лазерного пучка (рис. 9). Был проведен энергодисперсионный анализ (ЭДС) (электронный микроскоп PHENOM proX с интегрированной системой ЭДС) и получено процентное содержание химических элементов в различных точках поверхности. Характерная пространственная форма дендрита представляет собой четырехлепестковую структуру с кончиком в ее центре. Если говорить о локальных полях, то именно геометрия этого кончика опре-

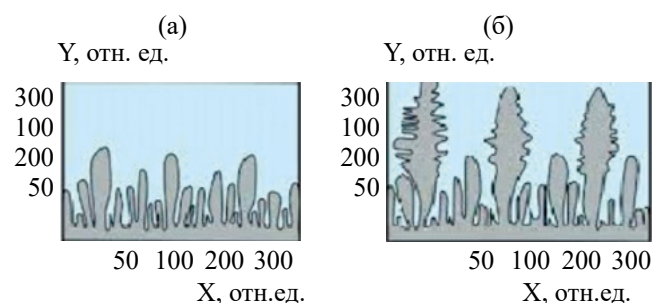


Рис. 8. Рост дендритного профиля при $K = 0.9$ (а) и $K = 1.5$ (б).

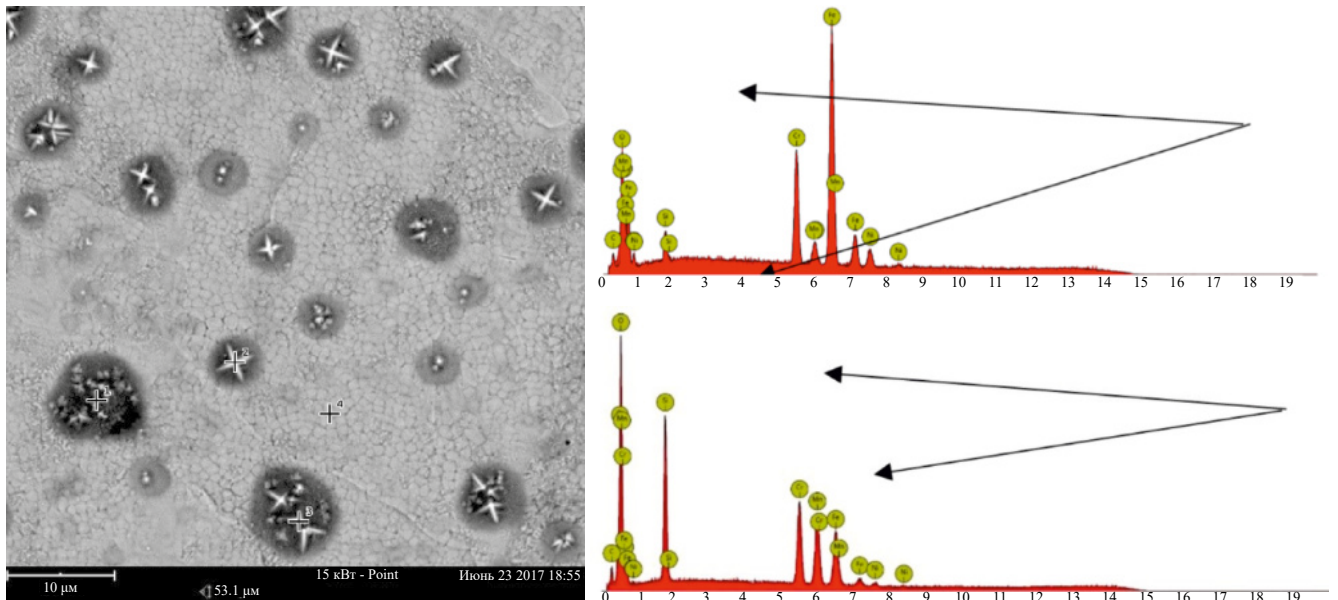


Рис. 9. Характерные результаты фазового анализа, полученные на основе данных, привлеченных с помощью растровой электронной микроскопии. Слева — рентгеновский снимок ансамбля дендритов, справа — характерные спектры: вверху — спектр области вне дендритов (похожий спектр и от необлученной поверхности) нержавеющей стали; внизу — спектр в области одиночных дендритов и их скоплений.



Рис. 10. Дендриты на поверхности образцов стали — показан один из снимков РЭМ: слева — одиночный дендрит, справа — ансамбль дендритов.

деляет возникающее усиление. Структуры с такой геометрией могут найти применение в виде наномантенны. Этот эффект мы кратко обсудим в разд. 4.

Исследование фазового состава образца показало значительное его изменение. Для нержавеющей стали энергодисперсионный анализ показал (рис. 9): в необработанных областях

(точка 1) преобладает железо (~70%), как и в точках между дендритами (точка 4). В областях одиночных дендритов (точки 2, 3) или их скоплений (на рис. 10 — одно из полученных изображений) процентное содержание других компонент по отношению к железу имели тенденцию к выравниванию (табл. 1).

Оказалось, что локальная поверхностная энтропия S_i в соответствии с энтропийной процедурой, применяемой для сплавов [57], приводит к поверхностной интегрированной энтропии смешения $S_{см}$ с увеличением ее значения в среднем от 7 до 13 Дж/(моль·К). Таким образом, проявляются достаточно большие различия значений энтропии смешения на поверхности, что и представлено на рис. 11 (вариации энтропии вдоль поверхности).

Кроме того, образование дендритов происходит в довольно узком диапазоне параметров лазерного излучения, что наглядно видно из графика (рис. 12) в координатах зависимости энтропии смешения ($S_{см}$) от плотности энергии лазерного излучения $W = E/(\pi D^2/4\tau)$, где D — диаметр лазерного пучка, τ — длительность лазерного импульса, E — энергия в импульсе.

3.3. Термодинамические соотношения для энтропии

В аспекте стандартной термодинамической концепции [6, 57] при образовании дендритов на поверхности образца следует обозначить несколько их этапов формирования с учетом разных зон на поверхности образца.

Таблица 1. Средние значения концентраций разных элементов, усредненных по 20 различным исследуемым образцам, в разных областях/точках (1–4) для каждого образца из нержавеющей стали AISI204

№ точки	Химический элемент, %						
	Fe	Cr	O	Ni	Mn	C	Σ
1	63.2	16.7	8.6	7.8	2.2	1.5	100
2	19.0	24.8	32.6	1.3	20.6	1.7	100
3	41.1	18.1	26.2	4.7	8.8	1.1	100
4	69.4	18.0	0	9.7	1.7	1.2	100

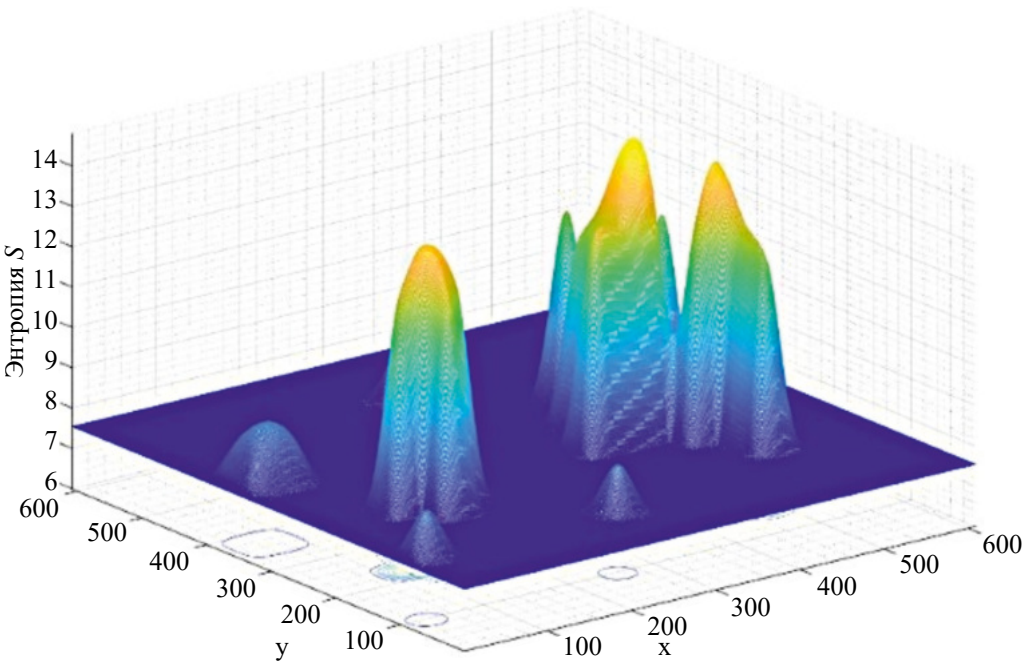


Рис. 11. Энтропия смешения $S_{см}$ в зависимости от координат точек на поверхности образца.

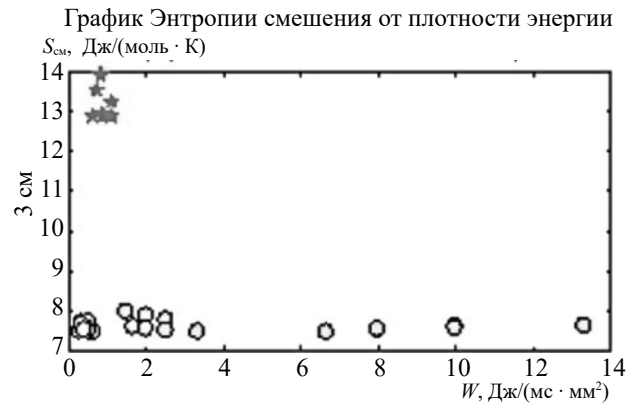


Рис. 12. Зависимость энтропии $S_{см}$ смешения от плотности лазерной энергии W , где круги обозначают отсутствие дендритов на поверхности образца, а звездочки — их наличие.

В начале лазерного воздействия присутствуют изменения температуры T и объема V , но можно считать, что обмена энергией с окружающей

средой нет — вся энергия идет на совершение работы по образованию дендритной структуры и/или на химические превращения.

Таким образом, это можно считать приблизительно адиабатическим процессом при постоянной энтропии S — изоэнтропийный процесс по аналогии с идеальным газом.

Однако изменение объема — его увеличение, приводит к увеличению числа состояний в системе для объектов при их фиксированном числе N , и это должно приводить к увеличению S по ее физическому смыслу. Но при этом одновременно происходит уменьшение температуры, что может компенсировать увеличение S , поскольку “замораживаются” степени свободы — число возможных состояний.

В стационарном конечном состоянии дендритной структуры можно говорить об изобарическом обратимом процессе в системе с постоянным давлением P , и тогда действительно имеем

пропорцию для двух состояний: $T_1/T_2 = V_1/V_2$, для которых изменение энтропии $\Delta S_{12} \sim \ln(T_2/T_1)$.

Два разных состояния 1 и 2 можно отнести как к разной пространственной локализации дендритов на поверхности, так и к разным компонентам x_i состава ВЭС. Данный факт позволяет говорить об изменениях энтропии смешения $\Delta S_{см}$ как аддитивного термодинамического параметра: $\Delta S_{см} = k_B \cdot V \cdot N \sum_i x_i \cdot \ln x_i$, где k_B — постоянная Больцмана, суммирование идет по числу компонент в сплаве.

Такие парциальные компоненты элементов кристаллических решеток в дендритной системе представлены в табл. 1 для средних значений концентрации элементов сплава n_i/N , где $N = \sum_i n_i$.

Из всех этих простых рассуждений в первом приближении можно считать, для соотношения $T \cdot S$ имеется тенденция к инварианту для разных состояний с разными значениями T_i и S_i . Так, в случае фазового перехода формируются стабильные дендритные структуры. При этом необходимо учитывать также динамический временной фактор, связанный с нестационарностью реализуемых процессов и состояний в импульсном лазерном режиме воздействия на материал.

Принципиальным моментом является фиксированная локализация образовавшихся дендритов на поверхности образца с лагунами между ними (рис. 9). Эти последние зоны можно рассматривать как сформированные при лазерном воздействии в условиях изотермического процесса $T = \text{const}$, когда идет отток энергии во внешнюю среду. В этом случае увеличение V для всего образца ведет к увеличению S . Поэтому для всего образца в целом и можно говорить об управляющей роли характеристики такой величины как $T \cdot S$ в начале и в конце реализующихся трансформаций возникающих фазовых состояний на поверхности образца.

При таких допущениях можно оценить температуру верхней границы структурного фазового перехода к дендритной структуре, соответствующей температуре выравнивания концентраций элементов в растущем дендритном кристалле. Эта процедура реализуется на основе принципа максимального производства энтропии [56, 57].

Поскольку приближенно рассматривается адиабатический процесс (количество теплоты, которое подводится к системе за счет нагрева поверхности лазерными импульсами превращается в работу), то можно говорить об инвариантном произведении:

$$S_H \cdot T_H = S_{\text{макс}} \cdot T_K, \quad (8)$$

где S_H — начальная энтропия образца при произошедшем лазерном нагреве в эксперимен-

те, $T_H = 1360$ К — конечная температура в нашем эксперименте (температура нагрева). Тогда расчетное значение $S_{\text{макс}} = 12.26$ Дж/(моль·К) (поверхностная энтропия) — энтропия в конце лазерного нагрева/химического превращения при образовании конечной дендритной структуры; $T_K = 293.15$ К — комнатная температура, поскольку действие лазерного воздействия закончилось. Тогда из (8) определяется значение $S_H = 2.64$ Дж/(моль·К).

В соотношении (8) для $S_{\text{макс}}$ можно считать:

$$S_{\text{макс}} = S_H + S_\Phi, \quad (9)$$

где S_Φ — энтропия произошедшего фазового перехода к дендритной структуре.

Поэтому из (9) при $S_H = 2.64$ Дж/(моль·К) получаем $S_\Phi = 9.62$ Дж/(моль·К).

Поскольку по определению изменение энтропии обратно пропорционально температуре [6], т. е. $dS = \delta Q/T$, где δQ — теплота, получаемая термодинамической системой, в данном случае за счет лазерной энергии с плотностью W , то для T_Φ — температуры начала фазового перехода к дендритной структуре, приходим к значению:

$$T_\Phi = 1067 \text{ К}. \quad (10)$$

Таким образом, температура произошедшего начала фазового перехода в дендритное состояние составила 1067 К, что близко по оценкам к температуре мартенситного превращения в образцах стали из аустенитного состояния $\sim 726.85^\circ\text{C}$ [25]. Эта оценка совпадает с расчетными данными работы [55].

Из данных оценок, согласно работе [58], имеем $f_i(r) = -\text{grad } \varphi(r)$, где $f_i(r)$ — энтропийная сила [59], $\varphi(r)$ — потенциал. Тогда может быть рассчитана зависимость электропроводимости σ образующихся дендритных кристаллов на поверхности образца от концентрации носителей заряда — считаем, что речь идет об электронных носителях заряда:

$$\sigma = 2.17 \cdot 10^{-16} \cdot n \left[\frac{C_m}{\text{моль} \cdot \text{м}} \right]. \quad (11)$$

Расчет показал, что при температуре около 1067 К электропроводимость выходит на насыщение (рис. 13). Это связано с тем, что именно вблизи температуры фазового перехода при изменении температуры колебания решетки кристалла можно не учитывать [6]. Максимальная электропроводимость по данным оценкам составила при этом $43.15 \cdot 10^6$ См/(моль·м).

Функциональная связь поверхностной энтропии с температурой показана на рис. 14, из которого видно, что действительно можно считать $T \cdot S \approx \text{const}$.



Рис. 13. Зависимость электропроводимости от концентрации носителей заряда.

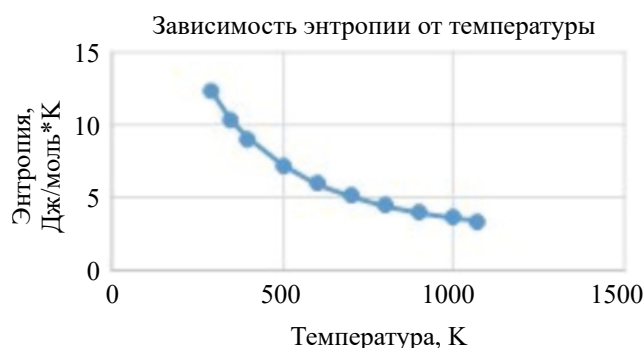


Рис. 14. Зависимость поверхностной энтропии от температуры.



Рис. 15. Зависимость поверхностной электропроводимости от величины энтропии.

Зависимость электропроводимости от поверхностной энтропии при заданном количестве поглощенной теплоты при лазерном нагреве ($W = 293.15 \cdot R \cdot 12.26$) представлена на рис. 15. При этом необходимо учитывать, что при энергодисперсионном анализе измеряется дендритная область, и средняя измеренная поверхностная энтропия оказывается меньше локализованного ее значения (ср. с рис. 11).

Таким образом, графическое распределение энтропии смещения от координат точек на поверхности образца демонстрирует сильную не-

однородность. При этом дендриты образуются в узком интервале значений плотности лазерной энергии. Рассчитанная температура начала фазового перехода к дендритным структурам по оценкам совпала с температурой мартенситного превращения для стали. График зависимости “электропроводимость–концентрация” носителей заряда для дендритов показал линейную зависимость, характеризующую электрические свойства сплава в данной области/точке поверхности по измеренной поверхностной энтропии смещения в области образовавшегося дендрита. Можно также утверждать, что чем ниже значение энтропии, тем выше температура и тем больше будет носителей заряда для электропроводимости.

При этом следует добавить, что поверхностные явления характеризуют систему, состоящую из нескольких конфигураций, как, например, было выявлено в работе [60], где определяли поверхностное натяжение кристаллов и твердых растворов. В частности, исследование микроструктуры сплава CoCrNiMn с помощью атомно-зондовой томографии и измерения кривых остаточного сопротивления изотропного отжига выявило образование предвыделений в сплаве [61].

4. ФРАКТАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЕНДРИТОВ КАК ПРОТОТИПЫ НАНОАНТЕННЫ

Рассмотрим локализацию поля в форме наноантенны на основе изолированного дендрита (рис. 10, рис. 11). Для единичного дендрита в исследуемом случае нержавеющей стали AISI204 [54, 55] имеем: одиночный дендрит в нашем случае получается на поверхности нержавеющей стали в результате двухимпульсного воздействия. Он формируется в области лазерной абляции, при варьировании ее размера от 0.4 мм до 2.0 мм. В этом случае размер образовавшихся дендритов колеблется в диапазоне от 0.2 до 3.0 мкм со средним размером 1.19–2.71 мкм в зависимости от плотности потока лазерного излучения [54, 55].

Таким образом, каждая зона лазерного облучения с образовавшимися дендритами — это поле диаметром 0.4–2.0 мм, которое можно представлять, как множество наноантенн микрометрового размера (наноточек).

Главным преимуществом предлагаемой технологии получения фрактальных наноантенн (дендритов) на поверхности нержавеющей стали является ее простота и технологичность в противовес существующим технологиям, среди которых такие трудоемкие и дорогие способы, как травление, утончение сфокусированным ионным

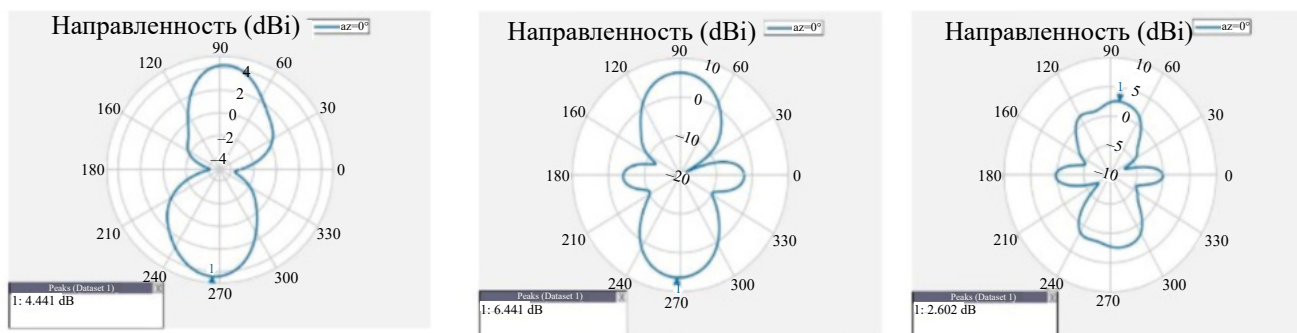


Рис. 16. Полученные диаграммы направленности дендритных кристаллов для различных частот: 100 Гц (а), 150 Гц (б), 200 Гц (в).

пучком, электронно-лучевая литография и т.п. В данной технологии следует задать форму лазерного импульса определенной скважности, зафиксировать энергию и время воздействия. В результате получается оксид железа с равномерно распределенными фрактальными структурами дендритов вдоль поверхности лазерного пятна от его периферии к центру.

Для оценки возможности применения дендритов в качестве прототипа наноантенн было проведено моделирование диаграммы направленности для трех различных частот (рис. 16). Результаты моделирования были получены нами средствами Matlab, Mathworks в модуле Antenna Toolbox. Моделирование реализовывали на основе решений уравнений Максвелла [62–64]. Такое приближение было выбрано в связи с тем, что усиление антенны в общем случае определяется эффективностью излучения с учетом диссипативных потерь и коэффициентом направленности излучения в дальней зоне.

Таким образом, система дендритов на поверхности ВЭС может быть представлена как наноантенны при представлении на микроуровне. Несомненным преимуществом таких фрактальных наноантенн [63] является их многодиапазонность и широкополосность, каждая итерация фрактальной антенны расширяет ее рабочую полосу частот, что позволяет передавать информацию в высокочастотном диапазоне частот (гигагерцовый диапазон) с высокой эффективностью [64].

Кроме того, фрактальные антенны являются универсальными в аспекте их взаимозаменяемости и симметрии диаграмм направленности: если одна часть фрактальной наноантенны выйдет из строя, другая часть сможет заменить ее. Многолучевые фрактальные наноантенны обладают сложной диаграммой направленности, которая показана на рис. 16 [63]. Это и определяет ее универсальность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены подходы для управления функциональными характеристиками ВЭС, обладающих системами фрактальных объектов. В частности, моделирование фрактальной структуры ВЭС в рамках DLA-приближения, показало влияние локализованных кластерных неоднородностей на электрофизические характеристики с тенденцией к оптимизации. Это влияние проявляется через увеличение локального поля, оцененного в приближении системы цилиндрических нанокластеров.

Дендритные микро- и наноструктуры были проанализированы в рамках модели фазового поля. Модель описывает структурные фазовые переходы с учетом кристаллической структуры твердого тела и постоянной плотности жидкой фазы при реализации термодиффузионных механизмов на атомных масштабах с учетом локальной атомной плотности. Кроме того, электрофизические свойства рассматриваемых образцов были описаны с учетом энтропийного подхода, который позволил определить функциональную связь с температурой.

Результаты расчетов диаграмм направленности дендритных кристаллов, свидетельствовали о том, что рассматриваемые образцы ВЭС с фрактальной структурой могут быть применимы как перспективные прототипы наноантенн, получаемые простыми и технологичными методами.

В итоге, опираясь на приведенные в работе результаты экспериментальных и численных исследований, можно достаточно уверенно утверждать о хорошей перспективе применения фрактальных структур ВЭС со свойствами, обусловленными топологической структурой, для различных приложений.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руковод-

ство данным конкретным исследованием получено не было.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146.
2. Slobodyan M., Pesterev E., Markov A. Recent advances and outstanding challenges for implementation of high entropy alloys as structural materials // Mater. Today Commun. 2023. V. 36. P. 106422.
3. Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высокоэнтропийных сплавов. Известия высших учебных заведений // Черная Металлургия. 2021. Т. 64(10). С. 747–754.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>
4. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королёв А.В., Князев Ю.В., Куранова Н.Н., Ивченко М.В., Устюгов Ю.М., Wanderka N. Структура и физические свойства быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1579–1589.
5. Mizuguchi Y., Kasem Md.R., Matsuda T.D. Superconductivity in CuAl₂-type Co_{0.2}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Rh_{0.3}Ir_{0.3}Zr₂ with a high-entropy-alloy transition metal site // Mater. Research Letters. 2021. V. 9(3). P. 141–147.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. М.: Физматлит, 2013. 620 с.
7. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendrite growth under forced convection: analysis methods and experimental tests // Phys. Usp. 2014. V. 57. P. 771–786.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201408b.0833>
8. Камбаров Е.Е., Узырханова Г.К., Рутковская-Горчица М., Кусайнов А.Е. Обзор концепции высокоэнтропийных сплавов // Вестник НЯЦ РК. 2023. № 1. С. 25–39.
9. Аракелян С.М., Кучерик А.О., Прокошев В.Г., Рау В.Г., Сергеев А.Г. Введение в фемтоноанофотонику, Фундаментальные основы и лазерные методы. Учебное пособие. М.: Логос, 2015. 744 с.
10. Pilot R., Signorini R., Durante C., Orian L., Bhamidipati M. and Fabris L. A Review on Surface Enhanced Raman Scattering // Biosensors (Basel). 2019 Jun. V. 9. Number 2. P. 57.
11. Julien-Rabant C., Débarre A., Métivier R. and Laurent G. Single particle SERS signal on gold nanorods: comparative study of diarylethene photochromic isomers // J. Optics. 2015. V. 17. N. 11. P. 114018.
<https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/11/114018>
12. Almehtadi L.M., Curley S.M., Tokranova N.A., Tenenbaum S.A. and Lednev I.K. Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Single Molecule Protein Detection // Sci. Reports. 2019. V. 9. Article number: 12356.
13. Tanujjal Bora. Recent Developments on Metal Nanoparticles for SERS Applications // Noble and Precious Metals: Properties, Nanoscale Effects and Applications. 2018. Chapter 6. P. 117–133.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.71573>
14. Bich Ha Nguyen, Van Hieu Nguyen and Hong Nhung Tran Rich. Variety of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2016. V. 7. N. 3. P. 033001.
15. Магомедов М.Н. О барической фрагментации железа и природе геотермального тепла // Альтернативная энергетика и экология. 2010. No. 6. С. 82–87.
16. Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик нанокapель простого флюида // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 6. С. 816–823.
17. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквивалентные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // ЖТФ. 2014. № 2. С. 57.
18. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Шлярова Ю.А. Эволюция структуры AlCoCrFeNi высокоэнтропийного сплава при облучении импульсным электронным пучком // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 12. С. 1971–1974.
19. Khorkov K., Kochuev D., Chkalov R., Prokoshev V., and Arakelian S. Nonlinear Dynamic Processes in Laser-Induced Transitions to Low-Dimensional Carbon Nanostructures in Bulk Graphite Unit // Proceedings of the First International Nonlinear Dynamics Conference (NODYCON2019), Springer Nature Switzerland. 2020. V. 3. P. 131–140.
20. Багаев С.Н., Аракелян С.М., Кучерик А.О., Бухаров Д.Н., Бутковский О.Я. Нанооптика тонкоплёночных лазерно-индуцированных топологических структур на поверхности твёрдого тела: фундаментальные явления и их приложения // Изв. РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 12. С. 1682–1695.
21. Liu D., Zhou W., Song X., Qiu Z. Fractal Simulation of Flocculation Processes Using a Diffusion-Limited Aggregation Model // Fractal and Fractional. 2017. V. 1(1). P. 12.
22. Shabashov V.A., Kozlov K.A., Sagaradze V.V., Nikolaev A.L., Semyonkin V.A., Voronin V.I. Short-range order clustering in BCC Fe–Mn alloys induced by severe plastic deformation // Philos. Mag. 2018. V. 98. P. 560–576.
23. Shabashov V., Kozlov K., Ustyugov Y., Zamatovskii A., Tolmachev T., Novikov E. Mössbauer analysis of deformation-induced acceleration of short-range concentration separation in Fe–Cr alloys – effect of the substitution impurity: Sb and Au // Metals. 2020. V. 10. art. 725.
24. Shabashov V., Sagaradze V., Kozlov K., Ustyugov Y. Atomic order and submicrostructure in iron alloys at megaplastic deformation // Metals. 2018. V. 8. art. 995.
25. Шабашов В.А., Ляшков К.А., Катаева Н.В., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е. Ин-

- версия перераспределения азота в аустенитной стали при сверхвысокой пластической деформации // ФММ. 2021. Т. 122. С. 705–712.
26. Lyashkov K., Shabashov V., Zamatovskii A., Kozlov K., Kataeva N., Novikov E., Ustyugov Y. Structure-phase transformations in the course of solid-state mechanical alloying of high-nitrogen chromium-manganese steels // Metals. 2021. V. 11. art. 301.
 27. Ed. by Guowei Yang. Laser ablation in liquids. New York: Pan Stanford Publ., 2012. 1192 p.
 28. Sukbae Lee, Ji-Hoon Kim, Young-Wan Kwon. The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor // arXiv:2307.12008, 2023.
 29. Садаков А.В., Соболевский О.А., Пудалов В.М. “Что привело к изъятию статьи о комнатно-температурной сверхпроводимости из журнала “Nature”: череда оплошностей или фальсификация?” // УФН. 2022. Т. 192. N 12. С. 1409–1412.
 30. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с. (In Russ.)
 31. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // Обр. металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146.
 32. Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высокоэнтропийных сплавов // Изв. вузов. Черная Металлургия. 2021. V. 64(10). Р. 747–754.
 33. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N., Коуров Н.И. Особенности микроstructures литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава // ФММ. 2013. Т. 114. № 6. С. 549–560.
 34. Ампилова Н.Б. Алгоритмы фрактального анализа изображений / Компьютерные инструменты в образовании [Текст] / Н. Б. Ампилова. 2012. № 2. С. 19–24.
 35. Kucherik A., Samyshkin V., Prusov E., Osipov A., Panfilov A., Buharov D., Arakelian S., Skrybin L., Kavokin A.V., Kutrovskaya S. Formation of Fractal Dendrites by Laser induced melting of Aluminum Alloys // Nanomaterials. 2021. 11. 1043.
 36. Mroczka J., Woźniak M., Onofri F.R.A. Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates // Metrol. Meas. Syst. 2012. V. XIX. No 3. Р. 459–470.
 37. Zaitsev D.A. A generalized neighborhood for cellular automata // Theoret. Comp. Sci. 2017. V. 666. Р. 21–35.
 38. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. 3-е изд. М.: Физматлит, 2013. 288 с. (In Russ.)
 39. Bel'skii M.D., Bocharov G.S., Eletsii A.V., Sommerer T.J. Electric field enhancement in field-emission cathodes based on carbon nanotubes // Technical Physics. 2010. 55(2). Р. 289–295.
<https://doi.org/10.1134/S1063784210020210>
 40. Arakelian S., Emel'yanov V., Kutrovskaya S., Kucherik A., Zimin S. Laser-induced semiconductor nanocluster structures on the solid surface: new physical principles to construct the hybrid elements for photonics // Optical and Quantum Electronics. 2016. 48(6). Р. 342.
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0608-9>
 41. Venermo J., Sihvola A. Dielectric polarizability of circular cylinder // J. Electrostatics. 2005. V. 63(2). Р. 101–107.
<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2004.09.001>
 42. Hartke T., Oreg B., Turnbaugh C., Jia N., Zwirlein M. Direct observation of nonlocal fermion pairing in an attractive Fermi-Hubbard gas // Science. 2023. V. 381. Р. 82–86.
<https://doi.org/10.1126/science.ade4245>
 43. Босак Н.А., Чумаков А.Н., Шевченко А.А., Баран Л.В., Кароза А.Г., Малинина-Бронская В.В., Иванов А.А. Оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом марганца и полученных методом лазерного осаждения // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88(2). С. 221–226.
 44. Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П., Бедин С.А., Долуденко И.М., Наумов А.В. Исследование локальных полей дендритных наноструктур в горячих точках на подложках для гигантского комбинационного рассеяния, изготовленных методом шаблонного синтеза // Изв. РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725–1728.
 45. Almeahmadi L.M., Curley S.M., Tokranova N.A., Tenenbaum S.A. and Lednev I.K. Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Single Molecule Protein Detection // Sci. Reports. 2019. V. 9. Article number: 12356.
 46. Носков М.Д., Малиновский А.С., Закк М., Шваб А.Й. Моделирование роста дендритов и частичных разрядов в эпоксидной смоле // ЖТФ. 2002. Т. 72. N 2. С. 128.
 47. Kavokin A., Kutrovskaya S., Kucherik A., Osipov A., Vartanyan T., Arakelian S. The crossover between tunnel and hopping conductivity in granulated films of noble metals // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 111. Р. 335–339.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.06.050>
 48. Кутровская С.В., Антипов А.А., Аракелян С.М., Кучерик А.О., Осипов А.В. Измерение электрофизических свойств металлических микроконтактов с применением методов фрактальной геометрии для анализа данных атомно-силовой микроскопии // Poverkhnost'. Rentgenovskiiye, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya, Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 3(1). Р. 59–65. (In Russ.)
 49. Antipov A.A., Arakelian S.M., Kutrovskaya S.V., Kucherik A.O., Nogtev D., Osipov A., Emelyanov V., Zimin S. Electrical conductivity of PbTe nanocluster structures with controlled topology: manifestation of macroscopic quantum effects // Bulletin of the Rus-

- sian Academy of Sciences: Physics. 2016. V. 80(7). P. 896–906.
<https://doi.org/10.3103/S1062873816070042>
50. *Bukharov D.N., Kucherik A.O., Arakelian S.M.* Modeling of electrical conductivity of labyrinth bimetallic nanofilms // *J. Phys.: Conference Series*. 2019. V. 1331(1). P. 012017(1–7).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1331/1/012017>
 51. *Chen W., Roelli P., Ahmed A., Verlekar S., Hu H., Banjac K., Lingenfelder M., Kippenberg T.J., Tagliabue G., Galland C.* Intrinsic luminescence blinking from plasmonic nanojunctions // *Nature Commun.* 2021. V. 12. P. 2731.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22679-y>
 52. *Kobayashi R.* Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth // *Physica North-Holland*. 1993. V. 63(3–4). P. 412.
 53. *Keppens R., Toth G., Botchev M.A., Van der Ploeg A.* Implicit and semi-implicit schemes: algorithms. International // *J. Numerical Methods in Fluids*. 1999. № 30 (3). P. 335–352
 54. *Антонов Д.Н., Бурцев А.А., Бутковский О.Я.* Распределение дендритов, получаемых на поверхности стали в результате воздействия лазерного излучения // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 110–115.
 55. *Бурцев А.А., Притоцкий Е.М., Притоцкая А.П., Аганин Н.А., Шахов М.А., Бутковский О.Я.* Экспериментальные исследования условий формирования дендритных кристаллов на поверхности металлов лазерным излучением // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2019. Т. 19. № 1. С. 33–38.
<https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-1-33-38>
 56. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного: Введение. Изд-во 4-е. М.: УРСС: ЛЕНАНД, 2014. 355 с.
 57. *Мартюшев Л.М., Селезнёв В.Д.* Принцип максимальности производства энтропии в физике и смежных областях. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 83 с.
 58. *Verlinde E.* On the Origin of Gravity and the Laws of Newton // *Journal of High Energy Physics*. 2011. V. 4. P. 29.
 59. *Shaoqing Wang.* Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy // *Entropy*. 2013. V. 15. P. 5536–5548.
<https://doi.org/10.3390/e15125536>
 60. *Халенов О.С.* Термодинамические аспекты электрической проводимости кристаллов и твёрдых растворов // *Phys. Mathem. Sci.* 2014. № 6. P. 1384–1388.
 61. *Мешков Е.А., Новосёлов И.И., Янилкин А.В., Рогожкин С.В., Никитин А.А., Хомич А.А., Шутков А.С., Тарасов Б.А., Данилов С.Е., Арбузов В.Л.* Экспериментально-теоретическое исследование эволюции атомной структуры высокоэнтропийных сплавов на основе Fe, Cr, Ni, Mn и Co при термическом и радиационном старении // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 3. С. 339–350.
 62. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
 63. *Краснок А.Е., Максимов И.С.* Оптические наноантенны // *УФН*. 2013. № 6. С. 561–589.
 64. *Аль-Заби Ахмед Азиз Худхайр.* Проектирование антеннаоснове геометрии фракталов // *International Journal of Computers & Technology*. 2016. V. 15. № 13. P. 33–39.

MODELS AND STRUCTURES IN THE ELECTROPHYSICS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS WITH LASER-INDUCED FRACTAL SURFACE OBJECTS

M. P. Aleshin¹*, D. D. Tumarkina¹, E. S. Oparin¹, D. N. Bukharov¹,
 O. Y. Butkovsky¹, and S. M. Arakelyan¹

¹Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (VLSU), Vladimir, 600026 Russia

*e-mail: arak@vlsu.ru

The possibility of controlled synthesis of nanodendritic structure of high entropy alloys (HEAs) is considered. The fundamental results on electrical conductivity depending on the topological structure for iron-containing alloys and compounds in dendritic HEAs are discussed. Emphasis is placed on the theoretical and experimental studies of structural features on the surface of HEAs with objects of fractal dimension. The influence of localized cluster inhomogeneities on the solid surface on the electrophysical parameters of the samples has been determined taking into account the entropy of mixing in the surface topological structures of dendritic type. The fractal structures of dendrites are analyzed as prototypes of nanoantennas. It is shown that the main reason for the formation of the functional characteristics of such structures is the occurrence of a phase transition with the parameters of emerging topological fractal structures (dendrites), which can serve as standard thermodynamic parameters, such as temperature and pressure. They will determine the phase states of the medium, including possible trends towards superconductivity. At the same time, the technology of obtaining such surface nanoscale topological objects, based on laser ablation, is quite simple and universal with controllable characteristics of the parameters of the resulting (emerging) structures of various configurations.

Keywords: high-entropy alloys, nanodendritic structure, nanocrystal, modeling, fractal structure, dendrite

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295: 536.424.1

ОБ АНОМАЛИЯХ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ/СЖАТИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК МАРТЕНСИТА В СПЛАВАХ Ti–Ni И Ti–Nb–Zr

© 2024 г. С. М. Дубинский^{a, *}, А. П. Баранова^a, О. В. Страхов^a, И. В. Щетинин^a,
А. И. Базлов^a, А. В. Коротичский^{a, b}, С. Д. Прокошкин^a

^aУниверситет науки и технологий МИСИС, Ленинский пр-т, 4, с. 1, Москва, 119049 Россия

^bМосковский Политехнический Университет, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, 107023 Россия

*e-mail: dubinskiy.sm@misis.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии *in situ* и *ex situ* исследованы температурно-временные изменения параметров решетки мартенсита (ПРМ) сплавов с памятью формы Ti–50.26Ni и Ti–18Zr–12Nb (ат.%) с целью проверки существования временной зависимости ПРМ и выяснения, насколько строго сохраняется правильная сингония решетки мартенсита при изменении ее параметров в ходе нагрева–охлаждения в интервале температур от -180°C до $\geq A_s$. Изменения ПРМ обратимы во всем исследованном диапазоне температур при различных комбинациях скоростей нагрева и охлаждения (от $0.03^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до $>50^{\circ}\text{C}/\text{с}$), величины ПРМ не зависят от времени рентгеновской съемки или выдержки при данной температуре в интервале существования мартенсита. Ширина рентгеновских линий $B19'$ - и α'' -мартенсита при любых комбинациях скоростей нагрева и охлаждения и временах выдержки не изменяется, что указывает на отсутствие искажений решетки мартенсита, подобных предмартенситным, приводящим к обратимому уширению рентгеновских линий аустенита с приближением к точке M_s в области формирования нанодоменов промежуточной структуры сдвига. Величина критерия Фишера (F), нигде не превышающая ее критическое значение, наряду с неизменностью ширины рентгеновских линий свидетельствует о сохранении неискаженной сингонии решетки непревращенных кристаллов мартенсита и изменении решетки как целого – путем постепенного однородного сдвига – при приближении к моменту их обратного превращения.

Ключевые слова: титановые сплавы с памятью формы, параметры решетки мартенсита, температурная зависимость, временная зависимость, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0015323024090077, **EDN:** KEQXTV

ВВЕДЕНИЕ

Параметры кристаллической решетки мартенсита (ПРМ) в сплавах с памятью формы (СПФ) – не просто фундаментальные ее константы, но и главный фактор, определяющий функциональные свойства СПФ, поскольку соотношение ПРМ с генетически связанными параметрами решетки аустенита (ПРА) определяет максимальную деформацию растяжения решетки при мартенситном превращении $\epsilon_{\max}$. Последняя является кристаллографическим ресурсом обратимой деформации ($\epsilon_r^{\max}$), т. е. потенциальной максимальной обратимой деформации в приближении монокристалла (“монокристалл

аустенита ↔ монокристалл мартенсита”) [1–3]. При этом ПРМ, а следовательно, деформация $\epsilon_{\max}$ и ее кристаллографическая ориентация проявляют концентрационную, структурную и температурную зависимости [3]. Так, концентрационная зависимость $\epsilon_{\max}$ в СПФ Ti–Ni выражается в уменьшении $\epsilon_{\max}$ при температуре M_s с 11.85 до 10.40% в интервале концентраций никеля от 50 до 51 ат.% [3], а в СПФ Ti–Nb $\epsilon_{\max}$ резко уменьшается при увеличении концентрации ниобия [4]. Структурная зависимость $\epsilon_{\max}$, обнаруженная в СПФ Ti–Ni, выражается в уменьшении $\epsilon_{\max}$ на величину до 1–1.5% при резком увеличении концентрации дефектов решетки (дислокаций, субграниц, границ зерен) в аустените [3]. Тем-

пературная же зависимость выражается в уменьшении $\epsilon_{\max}$ при повышении температуры [3, 5, 6]. При этом структурная зависимость сохраняется: при увеличении концентрации дефектов решетки в аустените ПРМ и $\epsilon_{\max}$ изменяются, но их температурные зависимости остаются неизменными [3]. Принципиальную роль в этих изменениях кристаллографического ресурса обратимой деформации играет анизотропия концентрационных, структурных и температурных изменений ПРМ, поскольку именно она эти изменения $\epsilon_{\max}$ и определяет.

В СПФ на основе Ti–Ni как бинарных, так и тройных (Ti–Ni–(Fe, Co, Mn и др.)), анизотропия температурных изменений ПРМ была исследована и описана в [7–18]. Эти изменения были обратимы по температуре, а их анизотропия заключалась в следующих закономерностях изменений параметров моноклинной решетки B19'-мартенсита: при повышении температуры параметры a и b увеличиваются, а параметр c и угол моноклинного искажения β уменьшаются. При этом в [9, 19] было отмечено, что каждый из параметров решетки мартенсита стремится в сторону того параметра решетки исходного аустенита, с которым он генетически связан. Иными словами, поскольку при B2→B19'-превращении бейновская деформация состоит в превращении выделенной в упорядоченной на основе ОЦК-решетке B2 ГЦТ-ячейки с ПРА a_{B2} и $b_{B2}=c_{B2}=\sqrt{2}a_{B2}$ в моноклинную ячейку с ПРМ $a_{B19'}$, $b_{B19'}$, $c_{B19'}$ и углом моноклинности $\beta > 90^\circ$, причем $a_{B19'} < a_{B2}$, $b_{B19'} < b_{B2}$, а $c_{B19'} > c_{B2}$, то при нагреве ПРМ $a_{B19'}$ и $b_{B19'}$ увеличиваются в сторону ПРА соответственно a_{B2} и b_{B2} , ПРМ $c_{B19'}$ уменьшается в сторону ПРА c_{B2} , а угол β уменьшается в сторону 90° [9, 19].

В безникелевых СПФ на основе Ti–Nb анизотропия температурных изменений ПРМ α'' была исследована и описана в [20–22]. Эти изменения, как и в СПФ Ti–Ni, были обратимы по температуре, а их анизотропия заключалась в следующих закономерностях изменений параметров орторомбической (ОР) решетки α'' -мартенсита: при повышении температуры параметр $a_{\alpha''}$ увеличивается, $b_{\alpha''}$ уменьшается, а $c_{\alpha''}$ мало изменяется [5]. При этом и здесь каждый из ПРМ при нагреве стремится в сторону того ПРА, с которым он генетически связан. В этих СПФ при мартенситном $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращении бейновская деформация переводит выделенную в ОЦК-решетке β ГЦТ-ячейку с ПРА a_β и $b_\beta=c_\beta=\sqrt{2}a_\beta$ в ОР ячейку с ПРМ $a_{\alpha''}$, $b_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$, причем $a_{\alpha''} < a_\beta$, $b_{\alpha''} > b_\beta$, а $c_{\alpha''} \approx c_\beta$, и соответственно при нагреве ПРМ $a_{\alpha''}$ увеличивается в сторону ПРА a_β , ПРМ $b_{\alpha''}$ умень-

шается в сторону ПРА b_β , а ПРМ $c_{\alpha''}$ остается приблизительно равным ПРА c_β .

Генетически связанные параметры (межплоскостные расстояния и углы) мартенсита и аустенита должны изменяться так, чтобы они не нарушали соотношений между ПРМ и ПРА. Точнее, при нагреве те элементы решетки мартенсита, которые были больше соответствующих элементов решетки аустенита, должны уменьшаться, а те, которые были меньше — увеличиваться. В последующих более подробных дифракционных исследованиях [23–28] были прослежены температурные изменения координат различных дифракционных линий мартенсита и построены тензоры коэффициентов теплового “расширения” решеток мартенсита и температурные зависимости коэффициентов, а также предположен флуктуационный атомный механизм этих изменений: возникновение и развитие нанодоменов с решеткой β -фазы при нагреве α'' -мартенсита [28], что можно рассматривать как некую аналогию предмартенситных искажений решетки при охлаждении B2- или β -фаз [14, 29].

Однако в проведенных исследованиях упущены два принципиально важных обстоятельства, прояснение которых должно способствовать пониманию физической природы явления. Во-первых, вопрос о том, насколько строго сохраняется тип (сингония) решетки мартенсита при анизотропном изменении ее параметров, не решался и даже не возникал. Иными словами, искажается ли моноклинная симметрия решетки мартенсита в СПФ Ti–Ni и орторомбическая симметрия решетки мартенсита в безникелевых титановых СПФ, например, в результате аустенитоподобных атомных смещений, при стремлении решеток мартенситов к соответственно решеткам B2 и β в ходе нагрева? Или деформация решетки развивается однородно и постепенно при сохранении совершенства ее симметрии?

Во-вторых, в предыдущих исследованиях температурных зависимостей ПРМ в СПФ Ti–Ni и Ti–Zr(Nb) вопрос о временной или скоростной зависимости параметров решетки мартенсита и, соответственно, кристаллографического ресурса обратимой деформации, т. е. стабильности навеленной деформации и восстановленной формы, (и даже просто о существовании этой зависимости) не затрагивался. Однако в работах по СПФ Ti–Ni [16] и Ti–Nb–Ta [20] содержатся данные, которые могут свидетельствовать о существовании такой временной зависимости.

Указанные нерешенные вопросы и послужили мотивирующими факторами для проведения рентгенографических исследований *in situ* и *ex situ* температурно-временных зависимостей па-

раметров решетки мартенсита СПФ Ti–Ni и Ti–Zr–Nb. Целью настоящей работы было: (1) проверить существование временной зависимости параметров решетки мартенсита и (2) выяснить, насколько строго сохраняется тип (сингония) решетки мартенсита при изменении ее параметров в ходе нагрева–охлаждения СПФ Ti–Ni и Ti–Zr–Nb.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Исследовали сплавы Ti–50.26Ni и Ti–18Zr–12Nb (ат. %) в исходном мартенситном состоянии при $T_{\text{комн.}}$, выбранные на основании данных о концентрационных зависимостях температур начала прямого мартенситного превращения M_s [3, 4]. Сплавы нагревали при 700°C в течение 30 мин и 1 ч соответственно для формирования рекристаллизованной структуры с умеренно крупным зерном (5–10 мкм и 30–40 мкм соответственно) с последующей закалкой в воде.

Поскольку исследование температурно-временной зависимости параметров решетки мартенсита требовалось проводить не только в широкой области температур существования стабильного мартенсита, но и в начале потери его стабильности, т. е. в начале интервала обратного мартенситного превращения немного выше температуры A_s , необходимо было определить температурные интервалы обратных мартенситных превращений исследуемых сплавов. Для этого к сплаву Ti–50.26Ni применили метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1а) с использованием калориметра Perkin Elmer DSC 400 при скорости нагрева–охлаждения 10°C/мин.

Как видно на рис. 1а, на кривых ДСК при нагреве и охлаждении наблюдаются пики, соответствующие обратному $B19' \rightarrow B2$ и прямому $B2 \rightarrow B19'$ -превращениям. Температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения определены как $A_s = 55^\circ\text{C}$ и $A_f = 85^\circ\text{C}$. Поскольку мартенситные превращения в сплавах системы Ti–Zr–Nb имеют большую ширину интервала превращений, проявляют слабый тепловой эффект и развиваются при охлаждении вяло, ДСК традиционно не используется для сплавов этой системы. Поэтому для определения интервала обратного $\alpha'' \rightarrow \beta$ -мартенситного превращения применили метод определения изменения удельного электрического сопротивления (R/R_0 , где R_0 – электросопротивление при $T_{\text{комн.}}$) при нагреве (рис. 1б). Измерение электросопротивления проводили на специально спроектированной установке, оснащенной термокамерой с контроллером ОВЕН ТРМ-151 и мультиволь-

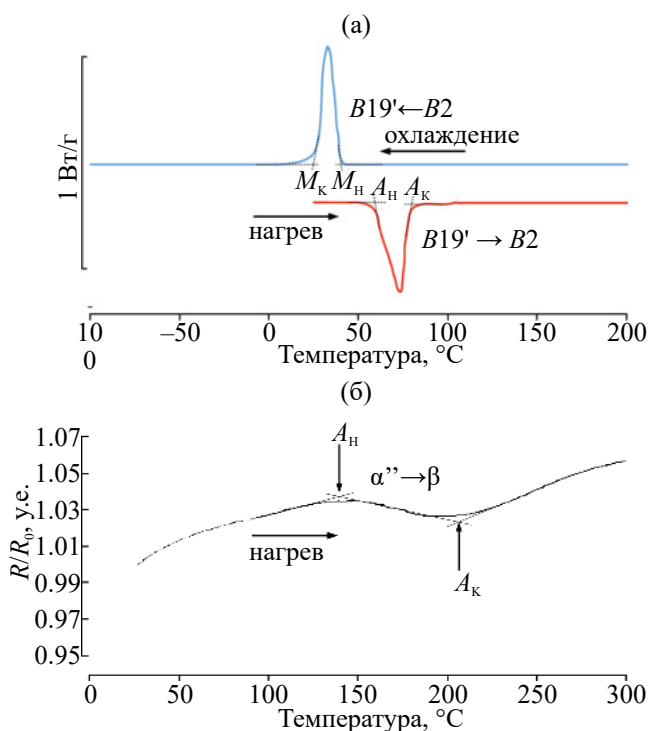


Рис. 1. К определению характеристических температур обратного мартенситного превращения. Калориметрические кривые нагрева и охлаждения сплава Ti–50.26Ni (а); температурная зависимость удельного электрического сопротивления R/R_0 при нагреве сплава Ti–18Zr–12Nb (б).

тметром ПРИСТ В7-78/1, подключенным к ПК. Скорость нагрева составляла 5°C/мин. На кривой температурной зависимости удельного электросопротивления СПФ Ti–18Zr–12Nb видны два перегиба, отвечающие температурам начала и окончания обратного $\alpha'' \rightarrow \beta$ -мартенситного превращения: $A_s = 145^\circ\text{C}$ и $A_f = 210^\circ\text{C}$.

Для выбора температур рентгенографических исследований в области потери стабильности мартенсита было необходимо уточнение этих “пристрелочных” температур с помощью исследования фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии *in situ*. Съемку проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оборудованном термокамерой R300, в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенограммы сплавов Ti–50.26Ni и Ti–18Zr–12Nb, полученных при $T_{\text{комн.}}$ в начале и в конце интервала обратного мартенситного превращения, приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2а, при $T_{\text{комн.}}$ фазовый состав сплава Ti–50.26Ni представлен полностью $B19'$ -мартенситом без следов каких-либо других фаз. При повышении температуры до 70°C его рентгеновские линии незначительно ослабевают и появляется линия $\{110\}_{B2}$ -аустенита, что свидетельствует о начале обратного превращения

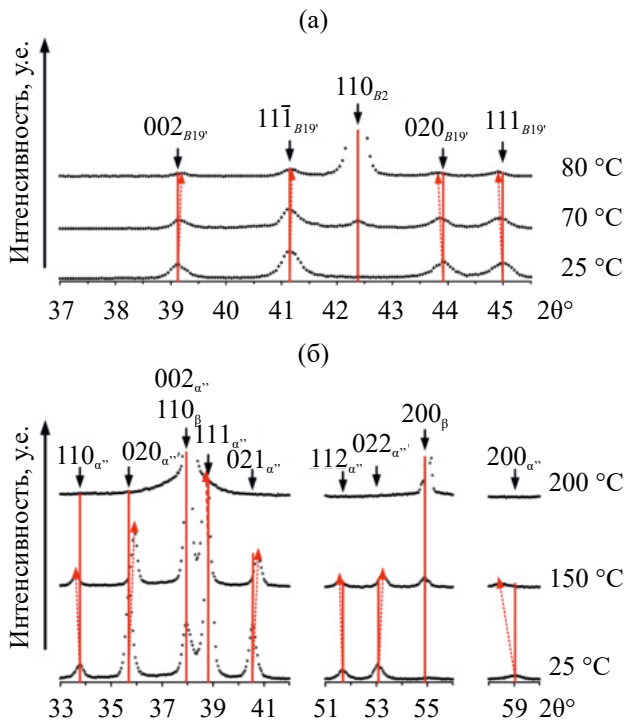


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов Ti–50.26Ni (а) и Ti–18Zr–12Nb (б) при $T_{\text{комн}}$ и в области обратных превращений соответственно $B2 \rightarrow B19'$ и $\alpha'' \rightarrow \beta$.

$B19' \rightarrow B2$. Дальнейшее повышение температуры до 80°C приводит к существенному ослаблению линий $B19'$ -мартенсита и значительному росту интенсивности линии $\{110\}_{B2}$ -аустенита. На основании этих данных в качестве температуры начала потери стабильности $B19'$ -мартенсита для дальнейшего исследования выбрали температуру 70°C . Из рис. 2б видно, что в случае сплава Ti–18Zr–12Nb при $T_{\text{комн}}$ отчетливо видны линии α'' -мартенсита. Пик, лежащий в области 38° , может быть отнесен как к $(002)_{\alpha''}$, так и к $\{110\}_\beta$. Однако отсутствие явного пика $\{200\}_\beta$ свидетельствует о весьма малом количестве β -фазы и позволяет отнести этот пик к $(002)_{\alpha''}$. Повышение температуры до 150°C приводит к ослаблению интенсивности линий α'' -мартенсита, а интенсивность пика в области 38° увеличивается и появляется отчетливый пик $\{200\}_\beta$. Следовательно, можно утверждать, что на месте линии $(002)_{\alpha''}$ появляется и заметно усиливается линия $\{110\}_\beta$. Дальнейшее повышение температуры до 200°C приводит к практически полному исчезновению линий α'' -мартенсита и резкому усилению линий β -фазы. Таким образом, в качестве температуры начала потери стабильности α'' -мартенсита была выбрана температура 150°C .

Параметры решетки мартенсита в обоих сплавах рассчитывали методом наименьших квадратов, а также, для оценки приемлемости (каче-

ства) решения задачи расчета ПРМ по каждой экспериментальной рентгенограмме, определяли величину критерия Фишера по методике [16, 30–32]. В случае Ti–Ni расчеты проводили на основании угловых координат центров тяжести 5 линий: $(110)_{B19'}$, $(002)_{B19'}$, $(11\bar{1})_{B19'}$, $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$, а в случае Ti–Zr–Nb использовали 8 линий: в большинстве случаев – $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$, $(200)_{\alpha''}$, $(202)_{\alpha''}$ и $(041)_{\alpha''}$, или $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$, $(130)_{\alpha''}$, $(131)_{\alpha''}$ и $(132)_{\alpha''}$ – в случае, когда линии $(200)_{\alpha''}$, $(202)_{\alpha''}$ и $(041)_{\alpha''}$ были слишком слабыми или отсутствовали. Выбор указанных линий мартенсита обусловлен тем, что они свободны от наложения линий других фаз. Погрешность определения угловых координат выбранных линий $\Delta 2\theta_{hkl}$ принимали равной 0.02° .

Критерий Фишера позволяет оценить соответствие реальной, полученной экспериментально рентгенограммы расчетной рентгенограмме, построенной по рассчитанным методом наименьших квадратов (МНК) параметрам решетки мартенсита [32]. Критерий Фишера определяется в нашем случае по формуле:

$$F = \frac{\sum_{hkl} (2\theta_{hkl}^{\text{эксп}} - 2\theta_{hkl}^{\text{расчет}})^2}{\sum_{hkl} (\Delta 2\theta_{hkl}^{\text{эксп}})^2}, \quad (1)$$

где $\Delta 2\theta_{hkl}^{\text{эксп}}$ – погрешность экспериментально определенной координаты линии (hkl) , а $(2\theta_{hkl}^{\text{эксп}} - 2\theta_{hkl}^{\text{расчет}})$ – разность между экспериментальной и полученной обратным расчетом по ПРМ координатами линии (hkl) .

Критическим ($F_{\text{кр}}$) считается уровень, обеспечивающий достоверность соответствия выше 95%. Этот параметр является важным, он позволяет проверить соответствие экспериментальных координат рентгеновских линий их координатам, заданным расчетом МНК, и поэтому априорно отвечающим заданной правильной сингонии решетки. Если такого соответствия нет, то будут наблюдаться значительные смещения экспериментальных координат линий от расчетных, и критерий Фишера превысит свое критическое значение.

Кроме того, для контроля искажения решетки существующей фазы и отклонения от правильной ее симметрии вследствие образования локальных атомных смещений можно использовать оценку ширины ее рентгеновских линий (на половине высоты). Так, в работах [10, 14, 16, 33] было показано, что в сплавах Ti–50.0 и Ti–51.0%Ni в интервале температур протекания предпереходных явлений и образования соответствующих наноразмерных доменов промежуточных сдвиговых структур наблюдается зна-

чительное уширение линии $\{110\}$ $B2$ -аустенита, еще до начала самого превращения. Уширение при подходе к температуре начала $B2 \rightarrow B19'$ или $B2 \rightarrow R$ -превращения “сверху” составляет более 25% от изначального значения ширины линии. Поэтому для оценки совершенства сохранения типа (сингонии) кристаллической решетки мартенсита была измерена ширина рентгеновских линий мартенсита $(002)_{B19'}$ для СПФ Ti–50.26Ni и $(111)_{\alpha''}$ для Ti–18Zr–12Nb в интервале температур существования мартенсита от -180°C до $\geq A_n$ при варьировании скорости изменения температуры и изотермической выдержке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование стабильности параметров решетки мартенсита при изотермической выдержке

Для исследования стабильности ПРМ при изотермической выдержке были выбраны два режима длительной выдержки: (1) нагрев до температуры начала потери стабильности мартенситом ($\geq A_n$) в камере со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин.}$, съемка рентгенограммы в течение 60 мин, затем съемка после выдержки 12 ч при этой температуре; (2) съемка при $T_{\text{комн}}$ через <1 минуты после закалки от температуры ($\geq A_n$), затем съемка после выдержки 30 суток при $T_{\text{комн}}$, где мартенсит стабилен.

На рис. 3 представлены рентгенограммы сплавов Ti–50.26Ni и Ti–18Zr–12Nb, полученные в эксперименте с выдержкой по режиму 1. Выдержку проводили *in situ* в термокамере R300 дифрактометра. Как видно из рис. 3а, после нагрева сплава Ti–50.26Ni до температуры выдержки 70°C фазовый состав представлен как $B19'$ -мартенситом, так и $B2$ -аустенитом. После выдержки в течение 12 ч добавляется некоторое количество аустенита, а форма профилей линий мартенсита на рентгенограмме и их угловые координаты не изменяются. Аналогично фазовый состав сплава Ti–18Zr–12Nb (рис. 3б) после нагрева до температуры 150°C представлен как α'' -мартенситом, так и небольшим количеством β -фазы, а форма профилей и координаты линий на рентгенограмме в ходе выдержки в течение 12 ч также не изменяются.

На рис. 4 приведены результаты измерений, проведенных после выдержки по режиму 2. Как видно из рис. 4а, при $T_{\text{комн}}$ фазовый состав сплава Ti–50.26Ni представлен $B19'$ -мартенситом и небольшим количеством промежуточной R -фазы. Фазовый состав сплава Ti–18Zr–12Nb при $T_{\text{комн}}$ представлен α'' -мартенситом (рис. 4б). Выдержка в течение 30 дней не приводит к изменению положений линий на рентгенограммах.

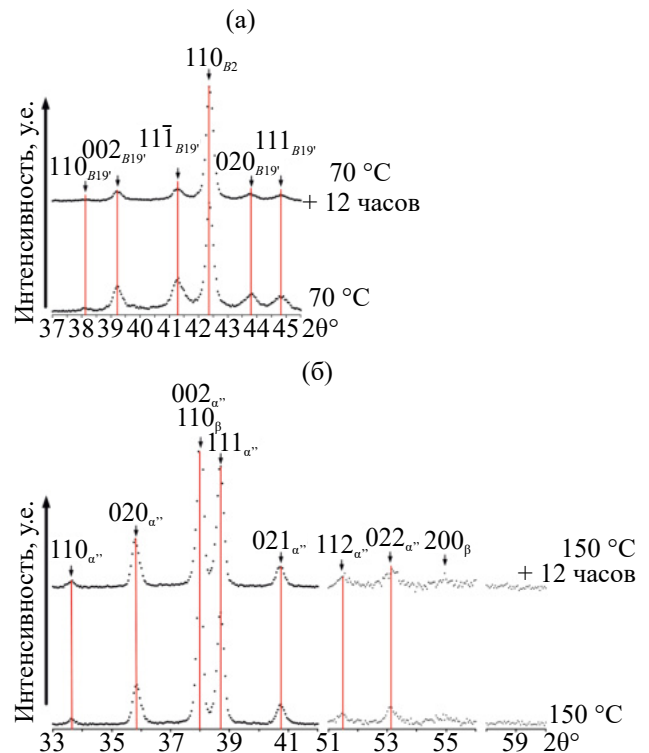


Рис. 3. Рентгенограммы СПФ Ti–50.26Ni (а) и Ti–18Zr–12Nb (б), полученные в ходе эксперимента с выдержкой при температуре начала потери стабильности мартенсита в течение 12 ч.

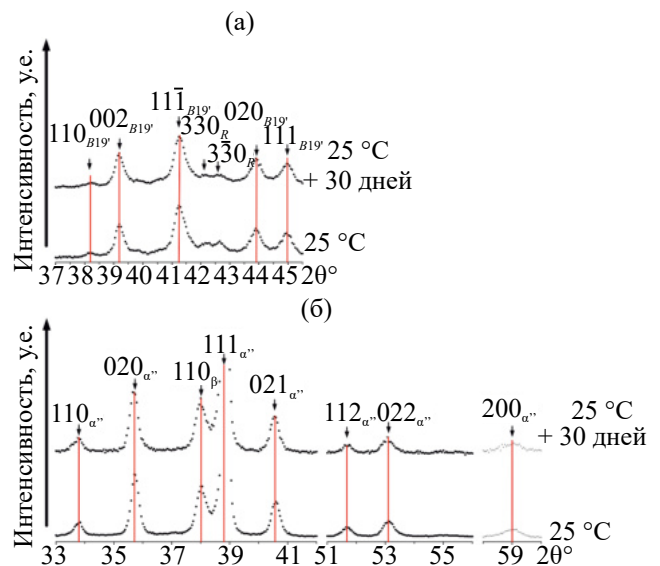


Рис. 4. Рентгенограммы СПФ Ti–50.26Ni (а) и Ti–18Zr–12Nb (б), полученные в ходе эксперимента с выдержкой при $T_{\text{комн}}$ в течение 30 дней.

На основании полученных рентгенограмм были определены параметры решетки мартенсита каждого сплава, включая объем элементарной ячейки мартенсита, значения критерия Фишера и ширины на половине высоты рентгеновских

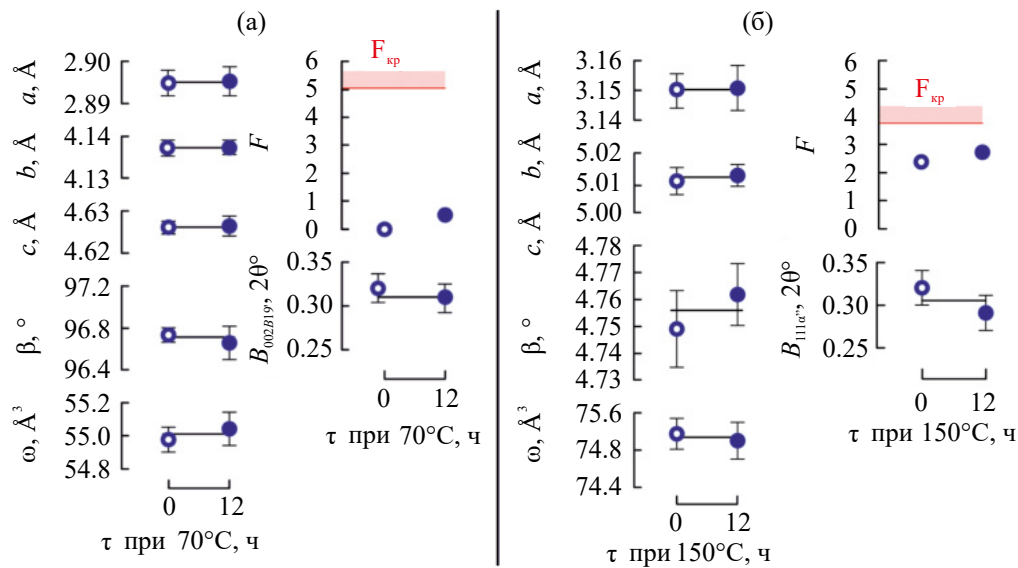


Рис. 5. Параметры решетки мартенсита, критерий Фишера и ширина рентгеновских линий мартенсита $(002)_{B19'}$ СПФ Ti–50.26Ni (а) и $(111)_{\alpha''}$ Ti–18Zr–12Nb (б) в ходе выдержки по режиму 1 при температурах потери стабильности мартенсита.

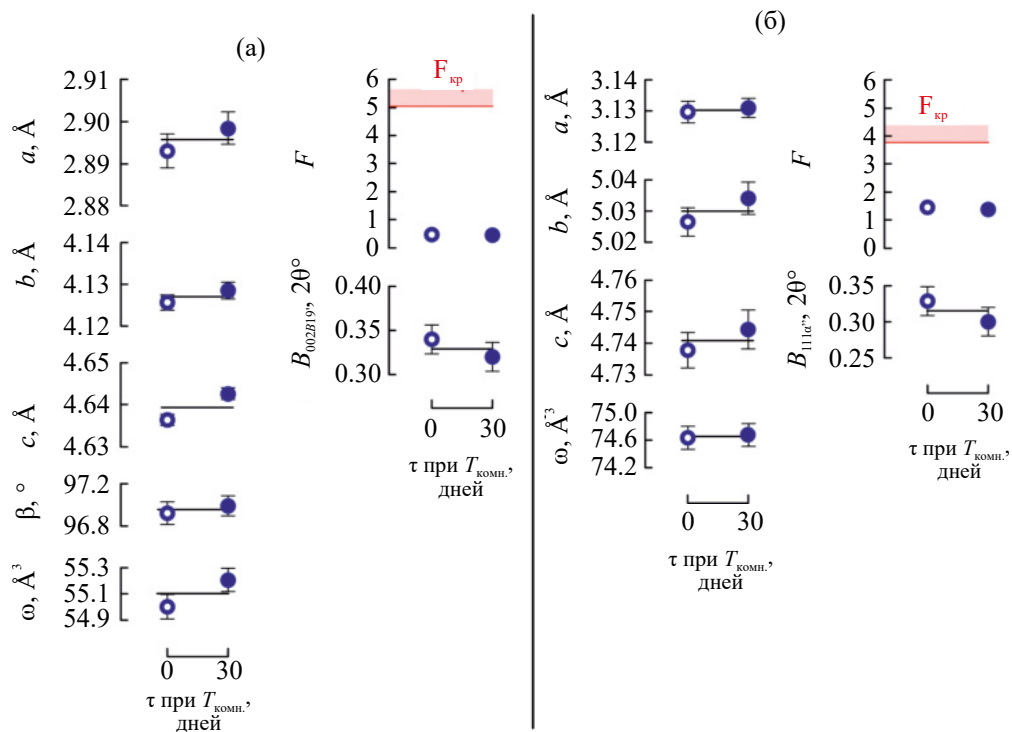


Рис. 6. Параметры решетки мартенсита, критерий Фишера и ширина на половине высоты рентгеновских линий мартенсита $(002)_{B19'}$ СПФ Ti–50.26Ni (а) и $(111)_{\alpha''}$ Ti–18Zr–12Nb (б) в ходе выдержки по режиму 2 при $T_{\text{комн}}$.

линий мартенсита $(002)_{B19'}$ для СПФ Ti–50.26Ni и $(111)_{\alpha''}$ для Ti–18Zr–12Nb. На рис. 5 представлены результаты расчетов и измерений для выдержки по режиму 1 при температурах потери стабильности мартенсита, а на рис. 6 для выдержки по режиму 2 при $T_{\text{комн}}$.

Как видно из рис. 5 и 6, во всех исследованных случаях параметры решеток мартенсита в обоих сплавах остаются постоянными в пределах погрешностей. Т. е., как $B19'$ -мартенсит в СПФ Ti–Ni, так и α'' -мартенсит в СПФ Ti–Zr–Nb имеют постоянные параметры кристалличе-

ской решетки при изотермической выдержке в области температур интервала их существования от $T_{\text{комн.}}$ и выше. Кроме того, во всех случаях критерий Фишера меньше критического значения: $F_{\text{кр}}=5.05$ для СПФ Ti–50.26Ni и $F_{\text{кр}}=3.79$ для Ti–18Zr–12Nb, а ширина рентгеновских линий в ходе выдержки не возрастает. Это свидетельствует о том, что решетка мартенсита в обоих сплавах приобретает свои параметры еще до начала выдержки и сохраняет их величины постоянными, а свою сингонию совершенной, не искажающаяся в ходе изотермической выдержки.

Исследование параметров решетки мартенсита при изменении скоростей нагрева и охлаждения

Поскольку при длительных выдержках в высокотемпературной части интервала существования мартенсита не были зафиксированы какие-либо изменения решетки мартенсита, было решено ужесточить условия эксперимента, максимально ограничив время охлаждения и/или нагрева и пребывания при температуре сканирования рентгенограммы. Для этого провели эксперименты *in situ* и *ex situ* при варьировании скоростей нагрева и охлаждения. При этом температурный интервал исследований расширили в сторону низких температур до криогенных ($\leq -180^\circ\text{C}$). В последнем случае использовали и прямое охлаждение жидким азотом для максимальной скорости фиксации высокотемпературного состояния решетки мартенсита. Для исследования влияния скоростей нагрева и охлаждения на параметры решетки мартенсита были выбраны следующие схемы эксперимента (см. рис. 7).

В интервале от $T_{\text{комн.}}$ вверх в нижнюю часть области неустойчивости мартенсита:

1) медленные ($0.03^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрев и охлаждение в термокамере R300 дифрактометра со съемками рентгенограмм *in situ* до нагрева, сразу после нагрева и сразу после охлаждения;

2) медленный ($0.03^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрев, выдержка 1 ч и быстрое ($6^\circ\text{C}/\text{с}$) охлаждение со съемками рентгенограмм до нагрева и после охлаждения при $T_{\text{комн.}}$;

3) быстрый ($6^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрев, выдержка 1 ч и медленное ($0.03^\circ\text{C}/\text{с}$) охлаждение со съемками рентгенограмм до нагрева и после охлаждения при $T_{\text{комн.}}$;

4) быстрый ($6^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрев, выдержка 1 ч и быстрое ($6^\circ\text{C}/\text{с}$) охлаждение со съемками рентгенограмм до нагрева и после охлаждения при $T_{\text{комн.}}$.

В интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ вниз до $\leq -180^\circ\text{C}$:

5) медленное ($0.03^\circ\text{C}/\text{с}$) охлаждение и нагрев в термокамере R300 дифрактометра со съемками рентгенограмм до охлаждения, сразу после охлаждения и сразу после нагрева;

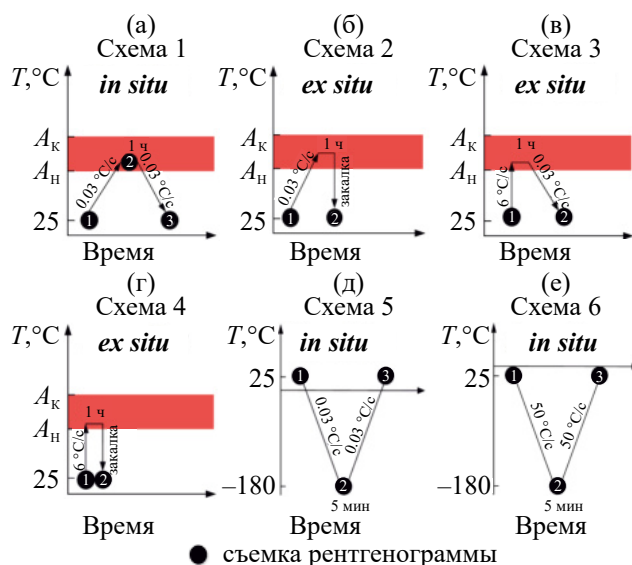


Рис. 7. Схемы эксперимента по поиску скоростной зависимости параметров решетки мартенсита в СПФ Ti–50.26Ni и Ti–18Zr–12Nb: а–г – в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до температуры неустойчивости мартенсита; д, е – в интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ до $\leq -180^\circ\text{C}$; а, д – медленные нагрев и охлаждение, б – медленный нагрев и быстрое охлаждение; в – быстрый нагрев и медленное охлаждение; г, е – быстрые нагрев и охлаждение.

б) быстрое ($>50^\circ\text{C}/\text{с}$) охлаждение прямой подачей жидкого азота на образец и быстрый ($>50^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрев прямым потоком теплого ($+200^\circ\text{C}$) воздуха с ускоренными (5 мин на весь спектр) съемками рентгенограмм до охлаждения, сразу после охлаждения и сразу после нагрева. При этом съемка первых линий $(002)_{B19'}$, $(110)_{\alpha'}$ и $(020)_{\alpha'}$ происходит меньше, чем за первые 50 с.

На рис. 8 представлены рентгенограммы сплава Ti–50.26Ni, снятые в ходе экспериментов по двум самым “мягким” и двум самым “жестким” схемам нагрева–охлаждения. Как видно из рис. 8, фазовый состав сплава Ti–50.26Ni представлен в основном $B19'$ -мартенситом, за исключением схемы эксперимента *in situ* с медленными нагревом до 70°C и охлаждением (рис. 8а), где при нагреве наблюдается появление пика $\{110\}_{B2}$, который при последующем охлаждении до $T_{\text{комн.}}$ исчезает. При этом в экспериментах, где были проведены нагревы (рис. 8а) или охлаждения (рис. 8в, г) *in situ*, наблюдаются обратимые анизотропные смещения линий $B19'$ -мартенсита. Так, при нагреве до 70°C линии $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$ смещаются нормально в сторону меньших углов в соответствии с обычным тепловым расширением, тогда как линии $(002)_{B19'}$ и $(1\bar{1}\bar{1})_{B19'}$ смещаются в сторону больших углов, а линия $(110)_{B19'}$ смещается незначительно. При охлаждении до -180°C наблюдаются противоположные смеще-

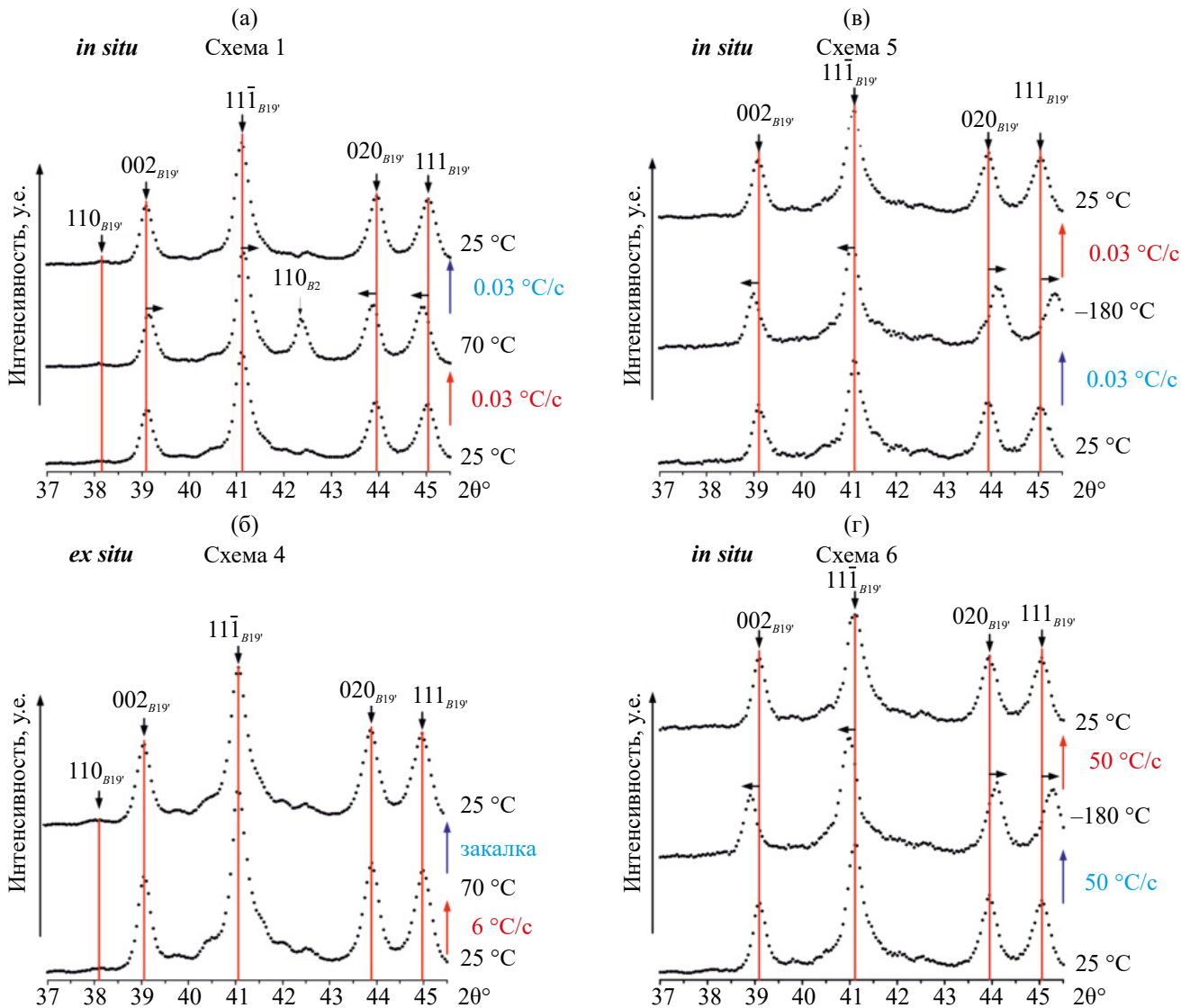


Рис. 8. Рентгенограммы СПФ Ti–50.26Ni, полученные по схемам: а, б – в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до 70 °С, в, г – в интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ до $\leq -180^\circ\text{C}$; а, в – медленные нагрев и охлаждение; б, г – быстрые нагрев и охлаждение.

ния этих линий. После возвращения в исходное состояние при $T_{\text{комн.}}$ угловые координаты всех линий мартенсита совпадают с исходными. Такое "аномальное" анизотропное смещение линий, как было сказано выше, связано с анизотропным изменением соответствующих параметров решетки $B19'$ -мартенсита. В остальных рентгенограммах, полученные при одинаковой температуре, идентичны независимо от того, до или после каких режимов нагрева–охлаждения они были сняты. Следовательно, в условиях использованных скоростей нагрева–охлаждения ПРМ всегда успевают принять значения, соответствующие данной температуре.

На рис. 9 представлены рентгенограммы сплава Ti–18Zr–12Nb, снятые в ходе экспери-

ментов по двум самым "мягким" (рис. 9а, в) и двум самым "жестким" (рис. 9б, г) схемам нагрева–охлаждения из шести. Как видно из рис. 9, фазовый состав сплава Ti–18Zr–12Nb при $T_{\text{комн.}}$ до нагрева или в интервале отрицательных температур представлен только α'' -мартенситом с линиями $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(002)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(112)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$ и $(200)_{\alpha''}$. В схемах эксперимента с нагревами до 150 °С (как на рис. 9а) наблюдается образование некоторого количества β -фазы, что следует из появления пика $\{200\}_{\beta}$ и увеличения интенсивности пика, создаваемого наложением $(002)_{\alpha''}$ и $\{110\}_{\beta}$, которое сохраняется при последующем охлаждении до $T_{\text{комн.}}$. Однако в случае быстрого нагрева до 150 °С и последующего быстрого охлаждения до $T_{\text{комн.}}$ наблюдается аномально

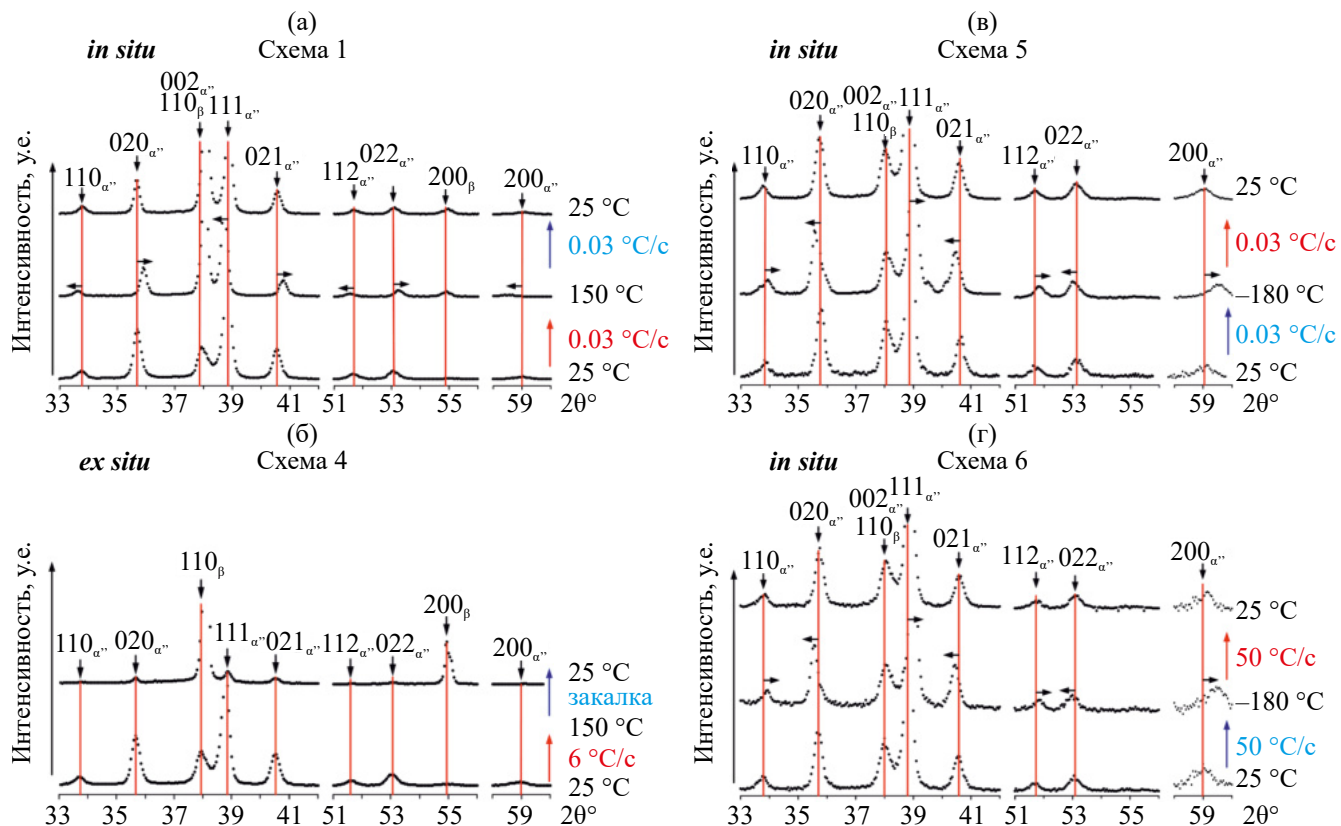


Рис. 9. Рентгенограммы СПФ Ti–18Zr–12Nb, полученные по схемам: а, б — в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до 150 °C; в, г — в интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ до ≤ -180 °C; а, д — медленные нагрев и охлаждение; б, г — быстрые нагрев и охлаждение.

большое количество β -фазы при значительном ослаблении пиков α'' -мартенсита (см. рис. 9б). Такое поведение нетипично, воспроизводимо при повторении эксперимента, однако не имеет однозначного объяснения и требует отдельного тщательного изучения. В экспериментах с нагревом *in situ* (рис. 9а) или охлаждениями *in situ* (рис. 9в, г) наблюдается анизотропное смещение линий α'' -мартенсита при изменении температуры. Так, при нагреве линии $(110)_{\alpha''}$, $(112)_{\alpha''}$ и $(200)_{\alpha''}$ смещаются нормально в сторону меньших углов, тогда как линии $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$ и $(022)_{\alpha''}$ смещаются в сторону больших углов. Такое анизотропное смещение линий, как и в случае СПФ Ti–Ni, является типичным, оно наблюдалось ранее в сплавах системы Ti–Zr–Nb, Ti–Nb и других титановых СПФ при нагреве-охлаждении и связано с анизотропным изменением параметров решетки α'' -мартенсита. Положения же линий α'' -фазы, как и в случае $B19'$ -мартенсита, при одинаковой температуре идентичны независимо от того, до или после каких режимов нагрева-охлаждения они были сняты.

Таким образом, независимо от скорости охлаждения и нагрева в пределах от 0.03 до ≥ 50 °C/c в интервале температур от ≤ -180 до 70 °C (для

Ti–50.26Ni) и до 150 °C (для Ti–18Zr–12Nb) рентгеновские линии мартенсита всегда успевают занять свои угловые положения, а ПРМ — свои значения, соответствующие анизотропии решетки при данной температуре.

На основании полученных по всем экспериментальным схемам рентгенограмм были определены положения пиков $B19'$ - и α'' -мартенситов, рассчитаны параметры их решеток с оценкой критерия Фишера и определена ширина на половине высоты рентгеновских линий мартенсита $002_{B19'}$ и $111_{\alpha''}$. Результаты расчетов и измерений представлены на рис. 10.

Как видно из рис. 10а, изменение температуры в экспериментах *in situ* приводит к анизотропному изменению параметров решетки $B19'$ -мартенсита в СПФ Ti–Ni: параметры a и b увеличиваются при нагреве, тогда как параметр c и угол β уменьшаются. При этом объем элементарной ячейки ω нормально увеличивается при нагреве. Такое анизотропное поведение наблюдалось и ранее и характерно для сплавов Ti–Ni [3, 15]. Например, на рис. 11 представлены результаты расчетов температурных зависимостей ПРМ, критерия Фишера F и кристаллографического ресурса обратимой

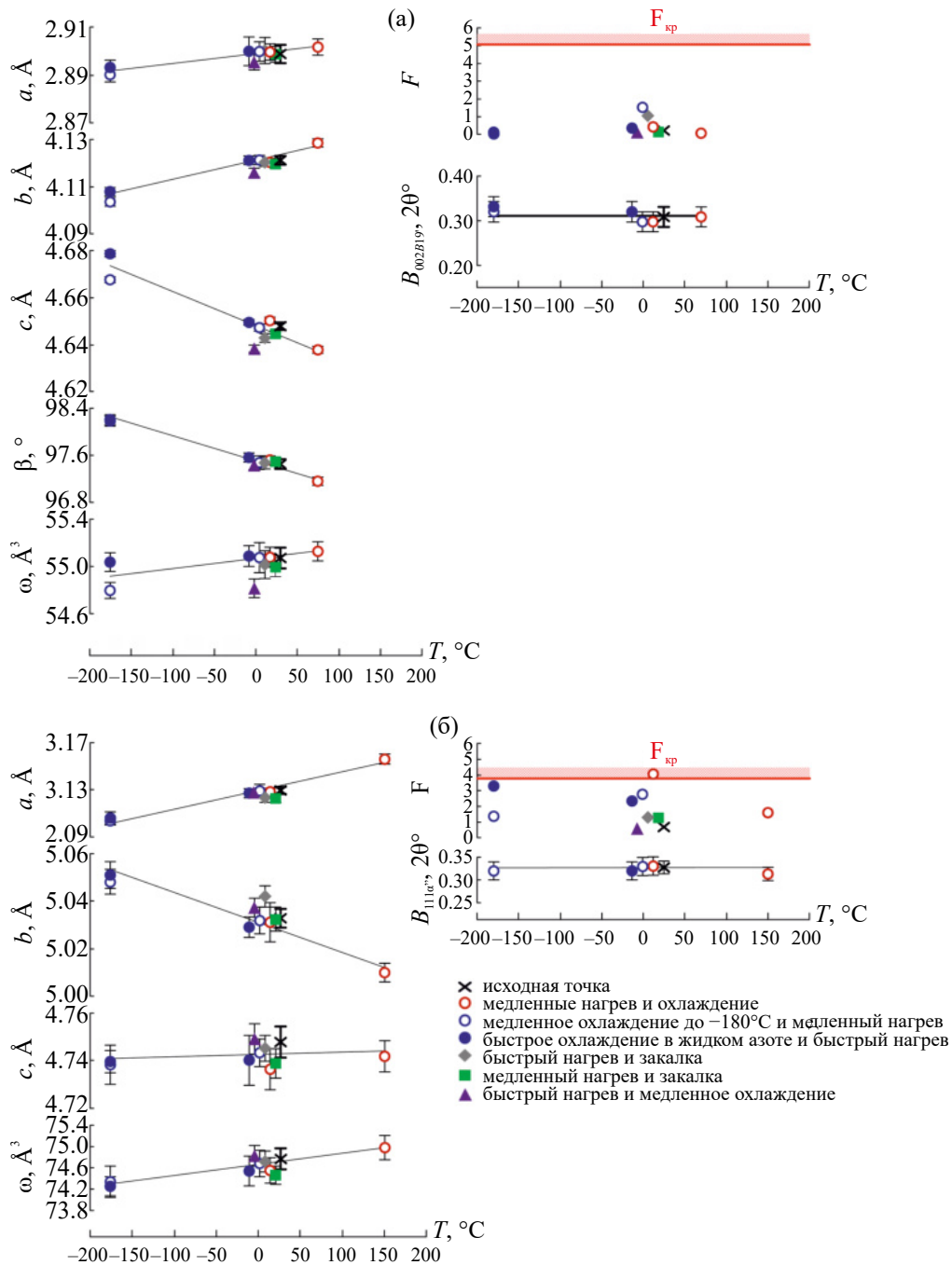


Рис. 10. (а) параметры решетки $B19'$ -мартенсита a , b , c , β , объем элементарной ячейки мартенсита $\omega = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$, критерий Фишера (F) и ширина рентгеновской линии $B_{002B19'}$ СПФ Ti-50.26Ni; (б) параметры решетки α' -мартенсита a , b , c , объем элементарной ячейки мартенсита $\omega = a \cdot b \cdot c$, критерий Фишера (F) и ширина рентгеновской линии $B_{111\alpha'}$ СПФ Ti-18Zr-12Nb, полученные по разным схемам нагрева–охлаждения.

деформации $\epsilon_{\max}$ закаленных сплавов Ti–Ni в практически значимом интервале концентраций от 50.00 до 51.05% Ni, проведенных по рентгенограммам из работы [3]. Температурные зависимости ПРМ для СПФ Ti–50.26Ni, представленные на рисунке 10а, хорошо соответствуют этим данным.

Во всех экспериментах с разными скоростями нагрева–охлаждения получаемые значения параметров решетки $B19'$ -мартенсита в пределах погрешности совпадают, что свидетельствует об отсутствии их скоростной зависимости в исследуемых пределах скоростей нагрева–охлаждения от 0.03 до 50°C/с. Во всех экспериментах

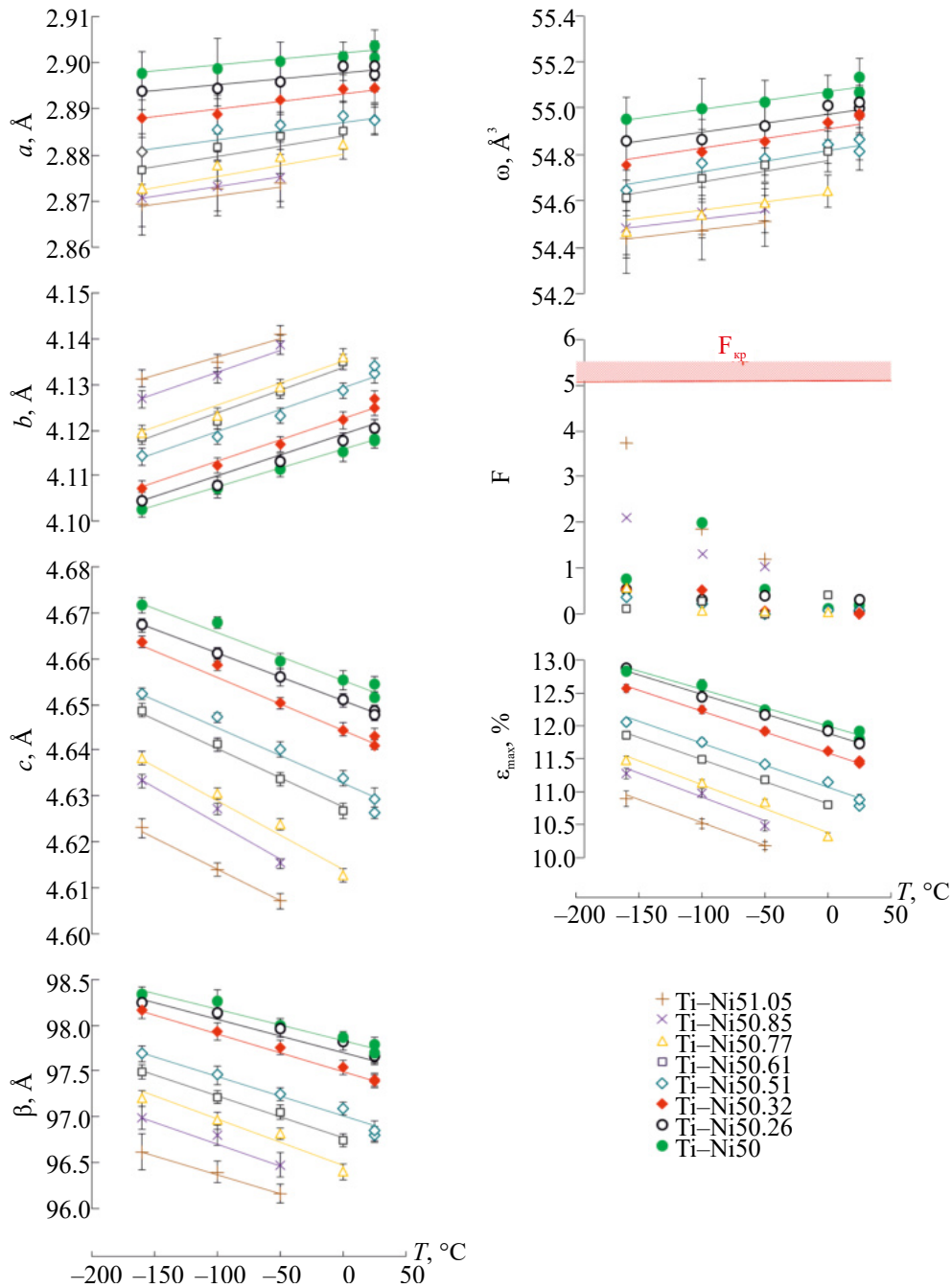


Рис. 11. Температурные зависимости параметров решетки $B19'$ -мартенсита, критерия Фишера F и максимальной деформации решетки $\epsilon_{\max}$ при $B2 \leftrightarrow B19'$ -превращении в закаленных от 700°C сплавах $\text{Ti}-(50.0-51.05)\% \text{Ni}$. Расчет по рентгенограммам из работы [3].

критерий Фишера F не превышает 2, что гораздо меньше, чем $F_{\text{кр}} = 5.05$. Это означает, что решетка мартенсита сохраняет свою неискаженную сингонию в ходе всего эксперимента. Кроме того, ширина линии $B_{002B19'} \approx 0.3^\circ$ остается неизменной в ходе всего эксперимента, даже при 70°C , когда мартенсит теряет свою стабильность и начинает частично превращаться в $B2$ -аустенит. Это означает отсутствие появления и развития

локальных смещений в $B19'$ -мартенсите (например, предположенных в [28] флуктуационных доменов с решеткой высокотемпературной β -фазы), т. е. предпереходных явлений, при подходе к обратному $B19' \rightarrow B2$ -мартенситному превращению. Ведь, как было показано в случае бинарных сплавов $\text{Ti}-\text{Ni}$, приближение к температуре M_s “сверху” в $B2$ -аустените приводит к значительному уширению линий $\{110\}$ этого ау-

стенита: она увеличивается на 25% [8, 13, 14, 17, 29, 34, 35].

Такое уширение обусловлено развитием предмартенситных искажений решетки $B2$ -аустенита, вызванных образованием наноразмерных доменов — промежуточных структур сдвига, которые в последующем станут кристаллами мартенсита, что было убедительно показано в [8, 13, 14, 17, 34, 35]. Следовательно в случае обратного мартенситного превращения можно сделать заключение, что если ширина рентгеновских линий мартенсита $(002)_{B19'}$ в СПФ Ti–50.26Ni и $(111)_{\alpha'}$ в Ti–18Zr–12Nb остается постоянной, то это свидетельствует об отсутствии формирования локальных аустенитоподобных смещений или кластеров решетки аустенита в решетке мартенсита. Таким образом, можно сделать вывод о сохранении совершенной, неискаженной сингонии решетки $B19'$ -мартенсита при стремлении ее параметров к соответствующим параметрам решетки аустенита. При этом с приближением к температуре A_s (как и при удалении от нее) и при выходе в интервал A_s – A_f решетки непревращенных кристаллов мартенсита претерпевают постепенную однородную деформацию, приобретая параметры решетки, соответствующие данной температуре.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае сплава Ti–Zr–Nb. Так, из рис. 10б видно, что повышение температуры в экспериментах *in situ* приводит к увеличению параметра a решетки α' -мартенсита, тогда как параметр b уменьшается, а c , изначально близкий к параметру c β -фазы — не изменяется в пределах погрешности. Объем ω элементарной ячейки α' -мартенсита нормально увеличивается при нагреве. Такое “аномальное” поведение параметров решетки α' -мартенсита характерно для сплавов системы Ti–Zr–Nb [6, 20, 21]. При этом значения параметров решетки α' -мартенсита, полученные при разных скоростях и по разным схемам нагрева—охлаждения, совпадают между собой в пределах погрешности при каждой температуре в исследованном диапазоне. Таким образом, отсутствует скоростная зависимость параметров решетки α' -мартенсита в исследуемых условиях. Критерий F не превышает $F_{кр}=3.79$. Только в одном случае $F=4$, что незначительно превышает $F_{кр}$. При этом в ходе всех проведенных экспериментов ширина рентгеновской линии $(111)_{\alpha'}$ мала и остается постоянной $B_{111\alpha'} \approx 0.3^\circ$, что также свидетельствует об отсутствии значимых локальных смещений в α' -мартенсите даже в области начала обратного $\alpha' \rightarrow \beta$ -мартенситного превращения. Иными словами, и решетка α' -мартенсита сохраняет свою неискаженную сингонию.

Таким образом, и β -фаза, как и $B2$ -фаза в сплаве Ti–Ni, образуется из α' -мартенсита без предпереходных явлений в ходе обратного превращения, а до начала превращения каждый кристалл мартенсита претерпевает постепенную однородную деформацию параметров своей решетки в сторону соответствующих параметров решетки β -фазы, при этом без явного инкубационного периода.

Такое превращение при нагреве без предпереходных явлений и образования зародышей новой фазы не является уникальным, как и стремление параметров решетки низкотемпературной фазы к “генетически” связанным параметрам высокотемпературной фазы. На основе рентгенограмм из работы [3] были получены температурные зависимости долей R -фазы и $B2$ -аустенита при нагреве сплава Ti–50.61Ni после ТМО по режиму $e=1.7+450^\circ\text{C}$, 1 ч, а также определены координаты линий $(330)_R$, $(\bar{3}\bar{3}0)_R$, $(444)_R$, $(550)_R$ и $(\bar{5}\bar{5}0)_R$ и ширина рентгеновских линий $(444)_R$, $(550)_R$ R -фазы (рис. 12). Линии $(444)_R$ и $(550)_R$ R -фазы свободны от наложения пиков других фаз, и их ширина связана непосредственно с особенностями кристаллической решетки R -фазы.

Как видно из рис. 12, при температурах ниже -60°C количество R -фазы практически не меняется, тогда как при нагреве выше этой температуры развивается $R \rightarrow B2$ -превращение. Во всем интервале исследуемых температур наблюдается анизотропное смещение линий R -фазы: линии $(330)_R$, $(444)_R$ и $(550)_R$ смещаются в сторону больших углов при нагреве, тогда как линии $(\bar{3}\bar{3}0)_R$ и $(\bar{5}\bar{5}0)_R$ смещаются в сторону меньших углов. Причем такое смещение становится более выраженным при достижении температур $R \rightarrow B2$ -превращения, которое начинается в интервале между -60 и -20°C , и при достижении верхней точки эксперимента ($+60^\circ\text{C}$) доля R -фазы составляет 20%.

Как и в случае $B19'$ -мартенсита, такое анизотропное смещение линий, отвечающее уменьшению ромбоэдрического искажения решетки, свидетельствует о стремлении параметров решетки R -фазы к соответствующим “генетически” связанным параметрам решетки $B2$ -аустенита. При этом полного совпадения компонент пар линий $(330)_R$ — $(\bar{3}\bar{3}0)_R$ и $(550)_R$ — $(\bar{5}\bar{5}0)_R$ не происходит вплоть до исчезновения R -фазы. Во время нагрева до начала $R \rightarrow B2$ -превращения и до захвата им половины объема ширина рентгеновских линий $(444)_R$ и $(550)_R$ R -фазы не изменяется и остается такой же, как и у чистой R -фазы при -180°C , что свидетельствует об однородности деформации ее решетки и отсут-

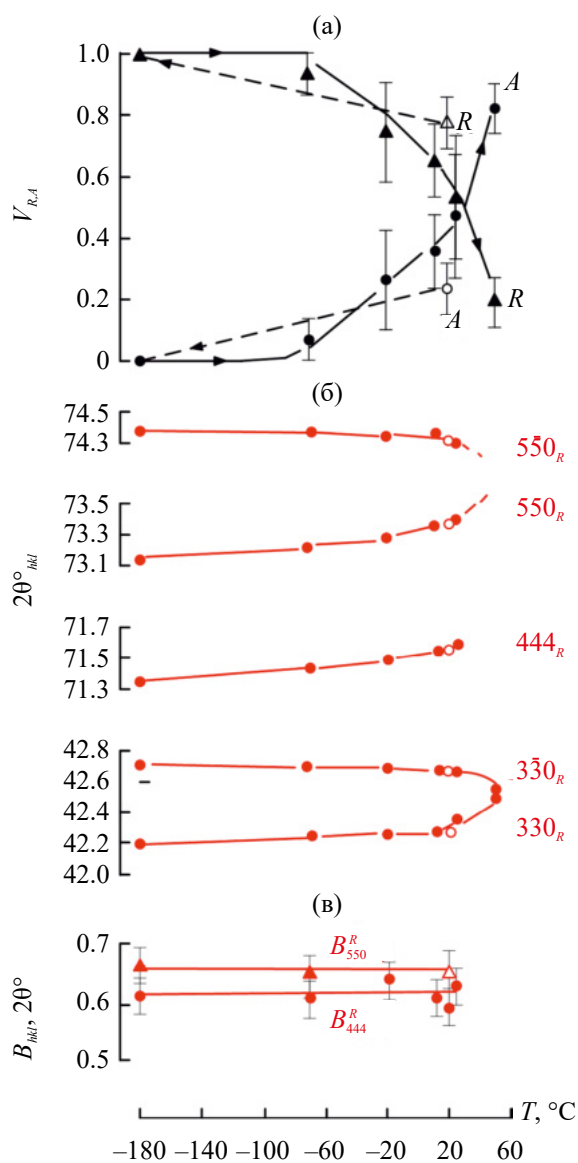


Рис. 12. Температурные зависимости долей R -фазы и $B2$ -аустенита (а) ($\circ$, Δ) – исходное состояние после закалки при $T_{\text{комн}}$ перед последующим глубоким охлаждением ($\bullet$, $\blacktriangle$) – после глубокого охлаждения и в ходе последующего отогрева, угловых координат линий (330)_R, (330)_R, (444)_R, (550)_R и (550)_R (б) и ширины рентгеновских линий (444)_R, (550)_R (в) R -фазы сплава Ti–50.61Ni после $e=1.7+450^\circ\text{C}$, 1 ч. На основе рентгенограмм, полученных в работе [3].

ствии предпереходных явлений и образования нанодоменов с решеткой $B2$ -фазы в ходе этого превращения. Т. е. поведение решеток $B19'$ -мартенсита и R -мартенсита в сплавах на основе Ti–Ni и α'' -мартенсита в сплавах системы Ti–Zr–Nb в этом аспекте аналогично и носит в разной степени черты превращения II рода.

Важно отметить, что не следует путать однородное непрерывное и обратимое изменение решетки мартенсита при стремлении параметров

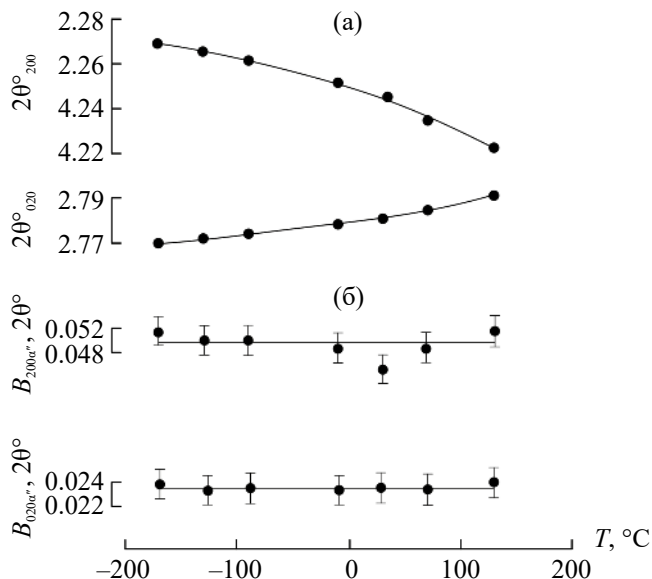


Рис. 13. Температурные зависимости угловых координат (а) и ширины (б) рентгеновских линий (020) и (200) α'' -фазы сплава Ti–22Nb. На основании данных из [28].

решетки мартенсита к соответствующим связанным с ними параметрам решетки аустенита до начала обратного превращения с предложенным Ahadi и Sun в [36] и опровергнутым в [37, 38] механизмом, включающим неоднородное непрерывное изменение решетки непосредственно в ходе самого мартенситного превращения.

Кроме того, интересно, что расчет ширины линий (020) и (200) α'' -фазы сплава Ti–22Nb по их рентгеновским (синхротронным) профилям, приведенным в работе [28], в которой был предложен флуктуационный механизм анизотропных изменений решетки α'' -мартенсита, также свидетельствует о неизменности ширины линий в интервале от -170 до 130°C (рис. 13). В то же время в этом интервале наблюдается анизотропное смещение линий α'' -фазы: при нагреве линия (020) _{α''} смещается в сторону меньших углов, тогда как линия (200) _{α''} – в сторону больших.

ВЫВОДЫ

По результатам исследования поведения кристаллических решеток низкотемпературных (мартенситных) фаз СПФ Ti–50.26 Ni (ат. %) и Ti–18Zr–12Nb (ат.%) при нагреве-охлаждении с разными скоростями в интервале температур от $\leq -180^\circ\text{C}$ (значительно ниже M_f) до температуры частичного обратного превращения, то есть потери стабильности мартенситом (соответственно 70°C и 150°C), а также при изотермических выдержках, можно сделать следующие выводы:

1. При нагреве–охлаждении в исследованном диапазоне температур происходит обратимое

анизотропное изменение параметров решетки мартенсита (ПРМ) $B_{19'}$ -фазы в Ti–50.26 Ni и α'' -фазы в Ti–18Zr–12Nb. Анизотропия изменения параметров решетки мартенсита при нагреве такова, что они стремятся к “генетически” связанным с ними параметрам решетки высокотемпературной фазы (B_2 и β), но не достигают их к моменту обратного превращения (кроме параметра c в Ti–18Zr–12Nb, который изначально близок к соответствующему параметру решетки β -фазы).

2. Параметры решетки мартенсита обратимы во всем исследованном интервале температур при различных комбинациях скоростей нагрева и охлаждения (от $0.03^\circ\text{C}/\text{с}$ до $>50^\circ\text{C}/\text{с}$), величины ПРМ не зависят от времени рентгеновской съемки или выдержки при данной температуре в интервале существования мартенсита. Это справедливо даже для температуры -180°C , при которой диффузионные и другие релаксационные процессы не реализуются в этих сплавах, а соответствующие этой температуре ПРМ успевают установиться даже при резкой закалке от $T_{\text{комн.}}$. Можно предположить, что ПРМ принимают соответствующие данной температуре значения сразу по достижении этой температуры (без инкубационного периода).

3. Ширина рентгеновских линий мартенсита ($B_{002B_{19'}}$ и $B_{111\alpha''}$) и форма их профиля при любых комбинациях скоростей нагрева и охлаждения и временах выдержки в исследованных пределах не изменяются. Это указывает на отсутствие явлений, подобных предмартенситным, приводящим к обратимому уширению рентгеновских линий аустенита с приближением к точке M_s в области формирования нанодоменов промежуточной структуры сдвига. Величина критерия Фишера (F), определяющего приемлемость решения задачи расчета параметров решетки мартенсита в рамках принятых типов решетки (моноклинной для $B_{19'}$ и орторомбической α''), нигде не превышает критическую. Это также свидетельствует о сохранении неискаженной сингонии решетки мартенсита и изменении решетки как целого — путем постепенного однородного сдвига — при приближении к интервалу обратного его превращения. Признаки реализации флуктуационной модели развития анизотропных изменений ПРМ отсутствуют.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10167, <https://rscf.ru/project/21-73-10167/> (термомеханическая обработка, проведение рентгенографических исследований) и Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” НИТУ МИСИС К6-2023-001 (получение сплавов и их предварительная обработка).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyazaki S., Kimura S., Otsuka K., Suzuki Y. The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in ti-ni single crystals // Scripta Metal. 1984. V. 18. P. 883–888.
2. Saburi T., Yoshida M., Nenno S. Deformation Behavior of Shape Memory Ti–Ni Alloy Crystals // Scripta Metal. 1984. V. 18. P. 363–366.
3. Прокошкин С.Д., Коротицкий А.В., Браиловский В., Инаекян К.Э., Дубинский С.М. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti–Ni с памятью формы // ФММ. 2011. Т. 112. С. 180–198.
4. Kim H.Y., Miyazaki S. Martensitic transformation and superelastic properties of Ti–Nb based alloys // Mater. Trans. 2015. V. 56. P. 625–634.
5. Dubinskiy S., Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Korotitskiy A. In situ x-ray diffraction strain-controlled study of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys: crystal lattice and transformation features // Materials Characterization. 2014. V. 88. P. 127–142.
6. Konopatsky A., Dubinskiy S., Zhukova Y., Sheremetev V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Filonov M.R. Ternary ti-zr-nb and quaternary Ti–Zr–Nb–Ta shape memory alloys for biomedical applications: structural features and cyclic mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 702. P. 301–311.
7. Пушин В.Г., Муслов С.А., Хачин В.Н. Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование В2-соединений на основе TiNi // ФММ. 1987. Т. 64. С. 802–808.
8. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Кондратьев В.В., Муслов С.А., Павлова С.П. Структура и свойства В2 соединений титана. I. Предмартенситные явления // ФММ. 1988. Т. 66. С. 350–358.
9. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
10. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Иванова Л.Ю., Воронин В.П., Юрченко Л.И. Особенности микроструктуры и фазовых превращений в тройных сплавах Ti50Ni50–XCo с эффектом памяти формы. II. Ромбоэдрический Мартенсит // ФММ. 1994. Т. 77. С. 130–141.
11. Миронов Ю.П., Кульков С.Н. Исследование мартенситного превращения в TiNi методом рентгенодифракционного кино // Изв. вузов. Физика. 1994. Т. 37. С. 49–54.
12. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Юрченко Л.И., Муслов С.А., Иванова Л.Ю., Соколова А.Ю. Микроструктура и физические свойства сплавов системы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ с эффектами памяти формы. Сообщение II. Упругие свойства // ФММ. 1995. Т. 79. С. 70–76.

13. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Пред-переходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998, 368 с.
14. Prokoshkin S.D., Brailovski V., Turenne S., Khmelevskaya I.Y., Korotitskiy A.V., Trubitsyna I.B. Concentration, temperature and deformation dependences of martensite lattice parameters in binary Ti–Ni shape memory alloys // J. Phys. IV. 2003. V. 112. P. 651–654.
15. Prokoshkin S., Korotitskiy A., Brailovski V., Turenne S., Khmelevskaya I.Y., Trubitsyna I.B. On the lattice parameters of phases in binary Ti–Ni shape memory alloys // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 4479–4492.
16. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З., Браиловский В., Валиев Э.З., Волков А.Е., Глезер А.М., Добаткин С.В., Дударев Е.Ф., Жу Ю.Т., Зайнулин Ю.Г., Колобов Ю.Р., Кондратьев В.В., Королев А.В., Коршунов А.И., Коуров Н.И., Кудреватых Н.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Попов А.А., Попов Н.Н., Разов А.И., Хусаинов М.А., Чумляков Ю.И., Андреев С.В., Батуринов А.А., Беляев С.П., Гришков В.Н., Гундеров Д.В., Дюпин А.П., Иванов К.В., Итин В.И., Касымов М.К., Кашин О.А., Киреева И.В., Козлов А.И., Кунцевич Т.Э., Куранова Н.Н., Пушина Н.Ю., Рыклина Е.П., Уксусников А.Н., Хмелевская И.Ю., Шеляков А.В., Шкловер В.Я., Шорохов Е.В., Юрченко Л.И. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, Фазовые Превращения и Свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
17. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Коротицкий А.В., Прокошкин С.Д., Федоров С.В. Низкотемпературное рентгенографическое исследование концентрационных и температурных зависимостей параметров решетки мартенсита бинарных сплавов Ti–Ni // Изв. РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. С. 1349–1354.
18. Bönisch M., Panigrahi A., Stoica M., Calin M., Ahrens E., Zehetbauer M., Skrotzki W., Eckert J. Giant thermal expansion and α -precipitation pathways in Ti-alloys // Nature Comm. 2017. V. 8. P. 1429.
19. Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Gundyrev V.M., Zeldovich V.I. Low-temperature X-ray diffraction study of martensite lattice parameters in binary Ti–Ni alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 481. P. 489–493.
20. Petrzlik M.I., Fedotov S.G. Thermal Stability and Dynamics of Martensitic Structure in Ti – (Ta, Nb) Alloys // Proc. XVI Conf. on Applied Crystallography World Sci. Publ. 1995. P. 273–276.
21. Khromova L.P., Dyakonova N.B., Rodionov Y.L., Yudin G.V., Korms I. Martensitic transformations, thermal expansion and mechanical properties of titanium-niobium alloys // J. Phys. IV. 2003. V. 112. P. 1051–1054.
22. Дьяконова Н.Б., Лясоцкий И.В., Родионов Ю.Л. Исследование орторомбического мартенсита и со-фазы в закаленных и деформированных сплавах титана с 20–24 ат.% Nb // Металлы. 2007. № 1. С. 61–70. [D'yakonova N.B., Lyasotskii I.V., Rodionov Y.L. Orthorhombic martensite and the ω phase in quenched and deformed titanium alloys with 20–24 at% Nb // Russian Metallurgy (Metally). 2007. № 1. P. 51–58.]
23. Qiu S., Krishnan V.B., Padula S.A., Noebe R.D., Brown D.W., Clausen B., Vaidyanathan R. Measurement of the lattice plane strain and phase fraction evolution during heating and cooling in shape memory NiTi // Appl. Phys. Letters. 2009. V. 95. P. 141906.
24. Monroe J.A., Gehring D., Karaman I., Arroyave R., Brown D.W., Clausen B. Tailored thermal expansion alloys // Acta Mater. 2016. V. 102. P. 333–341.
25. Ahadi A., Matsushita Y., Sawaguchi T., Sun Q.P., Tsuchiya K. Origin of zero and negative thermal expansion in severely-deformed superelastic NiTi alloy // Acta Mater. 2017. V. 124. P. 79–92.
26. Ahadi A., Khaledialidusti R., Kawasaki T., Harjo S., Barnoush A., Tsuchiya K. Neutron diffraction study of temperature-dependent elasticity of B19' NiTi-elinvlar effect and elastic softening // Acta Mater. 2019. V. 173. P. 281–291.
27. Li Q., Deng Z., Onuki Y., Wang W., Li L., Sun Q. In-Plane low thermal expansion of NiTi via controlled cross rolling // Acta Mater. 2021. V. 204. P. 116506.
28. Gehring D., Ren Y., Barghouti Z., Karaman I. In-situ investigation of anisotropic crystalline and bulk negative thermal expansion in titanium alloys // Acta Mater. 2021. V. 210. P. 116847.
29. Kim H.Y., Wei L., Kobayashi S., Tahara M., Miyazaki S. Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.20 alloy // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 4874–4886.
30. Nelson J.B., Riley D.P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // Proceed. Phys. Soc. 1945. V. 57. P. 160–177.
31. Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Korotitskiy A., Kreitzberg A. Thermomechanical treatment of Ti–Ni intermetallic-based shape memory alloys. Mater. Sci. Found. 2015. V. 81. P. 260–341.
32. Montgomery D.C. Design and analysis of experiments // John Wiley & Sons, 1983. 649 с.
33. Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // ФММ. 2009. Т. 108. С. 589–601. [Kuranova N.N., Gunderov D.V., Uksusnikov A.N., Luk'yanov A.V., Yurchenko L.I., Prokof'ev E.A., Pushin V.G., Valiev R.Z. Effect of heat treatment on the structural and phase transformations and mechanical properties of TiNi alloy subjected to severe plastic deformation by torsion // Phys. Met. Metal. 2009. V. 108. P. 556–568.]
34. Зельдович В.И., Пушин В.Г., Фролова Н.Ю., Хачин В.Н., Юрченко Л.И. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. I. Дилатометрические Аномалии // ФММ. 1990. С. 90–96.

35. *Pushin V.G.* Structures, properties, and application of nanostructured shape memory TiNi-based alloys // *Proceed. Nanomater. Severe Plastic Deformation*. 2004. P. 822–828.
36. *Ahadi A., Sun Q.* Stress-induced nanoscale phase transition in superelastic NiTi by in situ x-ray diffraction // *Acta Mater.* 2015. V. 90. P. 272–281.
37. *Prokoshkin S., Dubinskiy S., Korotitskiy A., Konopatskiy A., Sheremetyev V., Shchetinin I., Glezer A., Brailovski V.* Nanostructure features and stress-induced transformation mechanisms in extremely fine-grained titanium nickelide // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 779. P. 667–685.
38. *Dubinskiy S., Prokoshkin S., Sheremetyev V., Konopatskiy A., Korotitskiy A., Tabachkova N., Blinova E., Glezer A., Brailovski V.* The mechanisms of stress-induced transformation in ultimately fine-grained titanium nickelide, and critical grain size for this transformation // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V. 858. P. 157733.

ANOMALIES OF THERMAL EXPANSION/CONTRACTION OF MARTENSITE CRYSTAL LATTICES IN Ti–Ni AND Ti–Nb–Zr ALLOYS

**S. M. Dubinskiy^{1,*}, A. P. Baranova¹, O. V. Strachov¹, I. V. Shchetinin¹,
A. I. Bazlov¹, A. V. Korotitskiy^{1,2}, and S. D. Prokoshkin¹**

¹*The National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia*

²*Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023 Russia*

**e-mail: dubinskiy.sm@misis.ru*

The time-temperature changes of martensite lattice parameters (MLPs) of Ti–50.26Ni and Ti–18Zr–14Nb (at%) shape memory alloys have been investigated using X-ray diffraction methods both in situ and ex situ in order to verify the existence of the time dependence of MLPs and to ascertain the extent to which the correct syngony of the martensite lattice is preserved when its parameters change during heating and cooling at temperatures ranging from –180°C to ≥ As. The reversibility of MLP alterations was observed across the entirety of the investigated temperature range, when subjected to disparate combinations of heating and cooling rates (ranging from 0.03 to > 50°C/s). The MLP values remain constant regardless of the duration of X-ray diffraction imaging or holding at a given temperature within the martensite existence interval. The width of the X-ray lines of B19' and α'' martensite remains constant regardless of the heating and cooling rates and holding times, which suggests the absence of martensite lattice distortions akin to those observed in premartensitic materials, leading to reversible broadening of X-ray lines of austenite with approaching the Ms point in the area of formation of nanodomains of intermediate shear structure. The Fisher criterion (F), nowhere exceeding its critical value, in conjunction with the unaltered width of the X-ray lines, suggests that the undistorted lattice syngony of unconverted martensite crystals has been preserved and that the lattice as a whole has undergone gradual homogeneous shear as the reverse transformation was approached.

Keywords: titanium shape memory alloys, martensite lattice parameters, temperature dependence, time dependence, X-ray structure analysis

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295: 536.424.1

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В α -Ti В ХОДЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2024 г. Н. А. Шурыгина^{a, b, *}, Р. В. Сундеев^b, А. В. Шалимова^a, А. А. Велигжанин^c,
Е. Н. Блинова^a, А. М. Глезер^a, О. П. Черногорова^d

^aФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, ул. Радио, 23/9, стр. 2, Москва, 105005 Россия

^bРТУ МИРЭА, пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

^cНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^dИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: shnadya@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Проведено исследование фазового превращения в технически чистом титане при различных способах деформации: осадкой в условиях высокого давления и кручения под высоким квазигидростатическим давлением. Набор современных структурных методов исследования включал микроиндентирование, дифракцию рентгеновских лучей, просвечивающую электронную микроскопию, а также EXAFS-спектроскопию в синхротронном излучении для подробного выяснения локальной атомной структуры фаз. Выявлена корреляция между протеканием фазового превращения и способом деформации. Показано, что деформация сдвигом под высоким давлением при комнатной температуре в отличие от осадки под давлением без сдвиговой компоненты способствует возникновению высокотемпературной β -фазы с локальным атомным порядком, отличным от такового в исходной фазе.

Ключевые слова: большая пластическая деформация, структура, фазовые превращения, EXAFS-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024090083, **EDN:** KEQVOK

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы применяются как перспективные конструкционные материалы в аэрокосмической технике, химическом машиностроении, медицине и ядерной энергетике. Для повышения физико-механических характеристик титана в широкой области температур в настоящее время используются различные методы больших пластических (мегапластических) деформаций. Получение необходимого комплекса свойств обеспечивается за счет существенного измельчения структуры, изменения плотности и конфигурации дефектов и других элементов структуры.

Активно продолжаются систематические исследования закономерностей изменения структуры, присущих металлическим материалам в процессе мегапластических деформаций [1]. В частности, много интересных и важных резуль-

татов, полученных при кручении под высоким квазигидростатическим давлением (КВД), были рассмотрены и обобщены в работах [2, 3, 4, 5].

Известно, что управление параметрами микроструктуры и фазовым составом в ходе различных способов деформирования позволяет контролировать механизмы упрочнения и получать в чистом титане и его сплавах свойства, сбалансированные по прочности и пластичности [6, 7, 8, 9]. Например, в работе [10] было показано, что метастабильная ω -фаза титана с размером кристаллитов около 50 нм формируется в ходе КВД при давлении 6 ГПа, причем более 90% α -Ti трансформируется в ω -фазу за короткий инкубационный период (всего 300 с). В работе подчеркивается, что статическая нагрузка за то же самое время не приводит к фазовому превращению. Исследовали фазовый состав и структуру титана после мегапластической де-

формации под давлением, осуществляемой двумя разными методами: КВД и динамическим канально-угловым прессованием (ДКУП) [11, 12]. При КВД после 10 оборотов ω -фаза образуется в виде нанозерен [13] размером 150 нм, тогда как в ходе ДКУП эта же фаза возникает в виде наноразмерных частиц, ориентационно связанных с α -фазой. Также активно ведутся исследования и обратного фазового $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения при КВД, так, в работе [14] подробно изучены его кинетика и термодинамические особенности.

Недавние исследования показали, что в ходе КВД ω -фаза высокого давления в чистом Ti может быть даже стабилизирована [15, 16, 17, 18, 19] при варьировании параметров деформации.

Как видно из обзора приведенных данных, остается не ясным, какие моды деформации приводят к конкретным фазовым превращениям в α -Ti. В связи с этим, целью данной работы является систематическое структурное исследование фазового превращения α -Ti в ходе двух различных способов деформации: осадка под высоким давлением и КВД.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования был выбран технически чистый титан BT1-0 (α -фаза), полученный методом вакуумной выплавки и последующей прокатки полос до толщины 50 мкм. Химический состав исследуемого сплава титана приведен в табл. 1. Видно, что по содержанию основных элементов он соответствует сплаву BT1-0, согласно ГОСТ 19807–91.

Готовые образцы отжигали при 800°C в течение 3 ч. После отжига сплав имел равноосную структуру зерен α -фазы со средним размером ~150 мкм. КВД проводили в камере Бриджмена при комнатной температуре. Использовали два вида деформации образцов в камере Бриджмена: 1) к образцам было приложено только высокое квазигидростатическое давление ($P = 6$ ГПа) без кручения, выдержка 10 мин; 2) другая часть образцов была продеформирована КВД при той же величине давления ($P = 6$ ГПа) [20], скорость вращения подвижного бойка — 1 об/мин, число полных оборотов подвижной наковальни (N) было равно 1 и 4.

Объемные доли α - и ω -фаз (V , отн.ед.) рассчитывали по данным рентгеноструктурного анализа (РСА). Съемку вели на дифрактометре ДРОН-3 по методу Брегга–Брентано в пошаговом режиме в излучении Cu- K_α ($\lambda = 1.54178$ Å).

Структурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали методом струйной полировки на установке TenuPol-5. Состав электролита: 20% HClO_4 + 80% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Измерения микротвердости HV выполняли на микротвердомере LECO М 400 А при нагрузке 50 г и времени нагружения 5 с. Все исследования локальной структуры и микротвердости проводили в областях, соответствующих половине радиуса дискообразных образцов.

Локальную атомную структуру как исходных образцов, так и образцов после деформации исследовали методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (EXAFS-спектроскопии) с использованием синхротронного излучения на экспериментальной станции СТМ [21] источника синхротронного излучения “КИ-СИ-Курчатов” вблизи K -края поглощения титана ($E_0 = 4966$ эВ). Для монокроматизации синхротронного излучения использовали кремниевый монокристалл с ориентацией (111) в виде моноблока с вырезом (“Бабочка”), установленный на гониометрической головке, обеспечивающий энергетическое разрешение $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-4}$. Экспериментальные спектры измеряли в диапазоне 4700–5500 эВ поточечным сканированием по энергии и обрабатывали с применением стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K -края и выделения атомного поглощения с помощью программного пакета IFEFFIT [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы после выдержки под давлением 6 ГПа

По результатам РСА сплава BT1-0 после приложения давления и выдержки под ним без кручения было установлено, что структура полностью состоит из α -Ti. Этот спектр совпадает со

Таблица 1. Химический состав исследуемого сплава титана, мас. %

	Ti	Mn	Fe	Al	Mo	Si
Сплав Ti BT1-0 (ГОСТ 19807–91)	99.1 осн	0.580 —	0.088 0.25	0.198 <0.70	0.014 —	0.012 0.10

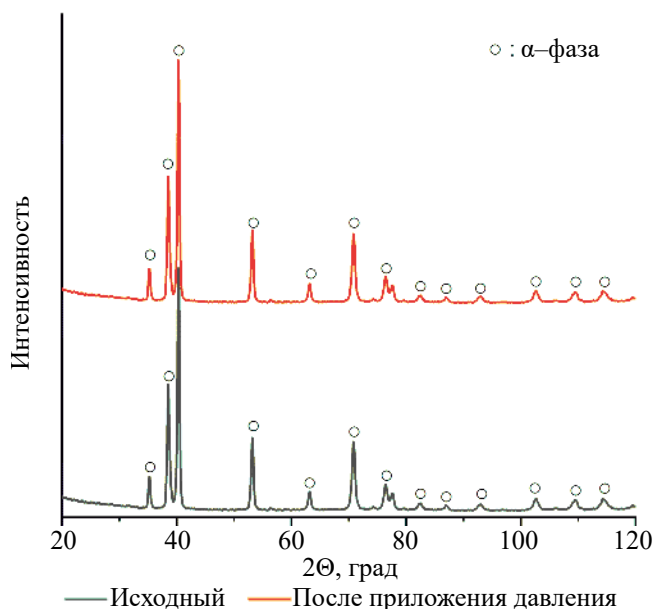


Рис. 1. Дифрактограмма от образцов титана BT1-0 в исходном состоянии и после приложения давления 6 ГПа в течение 10 мин.

спектром образца в исходном состоянии. Оба спектра приведены на рис. 1.

ПЭМ-исследования исходных образцов и образцов после приложения давления 6 ГПа в течение 10 мин также показали, что структура состоит из α -Ti, размер зерна – около 1 мкм. Значимых различий в структуре образцов не наблюдается (рис. 2).

Значение микротвердости HV после выдержки под давлением составляет 2.66 ГПа и соответствует уровню микротвердости α -Ti в исходном состоянии.

Исследование методом EXAFS-спектроскопии

Метод EXAFS позволяет исследовать локальное атомное окружение поглощающего атома, в данном случае титана, на расстояниях до 4–5 Å [24]. Такая чувствительность позволяет исследовать наночастицы с размерами в единицы нанометров, которые сложно увидеть традиционными методами, такими как рентгеновская дифракция и электронная микроскопия [25].

Отдельные межатомные расстояния от поглощающего атома до соседних проявляются в виде пиков в модуле фурье-трансформанты протяженной тонкой структуры спектров поглощения, причем положение пика примерно соответствует межатомному расстоянию. Интерпретация спектров поглощения и получение количественных данных зависят от исходной модели, в качестве которой использована модифицированная α -фаза титана. В аппроксимацию были включены 3 координационных сферы (КС) титана из α -фазы с начальными расстояниями 2.91 Å (координационное число КЧ = 12) и 4.10 Å (КЧ = 6), 5.06 Å (КЧ = 18).

На рис. 3 представлены модули фурье-преобразования экспериментальных и расчетных EXAFS-спектров сплава BT1-0 в исходном состоянии, после приложения давления 6 ГПа с выдержкой 10 мин, а также для образцов сплава после кручения на 1 и 4 оборота. Условия обработки всех спектров EXAFS были одинаковы.

Численные параметры локальной атомной структуры для сплава в исходном состоянии, после приложения давления 6 ГПа с выдержкой 10 минут, после КВД на 1 и 4 оборота, полученные в результате подгонки спектров, представлены в таблице 2, где R – расстояние между атомами, σ^2 – Фактор Дебая–Уоллера. Видно, что:

1) Приложение давления 6 ГПа с выдержкой в течение 10 мин не приводит к фазовым превра-

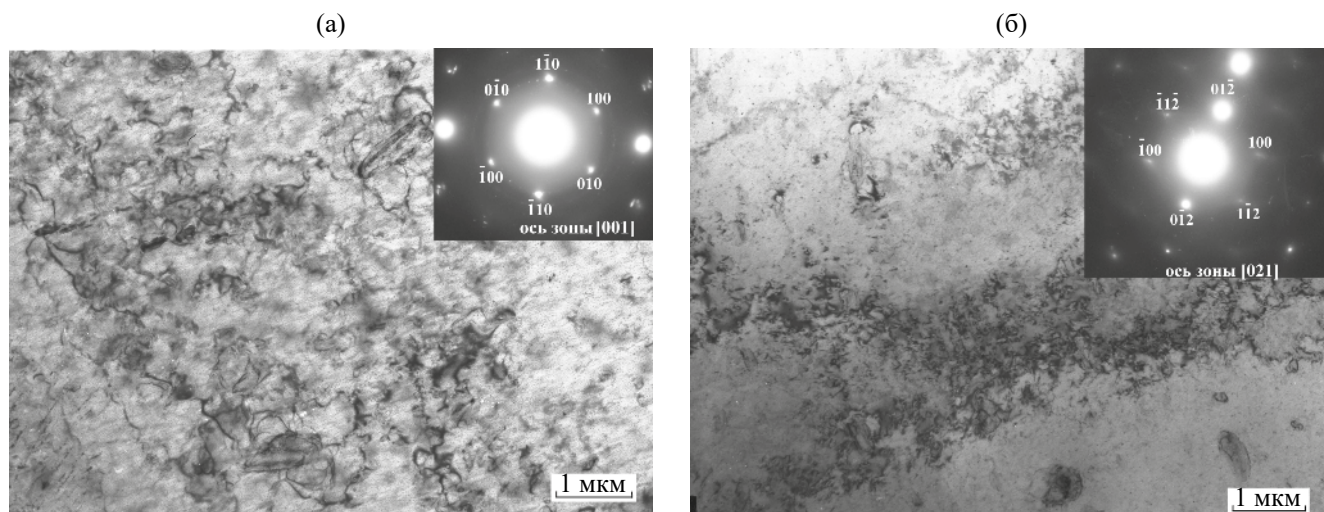


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава в исходном состоянии (а) и после приложения давления 6 ГПа в течение 10 мин (б).

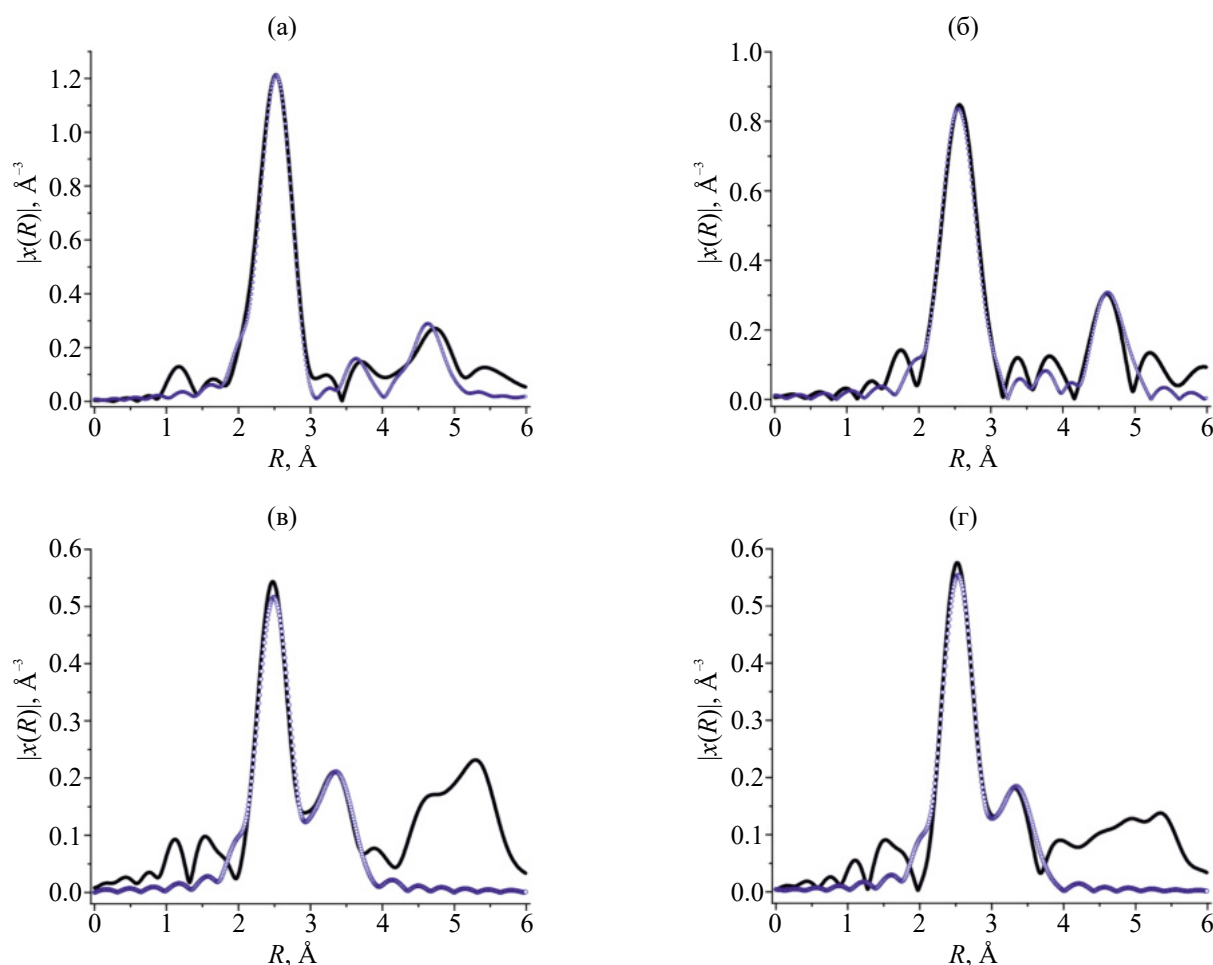


Рис. 3. Сравнение экспериментального (прозрачные синие точки) и расчетного спектров EXAFS (сплошные линии) в R -пространстве для образца BT1-0 в исходном состоянии (а), после приложения давления 6 ГПа с выдержкой 10 минут (б), после КВД на 1 оборот (в), после КВД на 4 оборота (г).

шениям, структура состоит из α -Ti. Изменений формы фурье-трансформант спектров EXAFS не происходит.

2) В результате воздействия КВД (при $N = 1$ и 4 оборота), в области 3–4 Å происходят значимые изменения локальной структуры титана, связанные с изменением фазового состава образца. В этой области проявляется вторая координационная сфера β -фазы титана ($R = 3.3$ Å), причем ее радиус увеличивается после КВД при $N = 1$ и 4 оборота.

3) Если сравнить полученные в работе результаты (табл. 2) с классическими табличными данными (табл. 3) [26], видно, что отсутствует набор параметров, характерных для ω -фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии со всей очевидностью показывают, что приложение только давления 6 ГПа в те-

чение 10 мин не приводит к фазовым превращениям в сплаве BT1-0. Действительно, рентгеновские спектры деформированного и исходного материала совпадают (рис. 1).

По электронно-микроскопическим изображениям (рис. 2) также не представляется возможным выявить разницу в структуре исходного и деформированного осадкой сплава. Спектры EXAFS-спектроскопии также не изменяются в результате воздействия давления без сдвига, что свидетельствует об отсутствии каких-либо фазовых превращений. Таким образом, проведенное исследование перекликается с работами [10 и 11], в которых также было показано, что статическое нагружение титана давлением 6 ГПа в течение 300 с не приводит к фазовому превращению.

Ранее в нашей работе [20] было показано, что при КВД технически чистого титана при 293 К в камере Бриджмена развивается фазовое превращение $\alpha \rightarrow \omega$ -мартенситного типа, причем, ω -фаза возникает уже при $N = \frac{1}{4}$ оборота в коли-

Таблица 2. Структурные параметры, полученные после обработки EXAFS-спектров на *K*-крае титана

Образец	КС	Путь	Координационное число	<i>R</i> , Å	Фактор Дебая–Уоллера σ^2 , 10^{-3} Å^2
Исх. сост.	1	Ti-Ti ₁	12	2.900(8)	5.2 ± 1.4
	2	Ti-Ti ₂	6	4.09(5)	13.1 ± 8.1
	3	Ti-Ti ₃	18	5.09(2)	8.2 ± 3.2
		Ti-Ti _β	2±1	3.3	5.2 ± 1.4
После приложения давления	1	Ti-Ti ₁	12	2.91(1)	4.5 ± 1.9
	2	Ti-Ti ₂	6	4.1(1)	17.9 ± 16.9
	3	Ti-Ti ₃	18	5.06(2)	3.5 ± 2.5
		Ti-Ti _β	4±2	3.3	4.5 ± 1.9
КВД, <i>N</i> =1	1	Ti-Ti ₁	12	2.86(2)	2.9 ± 2.3
	2	Ti-Ti ₂	6	3.83(3)	0.1 ± 3.4
		Ti-Ti _β	6±2	3.40(4)	2.9 ± 2.3
КВД, <i>N</i> =4	1	Ti-Ti ₁	12	2.90(2)	3.4 ± 2.5
	2	Ti-Ti ₂	6	3.84(4)	3.9 ± 5.2
		Ti-Ti _β	5±2	3.42(4)	3.4 ± 2.5

Таблица 3. Параметры локального окружения атома титана для α-, ω- и β-фаз на основании кристаллической структуры [26]

α-фаза (<i>P63/mmc</i>)		ω-фаза (<i>P6/mmm</i>)				β-фаза (<i>Im3m</i>)	
<i>R</i> , Å	КЧ	<i>R</i> , Å	КЧ	<i>R</i> , Å	КЧ	<i>R</i> , Å	КЧ
2.8740	4	2.8200	2	2.6559	3	2.8635	8
2.8743	2	3.0069	12	2.8200	2	3.3065	6
2.9064	6	4.6000	6	3.0069	6	4.6761	12
4.0872	2	4.9946	12	3.8738	6		
4.0876	4			4.6000	6		
4.6667	2			4.9946	6		

честве $V_\omega = 0.08$ и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением *N* до значения $V_\omega = 0.23$ при *N*=4.

Методами РСА и ПЭМ удастся обнаружить только α- и ω-фазы титана [20]. Из литературных данных известно, что в α-Ti кроме α→ω-превращения существует еще высокотемпературный α→β-фазовый переход [8]. В настоящей работе высокотемпературный α→β-переход был зафиксирован в ходе КВД при комнатной температуре с помощью EXAFS-спектроскопии. После деформации, соответствующей КВД *N*=1, величина расстояния *R* первой координационной сферы практически коррелирует со значением *R* для исходного состояния. Во второй КС наблюдается уменьшение значения *R*, т. е. материал как бы “уплотняется” при деформации, соответствующей *N*=1.

В фурье-трансформанте спектра поглощения возникает дополнительный пик на расстоянии

3.3 Å, которое не характерно ни для α- и ни для ω-фаз. Однако такое возможно в локальной структуре, характерной для β-фазы (табл. 3). Поэтому для учета возможного образования β-фазы титана в модель была добавлена еще одна координационная сфера с начальным $R = 3.3 \text{ Å}$ с варьируемым координационным числом КЧ_β. Следует отметить, поскольку спектроскопия EXAFS чувствительна до расстояния ~5 Å, имеющиеся данные не позволяют оценить размер образующихся частиц β-фазы. Вероятнее всего, β-фаза титана формируется в нанокристаллическом виде с размерами кристаллитов ~1–2 нм. Поэтому ее сложно фиксировать при использовании методов РСА и ПЭМ.

Как известно, β-фаза в титане возникает при повышенных температурах [7, 27, 28]. Возникает вопрос почему высокотемпературная β-фаза является только в ходе КВД и не возникает в ходе приложения давления?

КВД представляет собой сложный процесс, в ходе которого фиксируются формоизменение деформируемого твердого тела и происходят существенные изменения в структуре и свойствах самого материала. Не последнюю роль в этих процессах играет факт высокой степени локальной деформации, присущий КВД, которая, как правило, сконцентрирована в полосах скольжения. Следствием гигантских значений этой деформации является ускорение диффузии за счет генерации большого числа неравновесных вакансий на границах и тройных стыках зерен, и спонтанное локальное повышение температуры в полосах сдвига, зафиксированное экспериментально в цитируемых работах [29, 30, 31, 32, 33]. В работах [34, 35] показано, что аномальное повышение величины коэффициента диффузии за счет генерации вакансий при КВД способствует фазовым превращениям. Учитывая эти обстоятельства – аномально высокую скорость диффузии и локальное повышение температуры, можно предположить осуществление в ходе КВД быстро протекающего превращения $\alpha \rightarrow \beta$.

ВЫВОДЫ

1) По результатам РСА, ПЭМ, EXAFS-спектроскопии и измерения микротвердости *HV* сплава ВТ1-0 было установлено, что приложение давления 6 ГПа с выдержкой в течение 10 мин без кручения в камере Бриджмена не приводит к фазовым превращениям. Структура деформированного α -Ti не отличается от структуры сплава в исходном состоянии.

2) В ходе исследования локальной структуры сплава методом EXAFS-спектроскопии, после КВД при комнатной температуре (при 1 и 4 оборотах) в области 3–4 Å происходят значимые изменения локальной структуры титана, связанные с изменением фазового состава сплава. В этой области проявляется вторая координационная сфера высокотемпературной β -фазы титана ($R = 3.3$ Å). Вероятнее всего, в этом случае, β -фаза формируется в нанокристаллическом виде с размерами кристаллитов ~ 1 –2 нм.

3) Таким образом, показана возможность осуществления в ходе КВД (при комнатной температуре) превращения $\alpha \rightarrow \beta$, связанного с аномально высокой скоростью диффузии и локальным повышением температуры в полосах скольжения.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организации. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vinogradov A., Estrin Yu. Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 95. P. 172–242.
2. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G., Figueredo R.B., Fuji M., Furuta T., Grosdidier T., Gubicza J., Hohenwarter A., Horita Z., Huot J., Ikoma Y., Janeček M., Kawasaki M., Král P., Kuramoto S., Langdon T.G., Leiva D.R., Levitas V.I., Mazilkin A., Mito M., Miyamoto H., Nishizaki T., Pippan R., Popov V.V., Popova E.N., Purcek G., Renk O., Révész Á., Sauvage X., Sklenicka V., Skrotzki W., Straumal B.B., Suwas S., Toth L.S., Tsuji N., Valiev R.Z., Wilde G., Zehetbauer M.J., Zhu X. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // *Mater. Res. Lett.* 2022. V. 10. P. 163–256.
3. Edalati K., Horita Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988 // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 652. P. 325.
4. Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A. and Kurzina I.A. Plastic Deformation of Nanostructured Materials // *CISP*, Taylor & Francis Group. 2017. 334 p.
5. 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.
6. Утяшев Ф.З. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых материалов. Уфа: Гилем. НИКБашк. энцикл, 2013. 376 с.
7. Zhang J., Zhao Y., Pantea C., Qian J., Daemen L.L., Rigg P.A., Hixson R.S., Greeff C.W., Gray III G.T., Yang Y., Wang L., Wang Y., Uchid T. Experimental constraints on the phase diagram of elemental zirconium // *J. Phys. Chem. Sol.* 2005. V. 66. P. 1213.
8. Валиев Р.З., Усанов Э.И., Резяпова Л.Р. Сверхпрочность наноструктурных металлических материалов: физическая природа и механизмы упрочнения // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 12. С. 1355–1361.
9. Nosova G.I. Phase Transformations in Titanium Based Alloys. Moscow: Metallurgia, 1968. 180 p.
10. Zel'Dovich V.I., Frolova N. Yu., Patselov A.M., Gundyrev V.M., Kheifets A.E., Pilyugin V.P. The ω -phase in titanium upon deformation under pressure // *Phys. Met. Metal.* 2010. V. 109. № 1. P. 30–38.
11. Жилев А.П., Попов В.А., Шарафутдинов А.Р., Даниленко В.Н. Индуцированная сдвигом под давлением метастабильная ω -фаза в титане // *Письма о материалах.* 2011. Т. 1. С. 203–207.
12. Kriegl M.J., Rudolph M., Kilmametov A., Straumal B.B., Ivanisenko J., Fabrichnaya O., Hahn H., Rafa-

- ja D.* Formation and Thermal Stability of ω -Ti(Fe) in α -Phase-Based Ti(Fe) Alloys // *Metals*. 2020. V. 10. P. 402.
13. *Shirooyeh M., Xu J., Langdon T.G.* Microhardness evolution and mechanical characteristics of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 614. P. 223–231.
14. *Egorova L. Yu., Khlebnikova Yu.V., Pilyugin V.P., Resnina N.N.* Calorimetry and peculiarities of reverse $\omega \rightarrow \alpha$ phase transformation in Zr and Ti pseudo-single crystals // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 5. P. 482–488.
15. *Todaka Y., Sasaki J., Moto T., Umemoto M.* Bulk submicrocrystalline ω -Ti produced by high-pressure torsion straining // *Scripta Mater.* 2008. V. 59. P. 615–618.
16. *Pérez-Prado M.T., Gimazov A.A., Ruano O.A.* Bulk nanocrystalline ω -Zr by high-pressure torsion // *Scripta Mater.* 2008. V. 58. P. 219.
17. *Zhilyaev A.P., Galvez F., Sharafutdinov A., Pérez-Prado M.T.* Influence of the high pressure torsion die geometry on the allotropic phase transformations in pure Zr // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 3918.
18. *Adachi N., Todaka Y., Suzuki H., Umemoto M.* Evolution of deformation texture of high-pressure ω -phases in pure Ti and Zr during high-pressure torsion straining // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 82. P. 012020.
19. *Shahmir H., Langdon T.G.* Characteristics of the allotropic phase transformation in titanium processed by high-pressure torsion using different rotation speeds // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V. 667. P. 293–299.
20. *Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Glezer A.M., D'yakonov D.L., Chshetinin I.V., Sundeev R.V., Tomchuk A.A., Muradimova L.F.* Effect of the temperature of megaplastic deformation in a Bridgman chamber on the formation of structures and the physicochemical properties of Titanium // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2018. V. 82. № 9. P. 1113–1124.
21. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. V. 603. № 1–2. P. 95–98.
22. *Newville M.* EXAFS analysis using FEFF and FEFIT // *J. Synchrotron Radiation*. 2001. V. 8. № 2. P. 96–100.
23. *Sigov A.S., Lazarenko E.R., Golovanova N.B., Minaeva O.A., Anevsky S.I., Minaev R.V., Pushkin P. Yu.* Synchrotron radiation of a single electron application for optical spectroradiometry // *Russ. Technol. J.* 2023. V. 11. № 5. P. 71–80.
24. *Joress H., Ravel B., Anber E., Hollenbach J., Sur D., Hattrick-Simpers J., Taheri M.L., DeCost B.* Why is EXAFS for complex concentrated alloys so hard? Challenges and opportunities for measuring ordering with X-ray absorption spectroscopy // *Matter*. 2023. V. 6. № 11. P. 3763–3781.
25. *Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Avakyan L.A., van Bokhoven J.A., Bugaev L.A.* EXAFS study of size dependence of atomic structure in palladium nanoparticles // *J. Phys. Chem. Solids*. 2014. V. 75. № 4. P. 470–476.
26. *Wyckoff R.W.G.* Hexagonal closest packed, hcp, structure / *Crystal Structures*, Second edition. Interscience Publishers. New York, 1963. V. 1. P. 7–83.
27. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. Москва: ВИЛС–МАТИ, 2009. 520 с.
28. *Wei H.* Effect of alloying elements on the properties of titanium alloy // *Rare Metal Mater. Eng.* 1978. V. 7. P. 47–75.
29. *Glezer A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V., Metlov L.S.* Physics of severe plastic deformation // *Phys. Usp.* 2023. V. 66. P. 3258.
30. *Edalati K., Miresmaeili R., Horita Z.* Significance of temperature increase in processing by high-pressure torsion *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 7301.
31. *Pereira P.H.R., Figueiredo R.B., Huang Y., Cetlin P.R., Langdon T.G.* Modeling the temperature rise in high-pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 593. P. 185–188.
32. *Hartley K.A., Duffy J., Hawley R.H.* Measurement of the temperature profile during shear band formation in steels deforming at high strain rates // *J. Mech. Phys. Solids*. 1987. V. 35. № 3. P. 283–301.
33. *Li J.G., Umemoto M., Todaka Y., Fujisaku K., Tsuchiya K.* The dynamic phase transformation and formation of nanocrystalline structure in SUS304 austenitic stainless steel subjected to high pressure torsion // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. V. 18. P. 577–582.
34. *Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б.* Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // *УФН*. 2020. Т. 190. № 8. С. 785–810.
35. *Kilmametov A.R., Vaughan G., Yavari A.R., LeMoalec A., Botta W.J., Valiev R.Z.* Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by *in situ* X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 503. № 1–2. P. 10–13.

STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN α -Ti UNDER DIFFERENT TYPES OF DEFORMATION AT ROOM TEMPERATURE

N. A. Shurygina^{1, 2, *}, R. V. Sundeev², A. V. Shalimova¹, A. A. Veligzhanin³,
E. N. Blinova¹, A. M. Glezer¹, and O. P. Chernogorova⁴

¹*Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia*

²*Russian Technological University MIREA, Moscow, 119454 Russia*

³*Kurchatov Complex for Theoretical and Experimental Physics,
National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

⁴*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, 119334 Russia*

*e-mail: shnadya@yandex.ru

A study of the phase transformation in technically pure titanium under different types of deformation: high pressure and high pressure torsion (HPT). The set of modern methods of the study included microindentation, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, as well as EXAFS spectroscopy in synchrotron radiation for detailed studying a local atomic structure of phases. The correlation between the phase transformation course and the deformation method has been found. It has been shown that in contrast to pressure without a shear component, the shear deformation under high pressure at room temperature contributes to the occurrence of a high-temperature β -phase with a local atomic order different from that in the initial phase.

Keywords: severe plastic deformation, structure, phase transformation, EXAFS-spectroscopy

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715: 621.791.12

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В СВАРНОМ ШВЕ ДЮРАЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

© 2024 г. Н. В. Казанцева^а*, Г. В. Щапов^а, А. В. Царьков^б, И. В. Ежов^а

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

^бКалужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. Баженева, 2, Калужская область, Калуга, 248000 Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

С помощью теоретического и экспериментального методов анализа проведена оценка влияния диффузионных и деформационных процессов на химический состав и структуру сварного соединения пластин из алюминиевого сплава (AlCuMg) в условиях сварки трением с перемешиванием. Для воспроизведения температурных условий в зоне сварки и оценки возможных причин изменений структуры и фазового состава материала в области сварного шва применены методы математического моделирования тепловых процессов. Полученные теоретические расчеты проверены и подтверждены с помощью экспериментальных методов структурного анализа (рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия) и измерения микротвердости. Обнаружено изменение содержания кремния, меди и алюминия в составе твердого раствора исследуемого материала, а также изменение фазового состава (снижение количества фазы $Al_{12}Fe_3Si$ и появление фазы AlCuFeMnSi), что связано с массопереносом в зоне сварного шва в условиях сварки трением с перемешиванием.

Ключевые слова: сварка трением с перемешиванием, Al–Cu–Mg-сплав, структура, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024090092, **EDN:** KEOLDI

ВВЕДЕНИЕ

Сварка трением, являющаяся процессом соединения материалов в твердом состоянии, представляет собой один из аддитивных способов получения крупногабаритных изделий. Известны различные виды сварки трением: радиальная, штифтовая, линейная и сварка трением с перемешиванием [1, 2]. Сварка трением с перемешиванием (СТП) была предложена в 1967 г. советским ученым Ю.В. Клименко (Патент СССР №195846). В современном виде этот метод запатентован в 1991 г. Институтом сварки Великобритании [3]. При СТП сварные швы получают вследствие движения вращающегося инструмента между двумя соединяемыми поверхностями. Требуемое для разупрочнения материала тепло получается, как комбинация тепла за счет трения и тепла, образующегося в результате деформации материала. Форма инструмента и жесткая опорная плита обеспечивают высокое квазиги-

дростатическое давление в зоне формирования сварного соединения. Поскольку тепло, выделяемое во время сварки трением с перемешиванием, локализуется в небольшой области, то этот метод имеет высокую энергоэффективность [2, 4, 5]. Процесс сварки трением с перемешиванием сложен, так как быстротечен и сопровождается различными физическими явлениями, происходящими одновременно в твердом теле: нагревом, воздействием давления, деформацией, тепло- и массопереносом [2, 4]. Это означает, что материал в условиях сварки трением с перемешиванием может находиться в неравновесных условиях, вызывающих возникновение метастабильных состояний, оказывающих значительное влияние на механические свойства изделия [6], что обуславливает необходимость проведения структурных исследований. Значительное снижение пластического ресурса при циклическом термомеханическом нагружении полученного

с помощью сварки трением с перемешиванием сварного соединения алюминиевого сплава АМг5 авторами работы [7] было связано с большим количеством дефектов в зоне ядра сварного соединения. Релаксация упругой энергии, накапливаемой в твердом материале за счет больших пластических деформаций и провоцирующей возникновение дефектных состояний, может происходить с помощью процесса динамической рекристаллизации, например, как это наблюдают при деформации сдвигом под давлением или ударно-волновом воздействии, или за счет фазовых превращений [6]. Одной из проблем метода СТП является определение температуры в зоне ядра сварного соединения, которая связана с конструкционной спецификой установки для сварки трением с перемешиванием [2].

Существуют экспериментальные и теоретические методы расчета температуры в зоне сварного соединения при сварке трением с перемешиванием. К сожалению, предлагаемые в литературе прямые экспериментальные методы определения температуры сварного шва имеют значительную погрешность, и полученные данные являются лишь приблизительными и требуют дополнительного анализа. В большинстве случаев экспериментально температуру измеряют путем введения термопар предельно близко к центральной линии соединения (к ядру) [8–10] или даже в материал пина [9, 11]. Недостатком таких исследований является то, что подобные эксперименты позволяют оценить лишь среднюю объемную температуру материала и, за счет высокой скорости теплоотвода в металле, не позволяют количественно оценить распределение температур внутри узких областей сварочной зоны. Температура, измеренная термокапсулами, находящимися внутри материала по разные стороны от центра сварного соединения, различается на 20–30°C и быстро снижается при удалении от центральной зоны. Это связано с диссипацией тепловой энергии в металле и тем, что термокапсулы, расположенные на нижней стороне соединения, подвергаются деформации изгибом, что также влияет на точность измерения температуры [9]. В работе [11] было показано отличие температур на поверхности и внутри материала пина на 40–50°C. В работе [10] было обнаружено, что температура, измеренная с помощью термокапсул, существенно зависит не только от расположения термокапсул внутри материала, но и от скорости вращения пина. Таким образом, полученные экспериментальные данные могут быть как завышенными, так и заниженными. Исследования, выполненные в работе [3], показали, что максимальная темпе-

ратура в зоне сварного соединения составляет приблизительно 0.8 от температуры плавления алюминиевого сплава. Большой объем информации о физических параметрах (температуре, давлении, степени деформации) в центральной зоне формирования сварного соединения можно получить из компьютерных экспериментов [12–14]. Однако компьютерные эксперименты, использующие приближенные экспериментальные данные, также не дают полной ясности без проведения комплексного анализа, включающего исследование структуры и механических свойств получаемого сварного шва, что обуславливает актуальность данной работы.

Дюралюминиевый сплав Д16 – один из наиболее широко используемых в авиационной, судостроительной и автомобильной промышленности алюминиевых сплавов. Температурный диапазон использования сплава составляет от –55 до 85°C при сроке службы до 20 000 ч. Получение сварных соединений из алюминиевого сплава Д16 невозможно методами дуговой сварки из-за процесса горячего растрескивания при сварке [15]. Таким образом, этот сплав является наилучшим кандидатом для проведения испытаний по получению соединений с помощью сварки трением с перемешиванием.

Сплав Д16 также хорошо известен как конструкционный материал, имеющий ряд преимуществ для научных исследований, поскольку с помощью термомеханических обработок в нем можно достаточно легко регулировать параметры вторичных фаз, их морфологию и распределение по размерам.

Цель данной работы – комплексный теоретический и экспериментальный анализ структуры, фаз и распределения температуры в зоне сварного соединения, полученного сваркой трением с перемешиванием стыкового соединения пластин из сплава Д16Т.

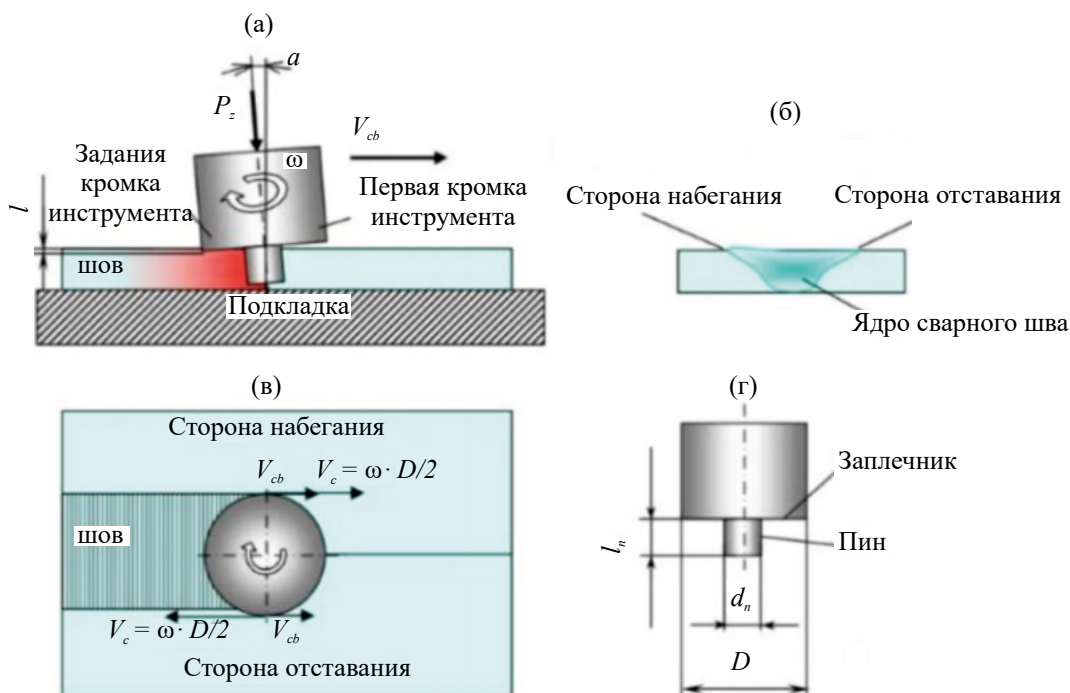
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования использовали пластины из промышленного алюминиевого сплава марки Д16Т (литер Т-естественное старение, зарубежные аналоги AA2024, AlCuMg₂) толщиной 10 мм. Прямое стыковое сварное соединение было получено методом сварки трением с перемешиванием с помощью экспериментального стенда (Россия). Химический состав сплава указан в табл. 1.

Сварка выполнялась инструментом с диаметром заплечика 28 мм и цилиндрическим пином диаметром 10 мм и длиной примерно 9.8 мм. Материал инструмента – быстрорежущая сталь Р6М5. Свариваемые пластины располага-

Таблица 1. Номинальный химический состав сплава Д16Т, мас. %

Al	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Zn	Ti	Cr
Осн.	1.2–1.8	3.8–4.9	до 0.5	до 0.5	0.3–0.9	до 0.25	до 0.15	до 0.1

**Рис. 1.** Схема процесса сварки трением с перемешиванием: а — общий вид; б — разрез шва; в — вид сверху; г — рабочий инструмент.

лись таким образом, что вращающийся инструмент перемещался вдоль направления прокатки. Частота вращения инструмента составляла 1200 об/мин, скорость сварки 30 мм/мин. Давление не измеряли, и оценка давления не производилась. Вырезанные с помощью электроискровой установки образцы были исследованы в поперечном сечении сварного соединения. Схема сварки приведена на рис. 1.

Структурные исследования выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6490, оснащенного приставкой для энергодисперсионного и волнового микроанализа (EDS) Oxford Inca, и оптического микроскопа Микромед МЕТ с возможностью съемки в поляризованном свете. Рентгеноструктурный анализ был выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, излучение $\text{Cu K}\alpha$. Измерение микротвердости было проведено с помощью прибора Металаб 502 при нагрузке 50 грамм.

Для оценки градиента температур, формирующегося в материале в процессе СТП, и времени нахождения различных участков сварного соединения в зонах высоких температур было проведено математическое моделирование тепловых процессов в разных зонах на поверхно-

сти пластин. Верификацию модели, что является стандартным этапом моделирования, проводили путем сопоставления расчетных термических циклов с термическими циклами, записанными с помощью термопар в работе [14], и анализа структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Математическая модель, за счет схематизации и упрощения реальных процессов, позволяет хорошо описать тепловые процессы, происходящие при сварке. В такой модели обычно принимают следующие упрощения: сварочный источник тепла считают либо сосредоточенным, либо распределенным по известному закону, позволяющему описать процесс распространения теплоты; форму тела упрощают по типовым схемам; используемые теплофизические коэффициенты принимают независимыми от температуры.

В данной работе основной целью моделирования являлась оценка времени нахождения различных участков сварного соединения в зонах высоких температур.

Согласно литературным данным [2], в сварном соединении, полученном сваркой трением с перемешиванием, можно выделить 3 зоны: ядро шва (1), зону термомеханического влияния (2) и зону термического влияния (3). Центр первой зоны располагается на центральной линии шва. Вторая зона начинается примерно на расстоянии, равном радиусу пина, от центра шва. Третья зона ограничивается радиусом заплечика. Базируясь на этих соображениях, нами было проведено структурное исследование и фазовый анализ, а также моделирование термических циклов в точках, расположенных в вышеуказанных зонах на поверхности пластин.

В используемой в данной работе модели сварочный инструмент рассматривался как составной источник тепла. Зона взаимодействия заплечика и поверхности листов представлялась в виде кольцевого равномерно распределенного источника на поверхности полубесконечного тела. Внутренний радиус кольцевого источника равнялся радиусу пина, а наружный радиус — радиусу заплечика. Удельная тепловая мощность кольцевого источника принималась равной энтальпии алюминиевого сплава при температуре ликвидуса сплава Д16Т (638°C). В качестве второго источника нагрева выбирали цилиндрическую поверхность пина рабочего инструмента. Пин рассматривали как набор нескольких кольцевых источников с равномерно распределенной температурой, действующих в бесконечных пластинах. Исходя из данных работы [16], температура поверхности пина принималась равной температуре солидуса сплава (500°C). Представление цилиндрической поверхности пина в виде набора нескольких кольцевых источников позволяет учесть теплоотдачу в металлическую подкладку с нижней поверхности свариваемых листов за счет соответствующего подбора коэффициента теплоотдачи. Центры всех источников располагаются на оси $X=Y=0$. Для источников использовали аналитические выражения, описывающие квазистационарные процессы во время сварки, предложенные в [17].

Для пина:

$$T(x, y) - T_0 = \frac{q}{2 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot h} \exp\left(-\frac{v \cdot x}{2 \cdot a}\right) \times \\ \times \sum_{n=0}^{\infty} I_n \cdot \left(\frac{v \cdot r_0}{2 \cdot a} \cdot \mu\right) \cdot K_n \cdot \left(\frac{v \cdot r}{2 \cdot a} \cdot \mu\right) \times \\ \times I_n \cdot \left(\frac{v \cdot r_0}{2 \cdot a}\right) \cdot \cos(n \cdot \arctg(y/x)); \\ \mu = \sqrt{1 + \frac{4 \cdot b \cdot a}{v^2}}.$$

Для заплечика:

$$T(x, y) - T_0 = \frac{q}{2 \cdot \lambda \cdot (R_0^2 - r_0^2)} \times \\ \times \int_{r_0}^{R_0} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{v(x - r' \cdot \cos \varphi)}{2 \cdot a}\right) \times \\ \times \frac{1}{R_1} \exp\left(-\frac{v \cdot R_1}{2 \cdot a}\right) \cdot r' \cdot d\varphi \cdot dr',$$

где $R_1 = \sqrt{(x - r' \cdot \cos \varphi)^2 + (y - r' \cdot \sin \varphi)^2 + z^2}$, R_0 и r_0 — радиусы заплечика и пина соответственно, h — длина цилиндрического источника, v — скорость сварки, I_n , K_n — модифицированные функции Бесселя 1-го и 2-го рода, n -го порядка, λ — теплопроводность, a — температуропроводность, b — теплоотдача, угол φ и r' — переменные интегрирования в случае кругового источника. Угол меняется от 0 до 2π , r' — меняется от r_0 до R_0 , r — расстояние от центра источника до текущей точки ($r^2 = x^2 + y^2$).

Расчет изменения температурного поля со временем в точках поперечного сечения сварного соединения был осуществлен с использованием функциональной зависимости $T = f(y, z, t)$, где $t = x/v$ — время. Все расчеты проводили в среде MatLab с использованием стандартных функций и процедур.

Для расчета были использованы следующие справочные данные [18]:

$$c = 922 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}, \quad \rho = 2770 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3},$$

$$\lambda = 130 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot ^\circ\text{C}}, \quad a = \lambda / (c \cdot \rho),$$

$$\alpha_1 = 2.4 \text{ Вт/м}^2 \cdot ^\circ\text{C}, \quad \alpha_2 = 4.4 \text{ Вт/м}^2 \cdot ^\circ\text{C}.$$

Индекс 1 соответствует верхней поверхности пластины, 2 — нижней, a и b — производные величины: $a = \lambda / (c \cdot \rho)$, $b = (\alpha_1 + \alpha_2) / (c \cdot \rho \cdot \delta)$, δ — толщина пластины. Коэффициенты теплоотдачи подбирали, исходя из экспериментальных результатов замера термических циклов, как это делается стандартно в практике построения аналитических моделей.

На рис. 2 приведены полученные при расчете временные графики изменения температуры в различных областях зоны сварного соединения. При сварке скорости охлаждения можно оценить по термическим циклам, которые приведены на рисунке 2. Скорость определяется углом наклона кривой и изменяется от сотен градусов в секунду до нуля. В литературе обычно используют интервал времени остывания от максимальной температуры до заданной. Как следует из результатов моделирования, зона высоких температур

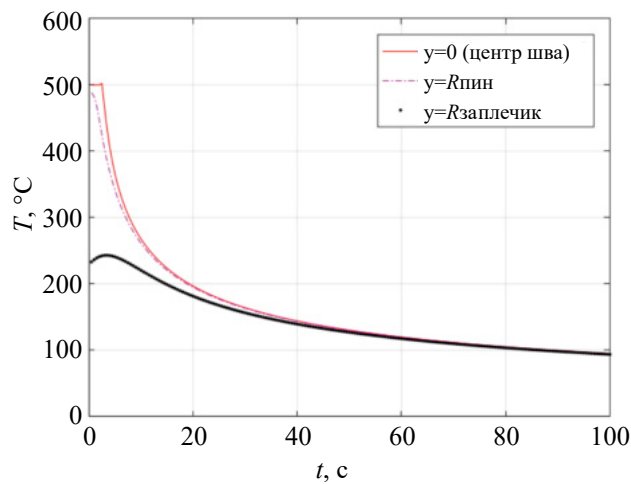


Рис. 2. Термические циклы трех точек поверхности, расположенных в центре шва, на расстоянии, равном радиусу пина и радиусу заплечика.

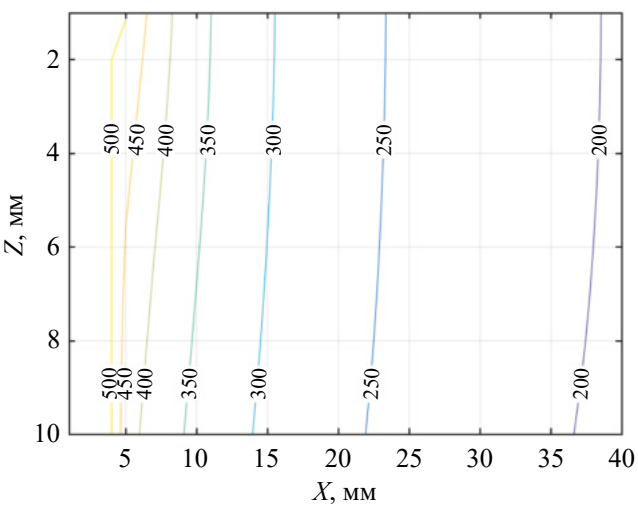


Рис. 3. Распределение температур по продольному сечению в центре ядра сварного соединения (поверхность пластины $Z=0$; нижняя поверхность $Z=10$ мм).

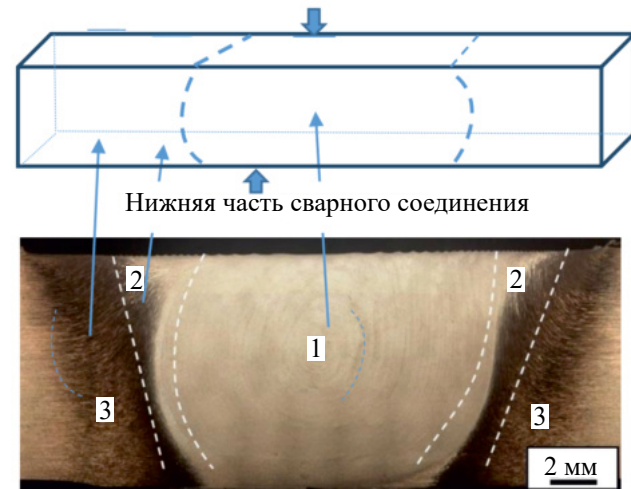


Рис. 4. Область сварного соединения, поперечное сечение, оптическая металлография: 1 – ядро; 2 – зона термомеханического воздействия; 3 – зона термического воздействия.

(выше 300°C) присутствует в ядре сварного соединения относительно долгое время, что может привести к существенному изменению характера первичных выделений.

При расчетах сварочных температурных полей общепринято (если заранее не оговорено), что поле является квазистационарным, а точка 0 лежит в центре сварочного источника нагрева. Отсчет времени ведется с прохождения точки поверхности свариваемого тела осью вращения инструмента.

Моделирование распределения температурных полей в ядре сварного шва показало различие температур в верхней и нижней частях сварного соединения. На рис. 3 показаны результаты моделирования распределения температур по продольному сечению в центре шва.

Таблица 2. Химический состав сплава Д16Т по данным EDS-анализа, мас. %

Al	Mg	Cu	Fe	Si	Mn
Осн.	1.71	4.77	0.66	0.3	1.02

Структурные исследования

Результаты энергодисперсионного анализа химического состава исследуемого сплава Д16Т в исходном состоянии, полученные с помощью растровой микроскопии, представлены в табл. 2.

Для проверки полученных модельных расчетов был выполнен анализ фазового состава выделений в различных зонах сварного соединения образцов сплава Д16Т.

На рис. 4 представлен оптический снимок, полученный с использованием поляризованного света, области сварного соединения исследованного сплава Д16Т, на котором схематично показаны границы различных зон. На снимке хорошо видно присутствие слоистой структуры типа “луковые кольца” в зоне ядра. Для проведения рентгеноструктурного исследования в поперечном сечении сварного соединения были взяты образцы, вырезанные из трех центральных областей, указанных стрелками на рис. 3. Анализ структуры и химического состава твердого раствора в зоне сварного соединения проводили по вертикалям в каждой зоне через каждые 4 мм. За первую точку отсчета брали центр нижнего края сварного шва. В качестве исходного состояния анализировали образец, также вырезанный в поперечном направлении, из края одной из свариваемых пластин.

В табл. 3 представлены сводные литературные данные параметров кристаллических решеток и интенсивностей дифракционных линий фаз, наблюдаемых в близком по составу к Д16 сплаве АА2024 (звездочкой отмечены положения дифракционных линий фаз, обнаруженных в исследуемом материале Д16Т). Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рис. 5.

Согласно литературным данным табл. 3 и полученным в нашей работе данным рентгеноструктурного анализа в исходном состоянии в сплаве присутствуют следующие фазы: α -Al,

Таблица 3. Кристаллическая структура, параметры решеток и интенсивность дифракционных линий равновесных фаз, образующихся в сплаве АА2024

Фаза	<i>hkl</i>	2 θ , град	Интен. у.е.	Ссылка
Al (α -фаза), <i>Fm-3m</i> <i>a</i> = 0.405 нм	(111)*	38.49	100	[19]
	(200)*	44.75	46.9	
	(220)*	65.14	26.4	
	(311)*	78.29	27.8	
	(222)*	82.50	7.8	
	(400)*	99.17	3.6	
	(331)*	112.1	12.2	
	(420)*	116.6	12	
Al ₂ CuMg (S-фаза), <i>Cmcm</i> <i>a</i> =0.401 нм, <i>b</i> =0.923 нм, <i>c</i> =0.714 нм	(110)	20.69	100	[20]
	(200)	29.42	32.9	
	(211)*	37.93	48.6	
	(220)	42.10	31.5	
	(112)*	42.63	72.2	
	(310)*	47.35	68.1	
	(202)*	47.76	56.4	
	(222)	57.11	13.2	
	(312)	61.41	8.6	
	(213)	66.96	7.4	
	(420)	69.21	12.7	
	(402)	73.37	16.5	
	(332)	77.26	18.5	
	(512)	92.06	8.1	
	(314)	96.76	12.2	
AlFeMg(Si), (π -фаза), <i>P6/mmm</i> <i>a</i> =0.662 нм, <i>c</i> =1.478 нм	(001)	11.24	27.7	[21]
	(100)	15.45	22.4	
	(101)	19.15	15.8	
	(2-10)	26.87	43.2	
	(2-11)*	29.21	53.5	
	(2-12)	35.38	15.7	
	(202)*	38.86	100	
	(3-10)	41.68	15.7	
	(004)	46.13	29.5	
	(300)	47.58	40.8	
	(3-12)*	47.92	58.5	
	(3-13)	54.86	16.8	
	(304)	68.43	20.9	
	(5-22)	76.15	23.3	

Окончание таблицы 3.

Фаза	<i>hkl</i>	2θ, град	Интен. у.е.	Ссылка
$Al_{12}(Fe,Mn)_3Si$ (Т-фаза) <i>Im</i> 3, <i>a</i> =1.23 нм	(220)	19.99	10.1	[19]
	(310)	22.38	26	
	(222)	24.55	6.8	
	(321)	26.55	10.5	
	(330)	30.18	1.5	
	(420)	31.86	8.9	
	(332)	33.46	2.6	
	(521)	39.28	7.4	
	(440)	40.63	5.1	
	(530)*	41.94	64.8	
	(600)	43.21	28.3	
	(235)*	44.46	100	
	(620)	45.68	13.2	
	(541)	46.87	4.9	
	(631)	49.19	3.4	
	(640)	52.53	4.5	
	(358)	74.83	29.1	

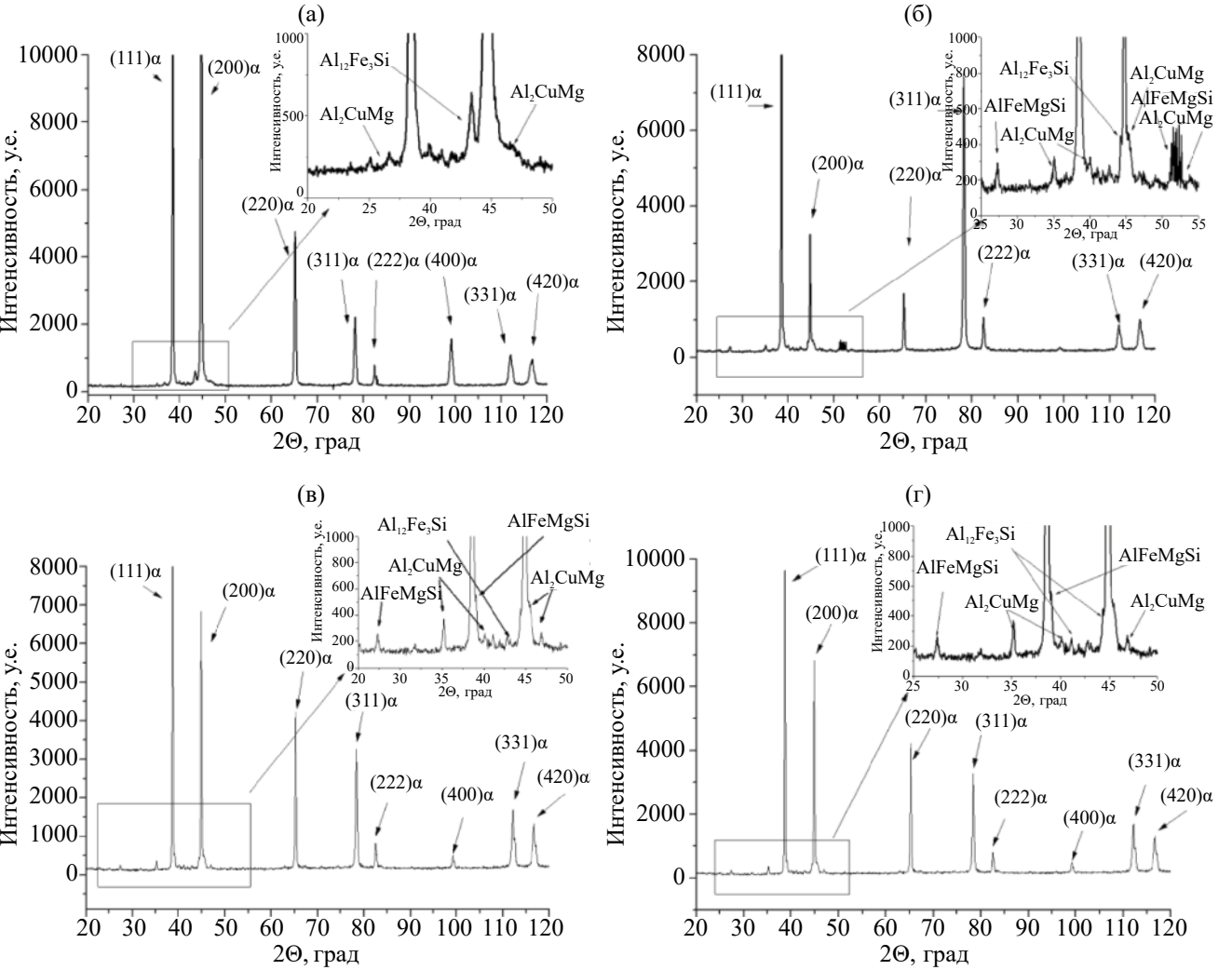


Рис. 5. Дифрактограммы, полученные с различных участков сварного соединения: (а) исходное состояние; (б) зона термического воздействия; (в) зона термомеханического воздействия; (г) ядро.

Таблица 4. Параметр кристаллической решетки твердого раствора матрицы (α -Al, ГЦК), нм

Исх.	Зона термического воздействия	Зона термо-механического воздействия	Ядро
0.4054	0.4050	0.4042	0.4042

S-фаза (Al_2CuMg) и обогащенная железом вторичная T-фаза ($\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$) (рис. 5а).

В целом, в зоне сварного соединения кроме α -Al, S-фазы (Al_2CuMg) и T-фазы ($\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$), можно видеть дифракционные линии вторичной π -фазы (AlFeMgSi) (рис. 5б–г). В области ядра интенсивность линий S-фазы (Al_2CuMg) снижается (рис. 5г). В зоне термического воздействия количество дифракционных отражений S-фазы выше, чем в других зонах сварного соединения (рис. 5б). Образования метастабильных фаз, связанных с воздействием давления, не обнаружено.

Результаты расчета параметров кристаллической решетки твердого раствора (α -Al фазы) в различных областях сварного соединения, выполненные по данным рентгеноструктурного анализа, показаны в табл. 4.

По сравнению с исходным состоянием, наблюдается снижение параметра кристаллической решетки твердого раствора (α -Al фазы) в зонах сварного соединения (табл. 4). Это может быть объяснено обеднением матрицы (твердого раствора) и выделением вторичных фаз. При этом обеднение матрицы более выражено в зоне термо-механического воздействия и ядре. Полученные рентгеноструктурные данные подтверждаются электронно-микроскопическим исследованием (рис. 6). На рис. 6 приведены изображения различных участков исследованного сварного соединения и данные химического анализа выделений (EDS), обнаруженных в зоне сварного шва, полученные с помощью растровой микроскопии. В исходном состоянии (рис. 6а) сплав имел структуру с размером зерна 20–50 мкм, состоящую из α -твердого раствора и мелких равновесных игольчатых выделений S-фазы (Al_2CuMg), формирующих специфический контраст на электронно-микроскопических снимках, а также крупных нерастворимых частиц вторичной фазы $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, расположенных по границам зерен. В зонах термического (рис. 6б) и термомеханического (рис. 6в) воздействия можно также видеть

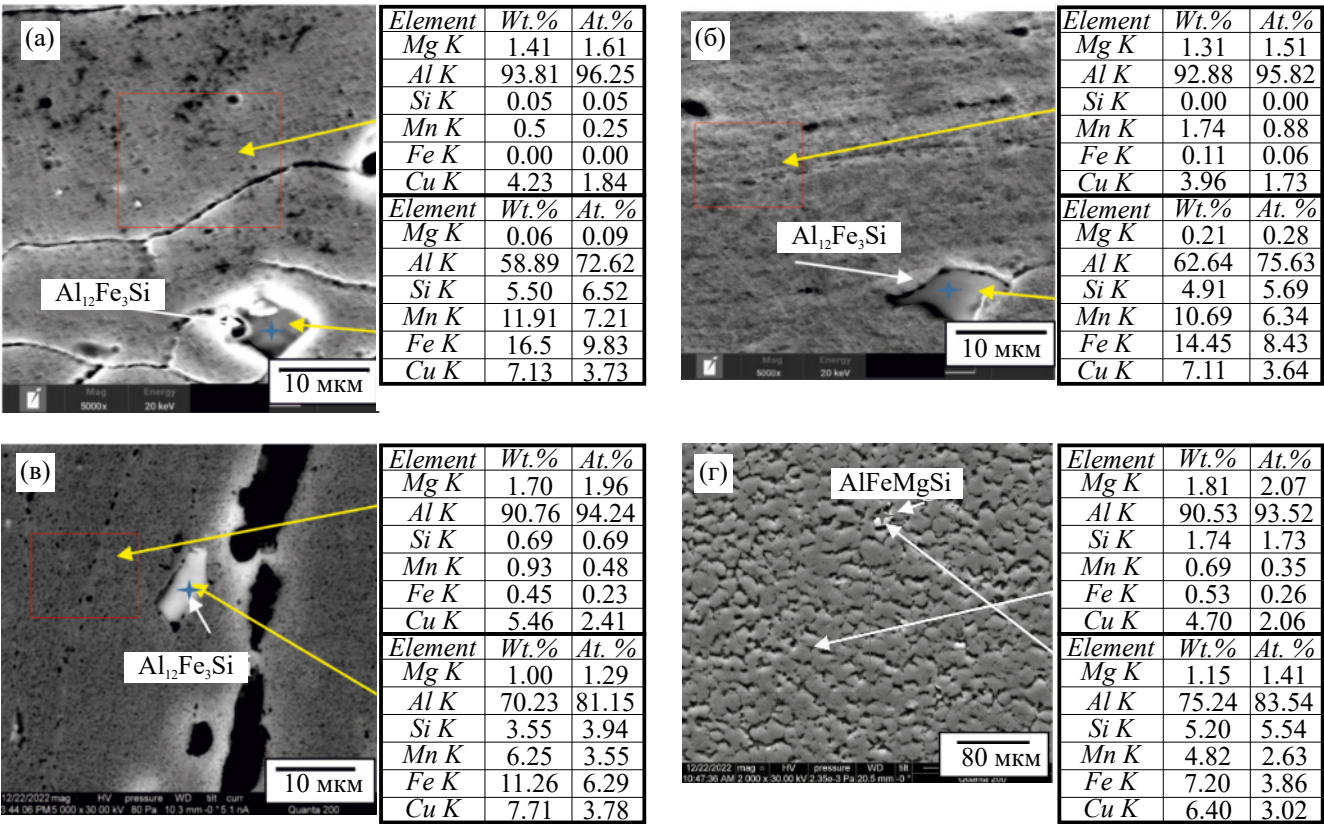


Рис. 6. Микроструктура и химический анализ исследованного сварного соединения: (а) — исходное состояние; (б) — зона термического воздействия; (в) — зона термомеханического воздействия; (г) — ядро.



Рис. 7. Направление анализа микроструктуры и химического состава ядра сварного соединения.

на границах зерен выделения вторичных интерметаллидных фаз, обогащенных железом.

Ядро сварного шва (рис. 6г) имеет мелкозернистую (5–10 мкм) рекристаллизованную структуру, с характерными мелкими выделениями интерметаллидной фазы AlFeMgSi на границах. В ядре размер выделений меньше, чем в зоне термических или термомеханических воздействий.

Результаты химического анализа демонстрируют большее содержание железа в интерметаллидных частицах, присутствующих в зоне термического и термомеханического воздействия, по сравнению с зоной ядра: 8.43 и 3.86 ат.% соответственно, содержание кремния при этом остается на том же уровне: 5.69 и 5.54 ат.% соответственно. Это, с большой долей вероятности, позволяет идентифицировать фазу в зоне ядра, как AlFeMgSi . Результаты локального химического анализа согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии (см. рис. 5).

Существование температурного градиента в ядре сварного шва между верхней и нижней плоскостями сварного соединения также подтверждается структурными исследованиями.

На рис. 7 представлена схема с указанием анализируемых участков зоны ядра сварного шва (2 мм от верхнего и нижнего края соединения и центр).

В структуре зоны ядра присутствуют строчечные выделения частиц округлой или линзовидной формы, которые, на основании результатов химического анализа, могут быть идентифицированы как силициды алюминия Al_4Si_3 (рис. 8а).

Как можно видеть, размер зерна практически не меняется по диаметру ядра сварного соединения, однако меняется размер вторичных выделений обогащенной железом и кремнием фазы

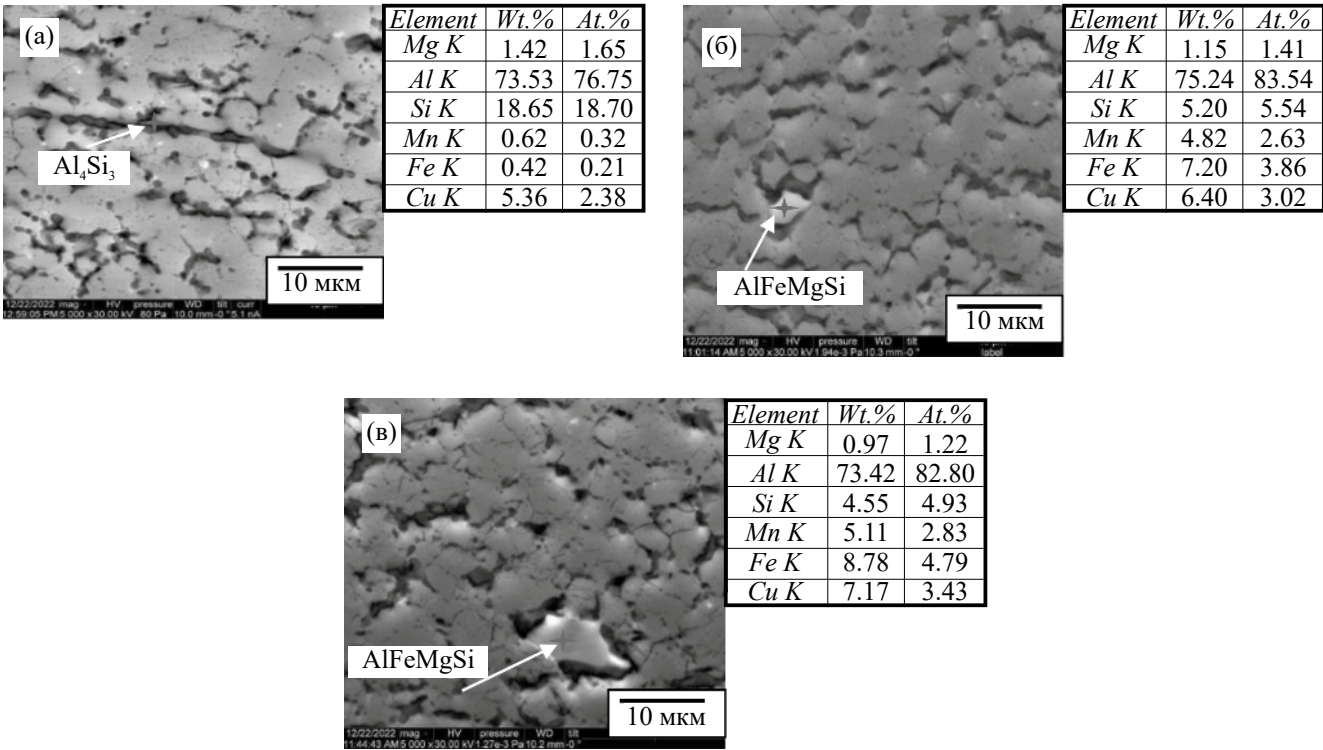


Рис. 8. Микроструктура ядра сварного шва, соответствующая рис. 7: (а) — область 1; (б) — область 2; (в) — область 3.

AlFeMgSi (рис. 8б–в), что подтверждает существование температурного градиента и диффузионных процессов, происходящих в разных участках ядра сварного шва.

Известно, что кремний практически не растворяется в алюминии (1.3 мас.% при $T=550^{\circ}\text{C}$) и может входить в состав сложных фаз в алюминиевых сплавах [19]. В силуминах содержание кремния может достигать 13 мас.%. В сплавах системы Al–Cu–Mg кремний является примесью и входит в состав интерметаллидных фаз, выделяющихся на границах зерен [19].

Округлые частицы, диаметром ~ 1 мкм, с высоким содержанием кремния и по химическому составу, близкие к силициду алюминия Al_4Si_4 , были обнаружены в нижней части зоны ядра (рис. 8а). Количество таких частиц оказалось недостаточным для их идентификации с помощью рентгеноструктурного анализа (менее 0.5 мас.%).

Кроме исследования частиц в различных участках ядра сварного соединения был выполнен анализ химического состава твердого раствора. Анализ выполняли по продольному сечению через центр области ядра (рис. 7), измерения проводили через каждые 4 мм. Размер анализируемой области, не включающей выделения интерметаллидных фаз, составил 5×5 мкм.

Сводные результаты измерения химического состава твердого раствора в зоне ядра, полученные в точках, указанных на рис. 7, представлены на рис. 9.

Согласно полученным с помощью химического анализа результатам, твердый раствор в нижней части зоны ядра имеет содержание меди выше, а содержание кремния ниже, чем в средней и верхней части (рис. 9а). Учитывая низкую растворимость кремния в алюминии, этот факт может означать увеличение количества и размеров выделений фазы, обогащенной кремнием. Содержание алюминия и остальных легирующих элементов в твердом растворе практически не меняется по всей зоне ядра (рис. 9б).

Измерение микротвердости в зоне ядра сварного соединения не показало существенных изменений в центральной зоне по сравнению с верхней и нижней частью соединения. При этом микротвердость области ядра оказалась существенно ниже, чем микротвердость сплава в исходном состоянии (табл. 5).

Таблица 5. Микротвердость различных областей исследуемого образца, МПа

Исх.	Ядро, область 1	Ядро, область 2	Ядро, область 3
132 ± 5	105 ± 5	110 ± 5	106 ± 5

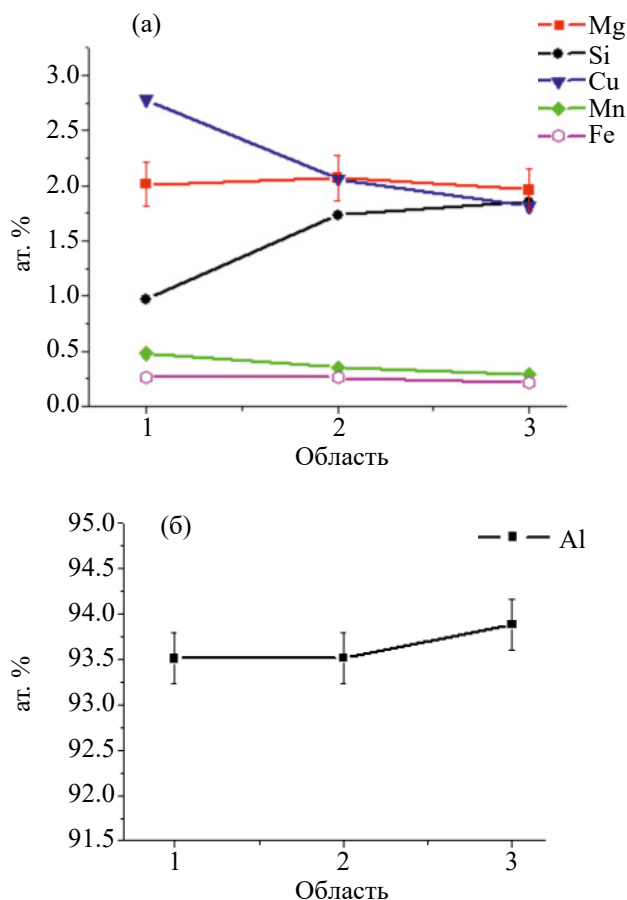


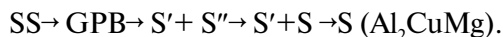
Рис. 9. Содержание легирующих элементов (а) и количество Al (б) в твердом растворе в зоне ядра сварного соединения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, старение в алюминиевых сплавах может оказывать как упрочняющий, так и разупрочняющий эффект. Разупрочнение происходит за счет коагуляции частиц упрочняющей фазы. В нашем случае, не только укрупнение, но и выделение вторичных интерметаллидных фаз, связывающих химические элементы сплава, которые могли бы стать частью основных упрочняющих фаз, служит снижению прочностных характеристик материала в зоне ядра сварного соединения.

Основной упрочняющей фазой сплава Д16 является Al_2CuMg (S-фаза), которая формируется при соответствующей термообработке [22]. Обычно такая термообработка включает гомогенизацию при температуре около 500°C (505°C), последующую закалку и старение при температурах от комнатной до 200°C . Во время старения происходит процесс упрочнения сплава за счет выделения интерметаллидных фаз, кинетика этого процесса зависит от температуры и времени [23]. При этом кристаллическая структура

интерметаллидных соединений, и их морфология могут служить свидетелями диффузионных процессов, протекающих при определенных температурах. В сплавах системы Al–Cu–Mg, к которым относится сплав Д16, при старении образованию стабильной S-фазы предшествует появление Cu–Mg-кластеров, зон Гинье–Престона–Багаряцкого (ГПБ) и метастабильных вариантов S' и S'' равновесной S-фазы (SS пересыщенный раствор на базе алюминия) [24]:



Несмотря на то, что основной структурной составляющей сплава Д16 является твердый раствор меди и магния в алюминии и упрочняющая интерметаллидная S-фаза (Al₂CuMg), благодаря легированию различными химическими элементами и термической обработке, фазовый состав дюралюминов может быть достаточно многообразен. В сплаве АА2024 (российский аналог – Д16), наряду с S-фазой (Al₂CuMg), вторичные интерметаллидные микро-кристаллические фазы Al₂Cu (θ-фаза), AlCuFeMnSi (π-фаза), Mg₂Si (β-фаза), Al₇Cu₂Fe, Al₁₂(Fe, Mn)₃Si (Т-фаза) были обнаружены после искусственного старения сплава при 226°C, 9 ч и последующей закалки [25]. При этом в работе [25] при исследовании in-situ в колонне просвечивающего электронного микроскопа было обнаружено, что при искусственном старении сплава А2024 при 226°C очень тонкие игольчатые выделения стабильной S-фазы на границах зерен наблюдаются только через 2 ч 30 мин.

На рис. 10 приведена диаграмма фазовых превращений в сплаве А2024 при изотермических выдержках [24]. Согласно этой диаграмме максимальная скорость распада пересыщенного

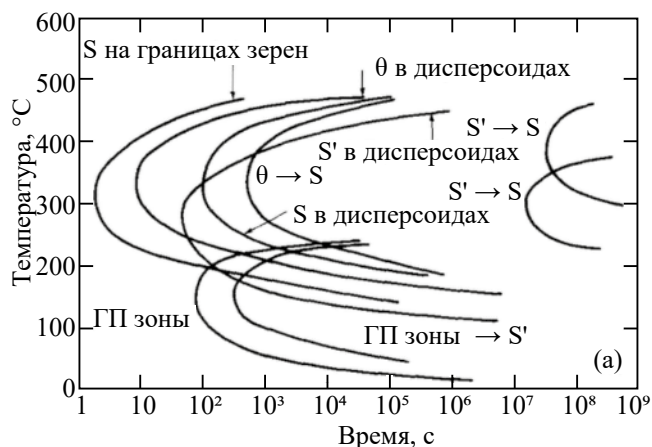


Рис. 10. Диаграмма изотермического распада переохлажденного и пересыщенного твердого раствора в сплаве А2024 [24].

твердого раствора наблюдается при температуре около 300°C. Нагрев до температуры закалки (~500°C) приводит к полному растворению включений (рис. 10).

Согласно нашим расчетам (рис. 2, 3), ядро сварного соединения и зона термомеханического воздействия в условиях СТП могут подвергаться кратковременному нагреву до 500°C. При проведении исследований в нашей работе θ-фаза (Al₂Cu) не была обнаружена ни в исходном состоянии, ни после сварки трением с перемешиванием, что хорошо согласуется с результатами расчета, поскольку С-кривая для этой фазы проходит выше по температуре и не пересекается с расчетными кривыми (рис. 2, 10). Кроме того, ни одна из областей сварного соединения не находилась в температурном диапазоне выше 505°C, поскольку, согласно исследованиям работы [22], в этом случае в сплаве Д16 должны наблюдаться области расплава и эвтектики. Температура тройной эвтектики α + CuAl₂ (θ-фаза) + Al₂CuMg (S-фаза) в сплавах системы Al–Cu–Mg составляет ~507°C [26].

Химический состав областей, представленных на рис. 6 в различных зонах сварного соединения соответствует твердому раствору алюминия с содержанием легирующих элементов в пределах химического состава сплава (верхние таблицы результатов химического анализа к фрагментам на рис. 6). В разных участках зоны ядра обнаружено изменение содержания легирующих элементов в твердом растворе, особенно кремния и меди (рис. 9), что свидетельствует о наличии диффузионного массопереноса.

После естественного старения сплав Д16 фактически находится в неравновесном состоянии, и, при изменении температуры, может переходить в состояние пересыщенного твердого раствора с последующим распадом [24]. Образование фаз, обогащенных железом и марганцем, было обнаружено в работе [22] после закалки сплава Д16 от 495°C. Наблюдаемые в нашей работе частицы, выделившиеся на границах зерен в сплаве до сварки Д16Т (рис. 6а), близки по химическому составу к вариантам Т-фазы (Al₁₂Mn₃Si) с химической формулой (Al, Cu)₁₁(Mg, Mn, Fe)₃Si или (Al, Cu)₁₁(Mg, Fe)₃Si (табл. 3). Изменение количества и интенсивности дифракционных линий этой фазы и появление фазы AlCuFeMnSi (рис. 4) в различных зонах сварного соединения может свидетельствовать о наличии перехода в состояние пересыщенного твердого раствора и его последующем распаде. Однако, учитывая, что температура плавления Т-фазы выше 600°C [19], то, скорее всего, подобное изменение связано с массопереносом во время сварки трением

с перемешиванием, происходящим как за счет термического, так и деформационного воздействия.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование полученного сваркой трением с перемешиванием стыкового соединения пластин из сплава Д16Т. Выявлены изменения в структуре и фазовом составе сплава в зонах сварного соединения по сравнению с исходным состоянием сплава до сварки и установлены условия и причины появления изменений.

2. Математическое моделирование показало, что процессы, происходящие в металле при изотермических выдержках, не имеют места при СТП, ввиду быстротечности и относительно низких температур сварки.

3. Методом математического моделирования проведена оценка времени нахождения различных участков сварного соединения в зонах высоких температур. Показано, что область ядра сварного соединения и область термомеханического воздействия кратковременно могут находиться вблизи 500°C, но не выше температуры 507°C, соответствующей образованию эвтектики.

4. Полученные теоретические расчеты подтверждены экспериментальными наблюдениями выделений вторичных фаз в различных зонах сварного соединения. Обнаружено изменение содержания кремния, меди и алюминия в составе твердого раствора исследуемого материала, а также изменение фазового состава (снижение количества фазы $Al_{12}Fe_3Si$ и появление фазы $AlCuFeMnSi$), что связано с массопереносом в зоне сварного шва в условиях сварки трением с перемешиванием.

5. Существование температурного градиента в зоне ядра сварного шва во время сварки трением с перемешиванием приводит к коагуляции выделений вторичных фаз и снижает прочностные характеристики сварного соединения по сравнению со свойствами матрицы.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Аддитивность”, № 121102900049-1).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmed M.M.Z., El-Sayed Seleman M.M., Fydrych D., Çam G. Friction Stir Welding of Aluminum in the Aerospace Industry: The Current Progress and State-of-the-Art Review // *Materials*. 2023. V. 16. P. 2971.

2. Tang W., Guo X., McClure J.C., Murr L.E., Nunes A. Heat input and temperature distribution in friction stir welding // *J. Mat. Proc. Mfgt. Sci.* 1998. V. 7. P. 163–172.
3. Mishra R.S., Rani Preety. Friction stir welding of aluminum alloy and the effect of parameters on weld quality – A Review // *Intern. J. Research in Eng. Innovation*. 2018. V. 2. № 3. P. 280–292.
4. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Мелкоступов К.А. К вопросу актуальности исследования сварки трением с перемешиванием конструкций из высокопрочных алюминиевых сплавов // *Ученые записки*. 2010. № 11–1(2). С. 110–125.
5. Наумов А.А., Ожегов М.А., Смельянский Р.И., Алали Алхалаф А., Поляков П.Ю. Физико-механические процессы соединения тонких листов алюминия при сварке трением с перемешиванием встык // *Материаловедение. Энергетика*. 2020. Т. 26. № 2. С. 88–102.
6. Бродова И.Г., Зельдович В.И., Хомская И.В. Фазово-структурные превращения и свойства цветных металлов и сплавов при экстремальных воздействиях // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 7. С. 696–730.
7. Макаров С.В., Плотников В.А., Лысков М.В., Колубаев Е.А. Накопление деформации и акустическая эмиссия в алюминиево-магнелиевом образце, полученном сваркой трением с перемешиванием // *Письма о материалах*. 2020. Т. 10. № 1. С. 27–32.
8. Wu T., Zhao F., Luo H., Wang H., Li Y. Temperature Monitoring and Material Flow Characteristics of Friction Stir Welded 2A14-T6 Aerospace Aluminum Alloy // *Materials*. 2019. V. 12. P. 3387.
9. Silva A.C.F., De Backer J., Bolmsjö G. Temperature measurements during friction stir welding // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. V. 88. P. 2899–2298.
10. Naumov A., Morozova Yu., Isupov F., Golubev Y., Michailov V. Temperature Influence on Microstructure and Properties Evolution of Friction Stir Welded Al-Mg-Si Alloy // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 82. P. 122–128.
11. Nakamura T., Obikawa T., Yukutake E., Ueda S., Nishizaki I. Tool Temperature and Process Modeling of Friction Stir Welding // *Modern Mechan. Eng.* 2018. V. 8. P. 78–94.
12. Chen C.M., Kovacevic R. Finite element modeling of friction stir welding – thermal and thermomechanical analysis // *Intern. J. Machine Tools & Manufacture*. 2003. V. 43. P. 1319–1326.
13. McClure J.C., Tang W., Murr L.E., Guo X., Feng Z., Gould J.E. Thermal model in friction stir welding / in 5th Int'l. Trends in Welding Research Conference Proceedings. 1998. P. 590–596.
14. Frigaard O., Grong Ø., Midling O.T. A Process Model for Friction Stir Welding of Age Hardening Aluminum Alloys // *Metal. Mater. Trans. A*. 2001. V. 32A. P. 1189–1200.
15. Mathers G. The Welding Aluminium and its Alloys. Woodenhead Publishing Ltd. 2002.

16. *Staley J.T., Tiryakioğlu M.* The Use of TTP Curves and Quench Factor Analysis for Property Prediction in Aluminum Alloys. *Advances Metal. of Aluminum Alloys, Proceedings of the James T. Staley Honorary Symposium on Aluminum Alloys.* 2001. P. 6–15.
17. *Кархин В.А.* Тепловые процессы при сварке / 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. 572 с.
18. Марочник стали и сплавов. Электронный ресурс. [http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1438.]
19. *Hu Y.* Microstructural Characterization and Phase Diagram Calculation of a Less Known Al–Fe–Mn–Si Phase in a SiCp/2014Al Composite // *Microscopy and Microanalysis.* 2019. V. 25. P. 859–865.
20. *Wang S.C., Starink M.J.* Review of precipitation in Al–Cu–Mg(–Li) alloys // *Int. Mater. Rev.* 2005. V. 50. P. 193–215.
21. *Foss S., Olsen A., Simensen C.J., Taftø J.* Determination of the crystal structure of the π -AlFeMgSi phase using symmetry- and site-sensitive electron microscope techniques // *Acta Crystal. B.* 2003. V. 59(1). P. 36–42.
22. *Воробьев Р.А., Сорокина С.А., Евстифеева В.В.* Фазовый состав деформируемых алюминиевых сплавов Д16 и с количественной оценкой пережога разных стадий развития // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 2020. № 1. С. 68–78.
23. *Czerwinski F.* Thermal Stability of Aluminum Alloys // *Materials.* 2020. V. 13. P. 3441.
24. *Styles M., Hutchinson C., Chen Y., Deschamps A., Bastow T.* The competition between metastable and equilibrium S (Al₂CuMg) phase during the decomposition of Al–Cu–Mg alloys // *Acta Mat.* 2012. V. 60. P. 6940–6951.
25. *Zhang F., Levine L.E., Allen A.J., Campbell C.E., Creuziger A.A., Kazantseva N., Ilavsky J.* In situ structural characterization of ageing kinetics in aluminum alloy 2024 across angstrom-to-micrometer length scales // *Acta Mater.* 2016. V. 111. P. 385–398.
26. *Колобнев И.Ф.* Термическая обработка алюминиевых сплавов. М.: Металлургиздат, 1960. 421 с.

ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND TEMPERATURE DISTRIBUTION IN A DURALUMINUM ALLOY WELD DURING FRICTION STIR WELDING

N. V. Kazantseva^{1,*}, G. V. Shchapov¹, A. V. Tsarkov², and I. V. Ezhov¹

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

²*Bauman Moscow State Technical University (Kaluga Branch), Kaluga, Kaluga region, 248000 Russia*

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

Using complex theoretical and experimental methods of analysis, the influence of diffusion and deformation processes on the chemical composition and structure of the welded joint of plates made of D16T aluminum alloy under friction stir welding conditions was assessed. To reproduce the temperature conditions in the welding zone and assess the possible causes of changes in the structure and phase composition of the material in the weld area, methods of mathematical modeling of thermal processes were used. The resulting theoretical calculations were tested and confirmed using experimental methods of structural analysis (X-ray structural analysis and scanning electron microscopy) and microhardness measurements. A change in the content of silicon, copper and aluminum in the composition of the solid solution of the material under study was detected, as well as a change in the phase composition (a decrease in the amount of the Al₁₂Fe₃Si phase and the appearance of the AlCuFeMnSi phase), which is associated with mass transfer in the zone of the welded joint under friction stir welding conditions.

Keywords: friction stir welding, Al–Cu–Mg alloy, structure, scanning electron microscopy

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295: 536.424.1

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ *IN SITU* СИНХРОТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В 3D-НАПЕЧАТАННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ Ti–6Al–4V И Ti–5Al–3Mo–V

© 2024 г. Т. А. Лобова^{а,*}, А. В. Панин^{а,б}, О. Б. Перевалова^а, М. С. Сыртанов^б

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический пр-т, 2/4, Томск, 634055 Россия

^бНациональный исследовательский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: tal@ispms.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии получены образцы из титановых сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V. С помощью оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии показано, что микроструктура 3D-напечатанных образцов состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы, внутри которых формируются мартенситные α' -пластины. Методом высокотемпературной синхротронной рентгеновской дифракции продемонстрировано развитие в сплавах $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta + \alpha''$ -превращений, вызывающих увеличение содержания остаточной β фазы и образование орторомбической α'' -фазы. Распад α' -фазы в образцах Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V начинается при температурах 600 и 400°C соответственно. Интенсивное окисление титановых сплавов внутри высокотемпературной камеры при температуре выше 900°C приводит к снижению объемной доли β - и α'' -фаз, а также подавлению полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

Ключевые слова: титановые сплавы, электронно-лучевая аддитивная технология, микроструктура, фазовые превращения, синхротронные исследования, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0015323024090108, EDN: KENXBE

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высоким удельной прочности и вязкости, биосовместимости, а также превосходной коррозионной стойкости в условиях повышенных температур, $\alpha + \beta$ -титановые сплавы широко применяются в аэрокосмической промышленности, судостроении, медицине и др. [1, 2].

В настоящее время существует необходимость внедрения аддитивных технологий в различные отрасли промышленности, поскольку благодаря 3D-печати можно сократить время производственного цикла, снизить уровень отходов сырья, создать детали со сложной конфигурацией без дополнительных механических обработок, и, как следствие, существенно снизить стоимость изделий [3]. Для производства крупномасштабных объектов одной из наиболее перспективных технологий 3D-печати является проволоочная электронно-лучевая аддитивная технология

(англ. Electron Beam Additive Manufacturing, сокр. EBAM), с помощью которой можно восстанавливать поврежденные или изношенные детали, а также производить сварные соединения [4–6]. Поскольку процесс EBAM происходит в вакууме, данная технология является наиболее подходящей для формирования изделий из химически активных материалов, таких как титан и сплавы на его основе. Однако в процессе 3D-печати формируется неравновесная микроструктура, которая является следствием высокой скорости охлаждения ванны расплава и многократных циклов нагрева-охлаждения при нанесении последующих слоев [7, 8]. Такая структура может существенно изменяться как при термической обработке [9], так и при механическом воздействии [10, 11], тем самым оказывая существенное влияние на эксплуатационные характеристики 3D-напечатанных изделий.

Синхротронная рентгеновская дифракция в настоящее время является максимально точным

методом для *in situ* исследования структурных и фазовых превращений в материалах. Благодаря своему высокому разрешению данный метод позволяет выявить фазы, объемная доля которых не превышает 1%, и описать механизм их возникновения. Ранее с использованием синхротронной рентгеновской дифракции было показано, что при нагреве как прокатанных, так и 3D-напечатанных образцов титанового сплава Ti–6Al–4V образуется орторомбическая α'' -фаза [12, 13]. Образование α'' -фазы также наблюдали в процессе нагрева прокатанных образцов титанового сплава Ti–5.7Al–1.6V–3Mo [14]. Сравнение результатов работ [12–14] наглядно продемонстрировало, что добавление небольшого количества молибдена оказывает существенное влияние на характер изменения объемной доли α -, α' -, α'' - и β -фаз в процессе нагрева $\alpha+\beta$ -титановых сплавов.

Хорошо известно, что развитие структурно-фазовых превращений в титановых сплавах при термической обработке зависит как от режимов термообработки, так и от содержания легирующих элементов [15]. В работе [16] подробно исследовано влияние содержания молибдена на изменение микроструктуры и механических свойств метастабильных сплавов системы Ti–Mo в процессе термообработки. Показано, что в сплавах Ti–10Mo, Ti–15Mo и Ti–20Mo наблюдали игольчатые α'' -пластины с двойниками, мелкими частицами ω -фазы и β -двойниками, а с увеличением содержания молибдена размер частиц ω -фазы уменьшается. При этом сплавы Ti–10Mo и Ti–15Mo демонстрируют сочетание высокой пластичности и повышенной прочности, тогда как сплав Ti–20Mo демонстрирует низкую пластичность.

Наиболее наглядно роль молибдена в изменении фазового состава $\alpha+\beta$ -титановых сплавов при повышенных температурах можно продемонстрировать при сравнении титановых сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V, имеющих близкий элементный и фазовый состав. Цель данной работы – синхротронные исследования структурно-фазовых превращений в 3D-напечатанных титановых сплавах Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V при нагреве до 1100°C и последующем охлаждении в высокотемпературной камере до комнатной температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3D-напечатанные заготовки из титановых сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V с размерами 100×15×70 мм были получены на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). В процессе 3D-печати использована проволока из титанового сплава Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V диаметром 1.6 и 2 мм соответственно. Проволока подается со скоростью 2 м/мин и под углом 35° к подложке. Процесс проволочного электронно-лучевого аддитивного производства проводится при остаточном давлении в камере не более $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Ускоряющее напряжение пучка составляло 30 кВ. Общий химический состав образцов титановых сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V, изготовленных методом EBAM, исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD, результаты приведены в табл. 1.

Из центральной части 3D-напечатанных заготовок Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V методом электроэрозионной резки были вырезаны образцы размером 30×30×2 мм для исследования их микроструктуры, элементного и фазового состава. Образцы Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V были ориентированы параллельно направлению роста 3D-напечатанных заготовок. Для металлографических исследований шлифованную и полированную поверхность образцов подвергали предварительному травлению в реагенте Кролла (2% HF, 2% HNO₃, 96% H₂O). Микроструктуру образцов титановых сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100, оснащенного детектором энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), сканирующего электронного микроскопа Argeo 8 и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) с использованием приставки Oxford Instruments Nordlys. Шаг сканирования составлял 100 нм.

Высокотемпературные *in situ* дифракционные исследования на источнике синхротронного излучения проводили на станции “Прецизионная дифрактометрия II” на канале СИ № 6 на-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) образцов титановых сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V

Образец	Al	V	Mo	Fe	Cr	Ti
Ti–6Al–4V	5.4	4.2	—	0.1	—	ост.
Ti–5Al–3Mo–V	4.7	1.4	3.5	0.01	0.01	ост.

копителя ВЭПП-3 Института ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН. При проведении *in situ* дифракционных исследований использовали следующие параметры: длина волны излучения 0.101 нм для Ti–6Al–4V и 0.10084 нм для Ti–5Al–3Mo–V; угловой диапазон по 2θ – 20° – 45° ; время экспозиции 60 с/кадр. Для проведения высокотемпературных экспериментов были подготовлены образцы размером $5 \times 5 \times 1$ мм. Образцы нагревали в высокотемпературной камере, которую откачивали до остаточного давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Диапазон температур составлял 30 – 1100°C , скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру образца контролировали с помощью термпары из платины-13% родия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V состоит из столбчатых первичных β -зерен, ориентированных вдоль направления роста изделия (рис. 1а, г) с близкими поперечными размерами (1–2 мм), рост которых обусловлен направленным теплоотводом в процессе кристаллизации ванны расплава. При этом зеренная структура 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V в значительной степени различается (рис. 1б, д). Так, в титановом сплаве Ti–6Al–4V столбчатые первичные зерна β -фазы содержат пластины как α -, так и α' -фазы, которые сгруппированы

в пакеты и имеют средний поперечный размер 0.6 мкм (рис. 1б, в). В свою очередь, в титановом сплаве Ti–5Al–3Mo–V формируются более тонкие мартенситные иглы α' -фазы со сложной корзинчатой структурой (рис. 1д, е). Средний поперечный размер игл составляет 0.35 мкм. Согласно ПЭМ-исследованиям, между пластинами/иглами α/α' фазы наблюдаются прослойки остаточной β -фазы, средний поперечный размер которых в 3D-напечатанных образцах сплавов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V составляет 100 и 120 нм соответственно (рис. 1в, е).

Известно [17], что мартенситная α' -фаза имеет две морфологии: реечную и игольчатую. Первую можно наблюдать в сплавах с низким содержанием β -стабилизаторов, вторая же характерна для сплавов с высоким содержанием β -стабилизаторов, приводящих к снижению температуры мартенситного превращения. Поскольку исследованные 3D-напечатанные образцы Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V характеризуются близким содержанием легирующих элементов, то наблюдаемые различия их микроструктуры позволяют наглядно продемонстрировать роль молибдена в мартенситной морфологии α' -фазы.

Данные EDS, представленные в табл. 2, показывают, что вследствие высокой скорости кристаллизации ванны расплава в 3D-напечатанных образцах Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V присутствуют области α/α' -фазы с повышенным содержанием ванадия и молибдена, а так-

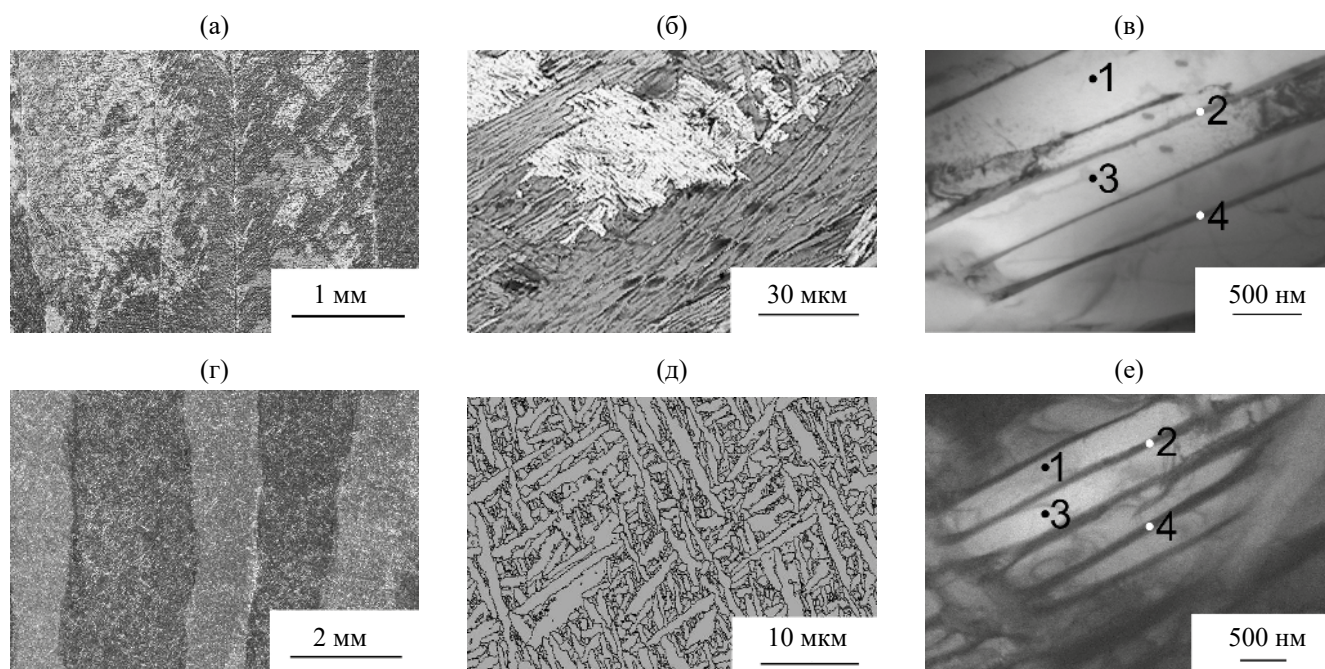


Рис. 1. Оптические изображения (а, г), EBSD-карты (б, д) и ПЭМ-изображения (в, е) структуры 3D-напечатанных титановых сплавов Ti–6Al–4V (а, б, в) и Ti–5Al–3Mo–V (г, д, е).

Таблица 2. Элементный состав 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V, определенный с помощью ПЭМ в точках, указанных на рис. 1в и е соответственно

Образец	Элемент	Точка 1, вес.%	Точка 2, вес.%	Точка 3, вес.%	Точка 4, вес.%
Ti–6Al–4V	Ti	87.6	75.6	86.7	78.1
	Al	11.2	3.4	8.9	4.4
	V	1.2	21.0	4.4	17.5
Ti–5Al–3Mo–V	Ti	93.9	83.6	92.0	88.1
	Al	5.2	3.1	4.6	3.9
	V	0.1	3.9	2.2	2.3
	Mo	0.8	9.4	1.2	5.7

же области остаточной β -фазы с пониженным содержанием β -стабилизаторов. Так, содержание ванадия в рейках α/α' -сплава Ti–6Al–4V достигает 4.4 вес.% (предел растворимости ванадия в ГПУ-решетке титана не превышает 3% [18]), в то время как его содержание в прослойках остаточной β -фазы варьируется в пределах от 17.5 до 21 вес.%. Согласно работе [19] минимальное содержание ванадия, необходимое для стабилизации β при комнатной температуре, составляет 20 вес.%. В сплаве Ti–5Al–3Mo–V содержание Mo и V в прослойках β -фазы также варьируется в широких пределах. Как видно из табл. 2, в точках 2 и 4 (рис. 1е), соответствующих соседним прослойкам остаточной β -фазы, содержание β -стабилизаторов отличается почти в 2 раза и часто оказывается недостаточным для стабилизации β -фазы (минимальное содержание молибдена, необходимое для стабилизации β -фазы, составляет 14 вес.% [19]).

На рис. 2 приведены данные *in situ* синхротронной рентгеновской дифракции 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V и Ti–5Al–3Mo–V, полученные в процессе нагрева до температуры 1100°C и после последующего охлаждения до комнатной температуры. Как видно из рис. 2а, независимо от температуры испытаний на рентгенограммах титанового сплава Ti–6Al–4V присутствуют пики, соответствующие различным кристаллографическим плоскостям α/α' -фазы. На увеличенном фрагменте дифрактограммы наглядно видно смещение пиков α/α' -фазы в область меньших углов, обусловленное термическим расширением ее кристаллической решетки в процессе нагрева. При этом интенсивность пиков α/α' -фазы изменяется. В частности, непрерывно увеличивается интенсивность пика α/α' (101) и уменьшается интенсивность пика α/α' (002). Свидетельством наличия остаточной β -фазы в исходном 3D-напечатанном образце Ti–6Al–4V является плечо рентгеновского пика α/α' (101) со стороны меньших углов, обусловленное появлением рентгеновского пика β -фазы (110). Содер-

жание β -фазы в сплаве Ti–6Al–4V при низких температурах нагрева (ниже 600°C) практически не изменяется и составляет 2%, однако увеличивается при дальнейшем повышении температуры (рис. 3а). Последнее подтверждается появлением рентгеновских пиков β -фазы (002) и (112), которые также смещаются в область меньших углов в процессе нагрева образца. При температуре 900°C содержание β -фазы достигает максимального значения, равного 7%. При более высоких температурах нагрева содержание β -фазы снижается до 1% и полностью исчезает при последующем охлаждении сплава Ti–6Al–4V до комнатной температуры.

Одновременно с ростом содержания β -фазы на рентгенограммах образца Ti–6Al–4V, нагретого выше 600°C, появляются пики (020), (112), (131), соответствующие орторомбической α'' -фазе (рис. 2а). С увеличением температуры пики α'' -фазы также смещаются влево, и их интенсивность непрерывно увеличивается. При температуре 1000°C объемная доля α'' -фазы достигает 14% (рис. 3а), однако при дальнейшем увеличении температуры до 1100°C содержание α'' -фазы уменьшается до 3% и составляет около 1% при последующем охлаждении.

Наконец, при температуре выше 1000°C на дифрактограмме образцов Ti–6Al–4V появляются пики оксидов титана, имеющих различную структуру. Так, дифракционный пик при $2\theta=23.43^\circ$ соответствует фазе TiO_2 (101) (рутил). Кроме того, на поверхности образца образуется оксид Ti_3O_5 , доказательством наличия которого при $2\theta=24.30^\circ$ является дифракционный пик асимметричной формы. Данный пик можно рассматривать как суперпозицию пиков α/α' (002) и Ti_3O_5 (040). При температуре 1100°C суммарная объемная доля оксидов титана увеличивается до 11% и не изменяется при последующем охлаждении (рис. 3а).

На участках рентгенограмм 3D-напечатанного образца Ti–5Al–3Mo–V также присутствуют пики α/α' - и β -фазы, которые непрерывно сме-

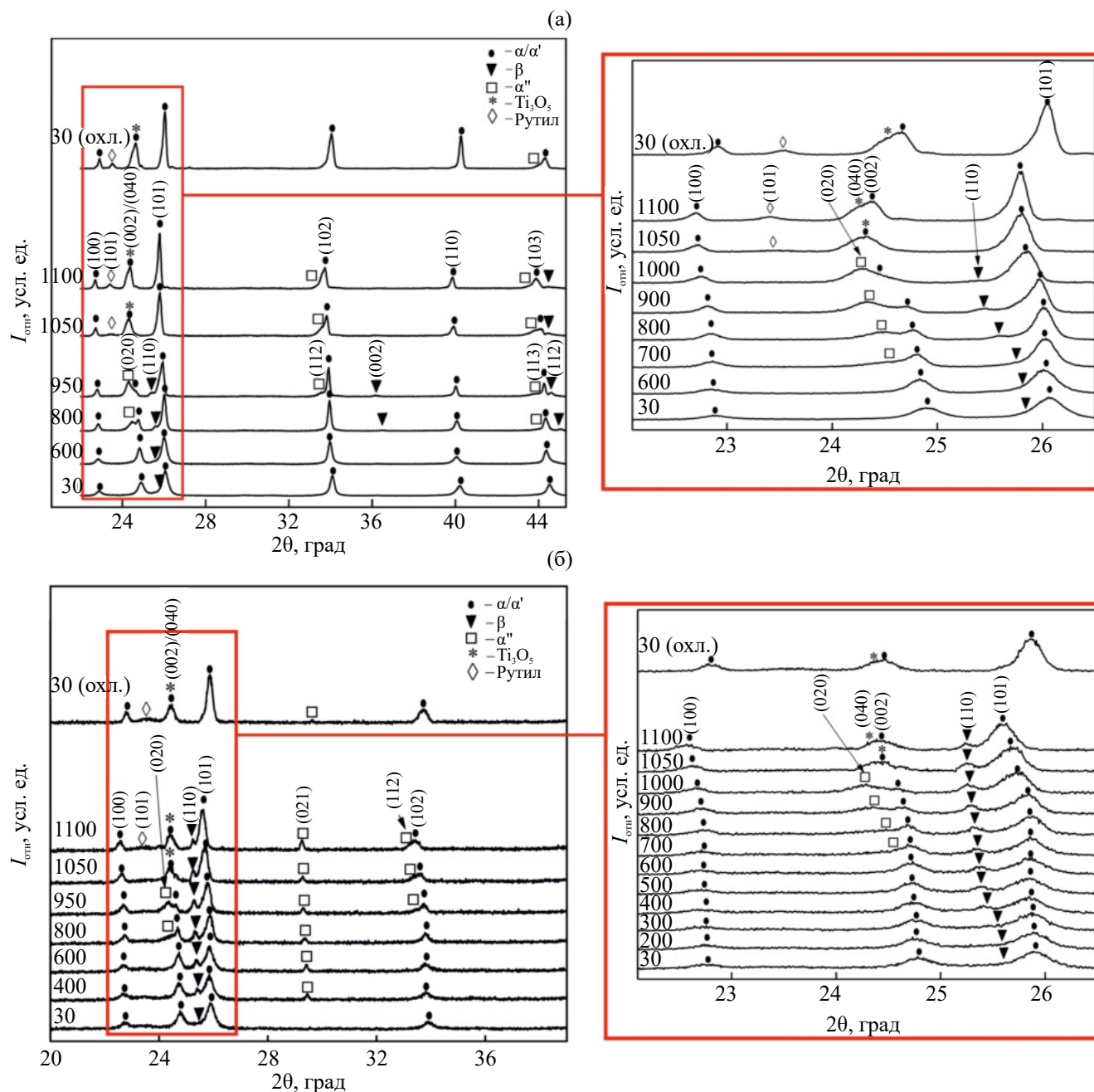


Рис. 2. Участки дифрактограмм 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V (а) и Ti–5Al–3Mo–V (б), полученных в процессе нагрева до 1100°C и при последующем охлаждении.

щаются в область меньших углов с повышением температуры (рис. 2б). При комнатной температуре содержание β-фазы в сплаве Ti–5Al–3Mo–V составляло 3%, и при дальнейшем нагреве до 400°C ее объемное содержание практически не изменяется. В интервале температур от 400 до 900°C содержание β-фазы увеличивается от 3 до 5% (рис. 3б). При более высоких температурах нагрева содержание β-фазы в Ti–5Al–3Mo–V снижается до 1% и полностью исчезает

при последующем охлаждении образца до комнатной температуры, как и в случае со сплавом Ti–6Al–4V.

В отличие от Ti–6Al–4V, в сплаве Ti–5Al–3Mo–V образование орторомбической α''-фазы наблюдается уже при температуре 400°C. Доказательством наличия α''-фазы являются пики (020), (021), (112) при $2\theta=24.41^\circ$, 29.45° и 33.52° соответственно (рис. 2б). Содержание α''-фазы достигает 10% при температуре 1000°C и снижа-

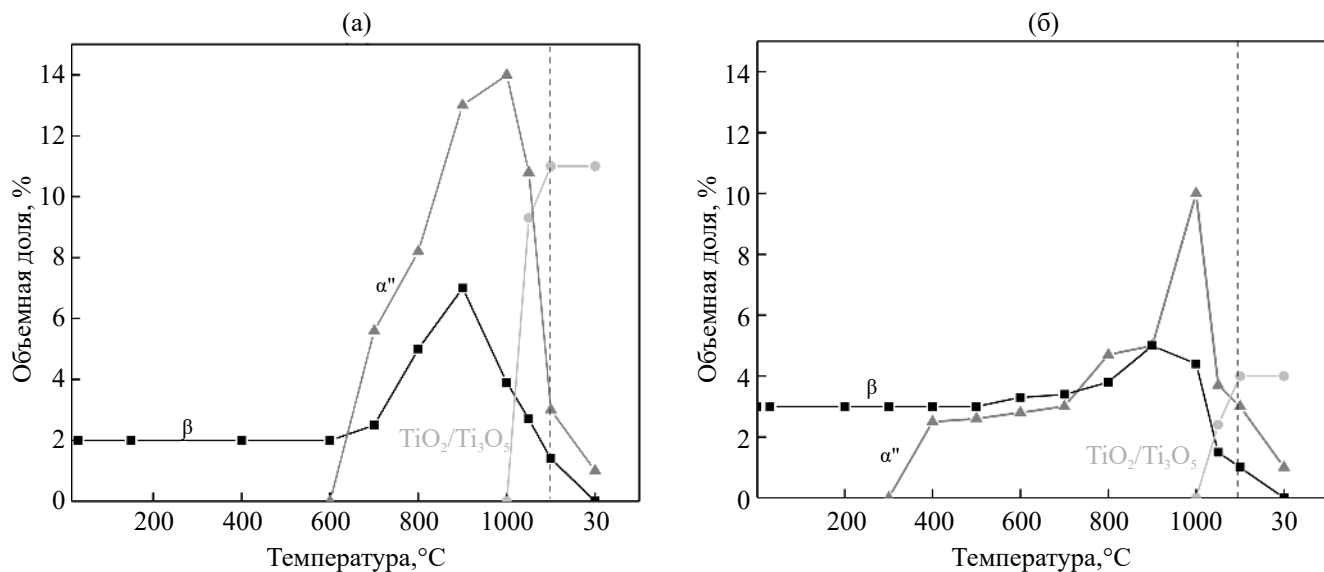


Рис. 3. Графики изменения объемных долей вторых фаз в 3D-напечатанных образцах Ti-6Al-4V (а) и Ti-5Al-3Mo-V (б) в процессе нагрева до 1100°C и при последующем охлаждении.

ется до 3% при 1100°C. При последующем охлаждении образца объемная доля α'' -фаза уменьшается до 1 % (рис. 3б).

Как и в случае Ti-6Al-4V, на рентгенограмме титанового сплава Ti-5Al-3Mo-V, нагретого до температуры выше 1000°C, появляются пики, соответствующие оксидам титана. При температуре 1100°C объемное содержание фаз TiO_2 (101) (рутил) и Ti_3O_5 (040) достигает 4% и не изменяется при последующем охлаждении до комнатной температуры.

Одновременное увеличение объемной доли остаточной β -фазы и появление α'' -фазы в титановых сплавах Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V в процессе нагрева связаны с развитием $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta + \alpha''$ -превращения. Распад α' -фазы предположительно происходит в областях, в которых содержание β -стабилизирующих элементов (ванадия и молибдена) превышает величину их предельной растворимости в ГПУ-решетке титана. Стоит отметить, что в титановом сплаве Ti-5Al-3Mo-V распад α' -фазы происходит при меньших температурах, чем в титановом сплаве Ti-6Al-4V, что связано с наличием Mo в сплаве Ti-5Al-3Mo-V, который является более эффективным β -стабилизатором [20].

Появление пиков оксидов титана при температурах выше 1000°C свидетельствует о наличии кислорода в вакуумной камере в процессе нагрева. Очевидно, что используемая вакуумная нагревательная камера не позволяет предотвратить окисление титановых сплавов при температурах выше 1000°C. Наличие кислорода, являющегося α -стабилизатором в титане, приводит как к уменьшению объемной доли остаточной β -фазы

и α'' -фазы в 3D-напечатанных образцах Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V, так и к подавлению полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, температура которого для сплавов Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V составляет ~990 и ~930°C соответственно. Отсутствие полиморфного превращения при высокотемпературных синхротронных исследованиях прокатанных образцов титановых сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si, связанное с наличием кислорода, наблюдали ранее в работе [12].

При повышении температуры количество кислорода в исследованных сплавах Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V непрерывно возрастает. Последнее подтверждается как увеличением объемной доли фаз оксидов титана (рис. 3), так и зависимостью отношения c/a фазы α/α' от температуры (рис. 4). Как видно из рисунка 4, при нагреве образцов Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V выше 700°C начинается резкий рост отношения c/a , связанный с тем, что наличие кислорода приводит к более сильному росту параметра c по сравнению с параметром a фазы α -Ti [12]. Именно наличие кислорода в образцах Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V является причиной того, что при их последующем охлаждении параметры кристаллической решетки α/α' -фазы оказываются больше, чем были до нагрева. Можно полагать, что при температуре 700°C начинается насыщение исследованных титановых сплавов кислородом, а при 1000°C на их поверхности образуется сплошная оксидная пленка, выявляемая методом рентгеновской дифракции. Необходимо отметить, что при последующем механическом удалении оксидной пленки, имеющей

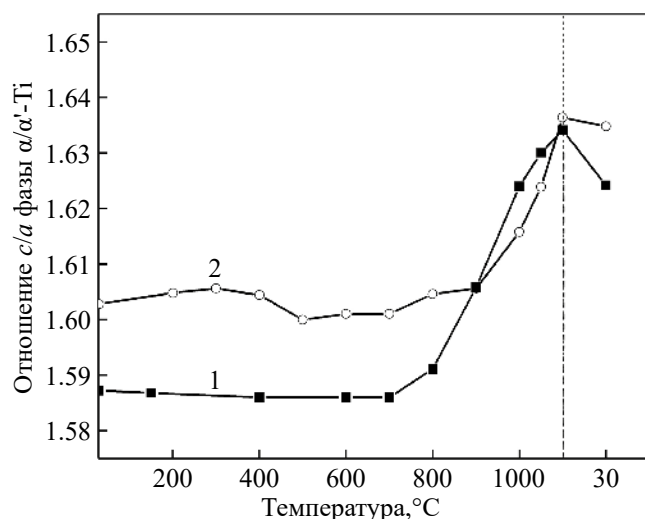


Рис. 4. График изменения отношения c/a кристаллической решетки α/α' -фазы в 3D-напечатанных образцах Ti-6Al-4V (1) и Ti-5Al-3Mo-V (2) в процессе нагрева до 1100°C и при последующем охлаждении.

характерный желтый цвет, дифракционные пики, соответствующие фазам TiO_2 (101) и Ti_3O_5 (040), исчезают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен сравнительный анализ микроструктуры и фазового состава образцов титановых сплавов Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V, полученных методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии. Показано, что микроструктура образцов Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V состоит из столбчатых первичных β -зерен, поперечные размеры которых варьируются в пределах от 1 до 2 мм. Внутри первичных β -зерен наблюдаются мартенситная α' -фаза, при этом в образцах Ti-6Al-4V пластины α/α' -фазы толщиной 0.6 мкм сгруппированы в пакеты, в то время как в образцах Ti-5Al-3Mo-V формируется более тонкая игольчатая мартенситная структура α' -фазы. Показано, что характерной особенностью микроструктуры 3D-напечатанных титановых сплавов является наличие областей α' -фазы с повышенным содержанием β -стабилизирующих элементов и областей остаточной β -фазы с пониженным содержанием β -стабилизаторов.

Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования показали, что при нагреве 3D-напечатанных образцов Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V имеет место распад мартенситной α' -фазы, сопровождающийся увеличением объемной доли остаточной β -фазы и образованием орторомбической α'' -фазы. Температура начала развития $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta + \alpha''$ -превращения в образцах Ti-

6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V составляет 600 и 400°C соответственно. Объемная доля α'' -фазы при температуре 1000°C в образцах Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V достигает 14 и 10% соответственно.

Наличие кислорода в вакуумной камере обуславливает интенсивный рост отношения c/a -фазы α/α' при нагреве выше 700°C, снижение содержания β - и α'' -фаз при температурах выше 900°C, а также подавление полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в 3D-напечатанных титановых сплавах Ti-6Al-4V и Ti-5Al-3Mo-V.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Нанотех" ИФПМ СО РАН. В работе использовано оборудование ЦКП "СЦСТИ" на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Veiga C., Davim J.P., Lourerio A. Properties and applications of titanium alloys: a brief review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. V. 32. P. 133–148.
2. Williams J.C., Boyer R.R. Opportunities and Issues in the Application of Titanium Alloys for Aerospace Components // *Metals*. 2020. 10(6). P. 705.
3. Vafadar A., Guzzomi F., Rassau A., Hayward K. Advances in Metal Additive Manufacturing: A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges // *Appl. Sci.* 2021. 11(13). P. 1213.
4. Wanjara P., Watanabe K., Formanoir C., Yang Q., Bescond C., Godet S., Brochu M., Nezaki K., Gholipour J., Patnaik P. Titanium Alloy Repair with Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing Technology // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019. 3979471. P. 23.
5. Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2015. V. 81. P. 465–481.
6. Колубаев Е.А., Рубцов В.Е., Чумаевский А.В., Астафурова Е.Г. Научные подходы к микро-, мезо- и макроструктурному дизайну объемных металлических и полиметаллических материалов с использованием метода электронно-лучевого аддитивного производства // *Физ. мезомех.* 2022. Т. 25. № 4. С. 5–18.
7. Xu J., Zhu J., Fan J., Zhou Q., Peng Y., Guo S. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated using electron beam freeform fabrication // *Vacuum*. 2019. 167. P. 364–373.
8. Present S.J., Taminger K.M., Domack C.S., Hemker K.J. The Inhomogeneous Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Additively Manufactured by Electron Beam Freeform Fabrication // *Metall. Mater. Trans. A*. 2023. V. 54. P. 312–319.

9. *Ter Haar G.M., Becker T.H.* Selective Laser Melting Produced Ti-6Al-4V: Post-Process Heat Treatments to Achieve Superior Tensile Properties // *Materials*. 2018. V. 11(1). P. 146.
10. *Zhang C., Zou D., Mazur M., Mo J.P.T., Li G., Ding S.* The State of the Art in Machining Additively Manufactured Titanium Alloy Ti-6Al-4V // *Materials*. 2023. 16. P. 2583.
11. *Панин А.В., Казаченок М.С., Казанцева Л.А., Перевалова О.Б., Мартынов С.А.* Изменение микроstructures и фазового состава 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V при механическом нагружении // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 2. С. 226–232.
12. *Malinov S., Sha W., Guo Z., Tang C.C., Long A.E.* Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys // *Mater. Charact.* 2002. V. 48. P. 279–295.
13. *Perevalova O.B., Syrtanov M.S.* In situ study of phase transformations in electron beam additive manufactured Ti-6Al-4V titanium alloy by high temperature synchrotron X-ray diffraction and TEM // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 917. P. 165463.
14. *Perevalova O.B., Panin A.V., Syrtanov M.S.* In Situ Synchrotron Study of the Phase Transformations in Ti-5.7Al-1.6V-3Mo Titanium Alloy at High Temperature // *J. Mater. Eng. Perform.* 2023.
15. *Gornakova A.S., Straumal A.B., Khodos I.I., Gnesin I.B., Mazilkin A.A., Afonikova N.S., Straumal B.B.* Effect of composition, annealing temperature, and high pressure torsion on structure and hardness of Ti-V and Ti-V-Al alloys // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 082522.
16. *Wang C.H., Yang C.D., Liu M., Li X., Hu P.F., Russell A.M., Cao G.H.* Martensitic microstructures and mechanical properties of as-quenched metastable β -type Ti-Mo alloys // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 6886–6896.
17. *Lütjering G., Williams J.C.* Titanium. 2nd ed. Springer. Berlin. Heidelberg. 2007. P. 27–31.
18. *Frary M., Abkowitz S., Abkowitz S.M., Dunand D.C.* Microstructure and mechanical properties of Ti/W and Ti-6Al-4V/W composites fabricated by powder-metallurgy // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2003. V. 344. P. 103–112.
19. *Bignon M., Bertrand E., Tancrét F., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J.* Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation // *Materialia*. 2019. V. 7. P. 100382.
20. *Kumar M.S., Begum S.R., Vasumathi M., Nguyen C.C., Le Q.V.* Influence of molybdenum content on the microstructure of spark plasma sintered titanium alloys // *Synth. Sinter*. 2021. V. 1(1). P. 41–47.

THE HIGH-TEMPERATURE IN SITU SYNCHROTRON STUDY OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN 3D-PRINTED Ti-6Al-4V AND Ti-5Al-3Mo-V TITANIUM ALLOYS

T. A. Lobova^{1,*}, A. V. Panin^{1,2}, O. B. Perevalova¹, and M. S. Syrtanov²

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: tal@ispms.ru

An wire-feed electron beam additive manufacturing has been used to obtain the samples of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-3Mo-V titanium alloys. Optical, scanning, and transmission electron microscopies have been used to show that the microstructure of the 3D printed samples of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-3Mo-V alloys consists of columnar primary grains of the β -phase, within which martensitic α' plates are formed. The high-temperature synchrotron X-ray diffraction technique was used to show the evolution of $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta + \alpha''$ transformations in Ti-Al-V and Ti-Al-Mo-V titanium alloys, which causes an increase in the content of residual β -phase and the formation of orthorhombic α'' -phase. The decomposition of the α' -phase in Ti-6Al-4V and Ti-5Al-3Mo-V samples started at temperatures of 600 and 400°C respectively. Intensive oxidation of titanium alloys in a the high-temperature chamber at temperatures above 900°C resulted in a decrease in the volume fraction of β - and α'' -phases, as well as inhibition of polymorphic $\alpha \rightarrow \beta$ transformation.

Keywords: titanium alloys, electron-beam additive manufacturing, microstructure, phase transformations, synchrotron studies, X-ray diffraction

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.219.3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПО ГЛУБИНЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. В. Л. Гапонцев^{а, *}, А. В. Гапонцев^б, В. В. Гапонцев^б

^аРоссийский государственный профессионально-педагогический университет,
ул. Машиностроителей, 12, Екатеринбург, 620143 Россия

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

*e-mail: vlgap@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

На основе термодинамического подхода для двойных сплавов замещения в одномерном случае рассчитаны параметры диффузной межфазной границы и распределения состава внутри нее. Показано, что в модели квазирегулярного раствора оценка равновесных пределов растворимости совпадает с результатами построения Гиббса и подхода Кана–Хилларда. Установлено, что ширина межфазной границы слабо зависит от выбора используемых приближений. Сильная зависимость от них характерна для равновесных пределов растворимости. Также продемонстрировано, что отход от модели квазирегулярного раствора приводит к нарушению правила равных площадей Максвелла. Показано, что параметры, характеризующие форму кривой распределения состава внутри межфазной границы, имеют качественно различное поведение для модели квазирегулярного раствора и при расчете в общем случае.

Ключевые слова: сплавы замещения, твердые растворы, термодинамика неоднородных систем, межфазная граница

DOI: 10.31857/S0015323024090112, **EDN:** KEJQXF

ВВЕДЕНИЕ

Для определения параметров, характеризующих равновесное состояние двойных сплавов замещения, обычно используют подход Гиббса [1–3]. В его рамках могут быть определены положения бинадали и спинодали, и поэтому подход Гиббса используется при построении равновесных фазовых диаграмм [4–7]. Более детальное описание двойных сплавов замещения дают модели, предложенные Каном и Хиллардом [8–10] и независимо от них Хартом [11]. Они позволяют провести расчет поверхностного натяжения, ширины межфазной границы и описать распределения состава поперек межфазной границы твердого раствора. Уравнения нелинейной диффузии типа уравнений Кана и Хилларда были использованы недавно для описания спинодального распада сплава с сильной концентрационной зависимостью коэффициента взаимной диффузии [12]. В данной работе мы ограничиваемся термодинамическим описанием сплавов и поэтому исключаем из обзора как работы, опи-

рающиеся на статистические подходы, так и работы, использующие методы молекулярной динамики.

Модель Кана и Хилларда позволяет определить как положение бинадали, так и другие параметры межфазной границы: поверхностное натяжение, ее толщину и форму. Однако в рамках этой модели возникает проблема замкнутости, связанная с неопределенностью зависимости от концентрации компонентов коэффициента при градиентном вкладе в плотность свободной энергии. Эта проблема решается в предложенном нами ранее подходе [13], который для полноты картины приведем здесь в несколько переформулированном виде. Вслед за Каном и Хиллардом мы расширяем число аргументов плотности свободной энергии. Но, в отличие от их подхода, в качестве дополнительных независимых аргументов выберем не набор градиентов концентрации, а средневзвешенную концентрацию, которую обозначим как Φ_c . Таким образом, мы полагаем, что двумя независимыми аргументами плотности свободной энергии яв-

ляются локальная концентрация и средневзвешенная концентрация $f = f(c, \Phi_c)$ одного из компонент двойного сплава. Средневзвешенную концентрацию определим как функционал от локальной концентрации. В отсутствие выделенного направления в одномерном случае (у Харта этому соответствует приближение плоской границы) для средневзвешенной концентрации примем:

$$\Phi_c = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x') \tilde{\delta}(|x' - x|) dx' \approx c + \Lambda^2 \frac{d^2 c}{dx^2}. \quad (1)$$

Здесь ядро функционала $\tilde{\delta}$ — нормированная на единицу быстро убывающая функция. Концентрационные возмущения на трех межатомных расстояниях в трехмерной решетке убывают на порядок, что приводит к оценке $R \sim 3a$, где a — межатомное расстояние, R — радиус убывания ядра функционала (1) и $\Lambda \sim R$. Правая часть выражения (1) получена разложением подынтегральной функции по радиусу ядра. Вводя этот дополнительный аргумент, мы учитываем нелокальный характер зависимости плотности свободной энергии от состава. С этой нелокальностью связаны корреляционные эффекты в распределении частиц и, как следствие, возможность распада твердого раствора на фазы при определенных условиях. В состоянии химического равновесия неидеального однородного раствора (гомогенная фаза) его химический потенциал одинаков во всех точках:

$$\mu(c) = \mu_{id}(c) + \mu_{xs}(c) = \text{const.}$$

Здесь $\mu = \mu_A - \mu_B$ — величина, равная разности химических потенциалов компонентов, $c \equiv C_A$ и $1 - c \equiv C_B$, $C_{A,B}$ — числовые концентрации компонентов. Концентрацию вакансий мы полагаем пренебрежимо малой. Для удобства будем рассматривать μ как “химический потенциал бинарного сплава”. Он разбит на две части: μ_{id} — химический потенциал идеального раствора, связанный с конфигурационной энтропией, и μ_{xs} — избыточный химический потенциал, учитывающий эффекты неидеальности, возникающие из-за взаимодействия частиц. Обобщим условие химического равновесия на случай неоднородного твердого раствора, полагая:

$$\mu_{id}(c) + \mu_{xs}(\Phi_c) = \mu_L = \text{const.} \quad (2)$$

Мы исключаем зависимость μ_{id} от Φ_c , поскольку в отсутствие взаимодействия частиц, т.е. в идеальном растворе распад на фазы невозможен. Для простоты мы не учитываем возможность прямой зависимости μ_{xs} от локальной концентрации. Принятие выражения (2) обеспечивает правильную связь вида получаемых

уравнений с моделями регулярного и квазирегулярного растворов.

В работе Кана [9] подчеркнута важная особенность его подхода. Она заключается в том, что используемые им и Хиллардом величины, в частности величины, имеющие размерность химического потенциала, относятся к трем типам: а) величины, характеризующие однородный раствор, б) величины, связанные с градиентным вкладом в плотность свободной энергии и в) величина, играющая роль неопределенного множителя Лагранжа, которая возникает в связи с учетом постоянства состава (у нас это μ_L). Для обозначения величин первого типа Кан использует нижний индекс. В нашем подходе нет необходимости введения специального нижнего индекса. У нас величины, характеризующие однородный раствор, возникают автоматически при использовании правой части выражения (1) и последующего разложения соответствующей величины по малой добавке $\sim \Lambda^2$. Например:

$$\mu_{xs}(\Phi_c) = \mu_{xs}\left(c + \Lambda^2 \frac{d^2 c}{dx^2}\right) \approx \mu_{xs}(c) + \Lambda^2 \frac{d\mu_{xs}}{dc} \frac{d^2 c}{dx^2}.$$

Действительно, с учетом этого соотношения выражение (2) можно записать в виде:

$$\mu(c) + \Lambda^2 \frac{d\mu_{xs}}{dc} \frac{d^2 c}{dx^2} = \mu_L.$$

В последнем выражении, как и у Кана, фигурируют три величины размерности химического потенциала: $\mu(c)$ — химический потенциал однородного раствора, $\Lambda^2 \frac{d\mu_{xs}}{dc} \frac{d^2 c}{dx^2}$ — градиентная часть химического потенциала и постоянная μ_L . Появление μ_L , как неопределенного множителя Лагранжа, связано с процедурой минимизации полной свободной энергии системы при условии постоянства ее состава. Отметим, что $\mu(c)$ и его слагаемые $\mu_{id}(c)$ и $\mu_{xs}(c)$ связаны с плотностью свободной энергии твердого раствора обычными соотношениями $\mu(c) = df(c)/dc$, $\mu_{id}(c) = df_{id}(c)/dc$ и $\mu_{xs}(c) = df_{xs}(c)/dc$. Из приведенного выше разложения $\mu_{xs}(\Phi_c)$ ясно, что зависимость этой величины от ее аргумента, повторяет зависимость $\mu_{xs}(c)$ от концентрации и, следовательно, однозначно определена видом концентрационной зависимости плотности свободной энергии однородного твердого раствора. В рамках данной работы примем для последней:

$$f(c) = f_{id}(c) + f_{xs}(c), \quad (3)$$

где

$$f_{id}(c) = RT[\text{clnc} + (1 - c)\ln(1 - c)] + f_0, \quad (4)$$

$$f_{xs}(c) = c(1-c)[cE_A + (1-c)E_B]. \quad (5)$$

Вклад $f_{id}(c)$ связан с конфигурационной энтропией, характеризующей идеальный твердый раствор. f_0 — величина, не зависящая от состава сплава. В рамках настоящей работы эта величина принимается равной нулю. Выражение (5) имеет достаточно общий характер, позволяющий моделировать все варианты, приведённые в работах [4–7]. Конкретный вид концентрационной зависимости $f_{xs}(c)$ определяется выбором постоянных $E_{A,B}$.

При определенных значениях постоянных $E_{A,B}$ и температуры график зависимости $f(c)$ имеет два минимума и один максимум. Это позволяет выполнить построение Гиббса для определения равновесных пределов растворимости двухфазного твердого раствора. Оно сводится к построению графика $f(c)$ и прямой $Y(c) = \mu_c c + E$, касающейся его в двух точках. Точкам касания соответствуют значения концентраций $c_{1,2}$, принимаемые за равновесные пределы растворимости компонентов в гомогенных фазах.

Кан и Хиллард в своих построениях вводят допущение, что аргументами удельной свободной энергии являются не только локальные значения концентраций, но и производные от них по координатам. Далее, исходя из требования минимума поверхностного натяжения в равновесии, строится уравнение Эйлера–Лагранжа, решением которого является распределение состава по нормали к межфазной границе. В одномерном случае это уравнение можно записать в виде:

$$K \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 + f(c) = E + \mu_L c. \quad (6)$$

Здесь величина K — параметр теории, который в общем случае зависит от концентрации, E и μ_L — постоянные, значения которых требуется определить из условий, обеспечивающих существование решения. Для регулярного двухкомпонентного раствора Кан и Хиллард рассматривают K как отрицательную постоянную величину и выражают ее через параметры межатоминого взаимодействия [10].

Уравнение (6) имеет вид уравнения нелинейных колебаний материальной точки. Концентрация играет роль пространственной координаты, а пространственная координата играет роль времени. При отрицательных значениях величины K условие существования нетривиальных решений уравнения (6) имеет вид $E + \mu_L c \leq f(c)$. Равенству в этом выражении соответствует касание прямой $Y(c) = \mu_c c + E$ и графика кривой $f(c)$ в двух точках. В точках касания выполняется условие $(dc/dx) = 0$, при этом $c \rightarrow c_{1,2}$ при

$x \rightarrow \pm\infty$. Асимптотическое приближение концентрации c к значениям $c_{1,2}$ означает, что эти величины следует рассматривать как равновесные пределы растворимости. Таким образом, подход Кана и Хилларда согласуется с построением Гиббса. В рамках подхода Кана–Хилларда не ставится проблема согласования вида $f(c)$ и характера зависимости коэффициента K от концентрации. Для регулярного раствора они полагают $K = \text{const}$, но не обсуждают его связь с энергией смешения $E_A = E_B$.

Данная непоследовательность устранена в нашем подходе [13]. В нем мы ограничиваемся введением единственного параметра, характеризующего атомную структуру — Λ , что позволяет в замкнутой форме, оставаясь в рамках термодинамики, описать свойства двойных сплавов замещения через задание концентрационной зависимости плотности их свободной энергии в однородном состоянии.

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Используя правую часть выражения (1) и последующее разложение $\mu_{xs}(\Phi_c)$ по $\Lambda^2(d^2c/dx^2)$, получаем уравнение $\Lambda^2(d\mu_{xs}(c)/dc)(d^2c/dx^2) + \mu_{id}(c) + \mu_{xs}(c) = \mu_L$. Поделив его на $(d\mu_{xs}(c)/dc)$, умножив на (dc/dx) и проинтегрировав по координате, в предположении, что параметр Λ не зависит от состава, приходим к уравнению:

$$\begin{aligned} \frac{\Lambda^2}{2} \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 + U(c) &= W, \\ U(c) &= \int^c \frac{\mu_{id}(c') + \mu_{xs}(c') - \mu_L}{\frac{d\mu_{xs}(c')}{dc}} dc', \end{aligned} \quad (7)$$

где введена потенциальная функция $U(c)$, W — аналог энергии E с точностью до множителя. Для регулярного раствора $E_A = E_B$ и $\frac{d\mu_{xs}(c)}{dc} = -2E_A$, и уравнение (7) приводится к виду:

$$\begin{aligned} E_A \Lambda^2 \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 - RT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] - \\ - E_A c(1-c) + \mu_L c - 2E_A W = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Это уравнение повторяет результат Кана–Хилларда (6) с двумя уточнениями: 1) как и должно быть для модели регулярного раствора, коэффициент при производной — постоянная величина, выраженная через энергию смешения E_A , и 2) плотность свободной энергии имеет тот

вид, который она должна иметь для регулярного раствора.

Полное совпадение вида уравнения (7) с вариантом Кана и Хилларда (6) возникает для случая, который мы назовем “моделью квазирегулярного раствора”. Этой модели соответствует замена в знаменателе подынтегрального выражения для $U(c)$ величины $\frac{d\mu_{xs}(c)}{dc}$ на ее среднее $\left\langle \frac{d\mu_{xs}}{dc} \right\rangle$ по интервалу концентраций (c_1, c_2) . Тогда для распределения состава вместо (7) получаем уравнение:

$$\frac{\Lambda^2}{2} \left\langle \frac{d\mu_{xs}}{dc} \right\rangle \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 + f(c) = \left\langle \frac{d\mu_{xs}}{dc} \right\rangle W + \mu_L c, \quad (9)$$

совпадающее с уравнением Кана и Хилларда (6) с точностью до обозначений. Отличие заключается в том, что установлена связь коэффициента при квадрате производной с видом $f(c)$ и единственным микроскопическим параметром теории Λ . Как и уравнение (6), это соотношение согласуется с подходом Гиббса к определению равновесных пределов растворимости.

Предложенный в [13] подход был использован нами для описания механизма распада диффузной межфазной границы под воздействием

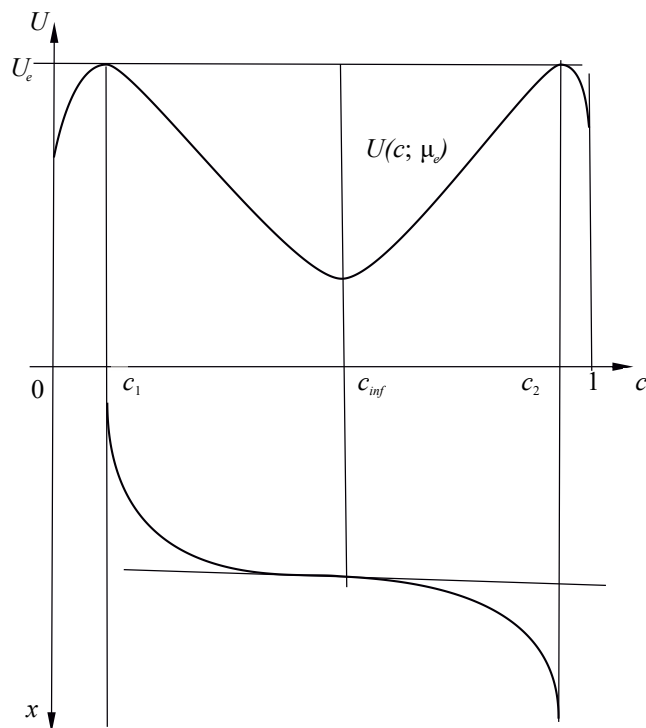


Рис. 1. Вверху график потенциальной функции $U(c)$ для равновесного распределения состава ($\mu_L = \mu_e$), $U(c_1) = U(c_2)$, внизу распределение состава по нормали к межфазной границе $c(x)$.

потока вакансий и интерпретации экспериментальных данных [14–16], полученных при механосплавлении порошков чистых металлов. Также на его основе было проведено сравнение равновесных пределов растворимости и параметров межфазной границы, рассчитанных в модели квазирегулярного раствора и в произвольной термодинамической модели [17, 18]. В настоящей работе подход [13] использован для построения распределения состава по глубине межфазной границы двойных сплавов замещения.

При определенных значениях постоянных $E_{A,B}$ и температуры график потенциальной функции $U(c)$ имеет три экстремума — два максимума и один минимум. В этом случае могут реализоваться три возможных типа решений уравнения (7). Характер решения зависит от выбора значений постоянных μ_L и W .

Возможный вид решений уравнения такого типа рассмотрел Хачатурян при анализе концентрационных волн в сплавах [19]. Его анализ повторен при описании механизма распада диффузной межфазной границы [13] и расчете параметров бинала [17].

Могут существовать: 1) периодические пространственные волны — при значениях μ_L и W , когда прямая $W = \text{const}$ пересекает график $U(c)$ в двух точках, 2) решения в форме уединенного солитона — при касании прямой $W = \text{const}$ графика $U(c)$ в точке максимума и пересечении ей графика $U(c)$ в другой точке и 3) решение в виде сглаженной ступени — при $\mu_L = \mu_e$, когда в точках максимумов потенциальной функции выполнено условие $U(c_1, \mu_e) = U(c_2, \mu_e)$ и при $W = U_e$, когда прямая $W = \text{const}$ касается графика $U(c)$ в точках максимумов.

Нас интересует только последний тип решений, поскольку именно ему соответствует наличие межфазной границы. Вид потенциальной функции и отвечающее ему распределение состава для этого случая схематически показаны на рис. 1.

Значения концентраций в точках касания $c_{1,2}$ — это значения равновесных пределов растворимости, c_{inf} — значение концентрации в точке перегиба профиля $c(x)$, которой соответствует минимум потенциальной функции $U(c)$.

Из равенства $U(c_1, \mu_e) = U(c_2, \mu_e)$ и вида потенциальной функции (7) нетрудно получить значение μ_L , соответствующее равновесию двух фаз в бесконечном в обе стороны от границы объеме:

$$\mu_e = \int_{c_1}^{c_2} \frac{\mu_{id}(c) + \mu_{xs}(c)}{\frac{d\mu_{xs}(c)}{dc}} dc / \int_{c_1}^{c_2} \frac{1}{\frac{d\mu_{xs}(c)}{dc}} dc. \quad (10)$$

Точки экстремумов потенциальной функции $U(c)$ определены условием $\frac{dU}{dc} = 0$, поэтому значения $c_{1,2}$ и c_{inf} должны удовлетворять уравнению:

$$\mu_{id}(c) + \mu_{xs}(c) = \mu_e. \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) позволяют определить $c_{1,2}$, c_{inf} и μ_e .

Принимая модель квазирегулярного раствора $(d\mu_{xs}(c)/dc) \rightarrow \langle d\mu_{xs}(c)/dc \rangle$, находим:

$$\mu_e^G = \frac{f(c_2^G) - f(c_1^G)}{c_2^G - c_1^G}. \quad (12)$$

Верхний индекс G указывает на то, что именно в случае квазирегулярного раствора выполняется построение Гиббса для определения равновесных пределов растворимости. Отметим, что соотношение (12) – это запись правила равных площадей Максвелла, для бинарного твердого раствора. Оно выражено как разность свободных энергий гомогенных фаз, отнесенная к разности значений равновесных концентраций в фазах сплава, то есть, как “удельная” свободная энергия. Теперь соотношение (10), можно интерпретировать как средневзвешенную “удельную” свободную энергию, вычисленную с весом $(d\mu_{xs}/dc)^{-1}$.

Отклонение от правила равных площадей Максвелла и отклонение равновесных пределов растворимости от их значений по Гиббсу оказываются тесно связанными между собой. Эти отклонения удобно охарактеризовать величиной:

$$\Delta\mu = \mu_e - \mu_e^G. \quad (13)$$

Форму распределения состава (рис. 2) можно охарактеризовать двумя параметрами: шириной межфазной границы H и степенью асимметрии As .

Для регулярного раствора вид кривой $U(c)$ симметричен относительно $c = 0.5$, а у соответствующей кривой $c(x)$ точка перегиба – это точка инверсии графика. В результате, для него площадь между кривой $c(x)$ и прямой c_2 до точки перегиба равна площади между кривой $c(x)$ и прямой c_1 после точки перегиба. Соответственно, равны и площади треугольников $S_2 = S_1$. В случае квазирегулярного раствора, и в общем случае форма межфазной границы деформируется. Для характеристики степени деформации можно использовать выражение:

$$As = \frac{S_2 - S_1}{S_2 + S_1}, \quad (14)$$

где $S_{1,2}$ – площади прямоугольных треугольников, образуемых касательной в точке перегиба и прямыми, параллельными осям координат (рис. 2). Площади треугольников $S_{1,2}$ вычисля-

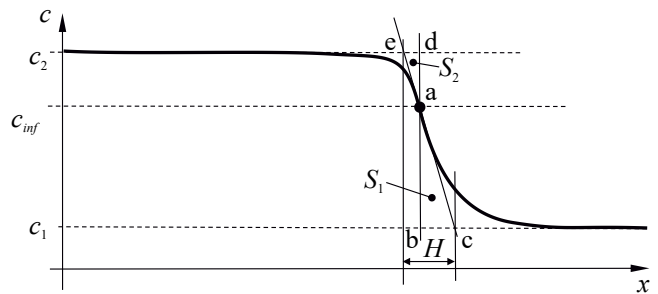


Рис. 2. Распределение состава по нормали к межфазной границе.

ются по значениям $c_{1,2,inf}$ и наклону касательной к графику кривой $c(x)$ в точке перегиба.

В качестве второй характеристики формы межфазной границы используем ее ширину, оцениваемую параметром H (см. рис. 2), который определяется наклоном касательной в точке перегиба профиля концентрации. Это приведет к некоторому отличию результатов от значений ширины межфазной границы, рассчитанных в работе [18], где наклон касательной к графику $c(x)$ оценивался не в точке перегиба графика, а в точке с концентрацией, равной $0.5(c_2 + c_1)$. Градиент dc/dx в точке перегиба задает величину тангенса угла между касательной к графику $c(x)$ и осью Ox . Его можно найти из выражений (7). Для обратной величины получаем:

$$\left. \frac{dx}{dc} \right|_{c_{inf}} = \frac{\Lambda}{\sqrt{2}} \left[\int_{c_1}^{c_{inf}} \frac{\mu_e - \mu_{id}(c) - \mu_{xs}(c)}{d\mu_{xs}(c)/dc} dc \right]^{-1/2}. \quad (15)$$

При выводе этого выражения учтено, что равновесное распределение состава реализуется когда прямая $W = \text{const}$ касается графика $U(c)$ в точках двух максимумов и, следовательно, $W = U(c_2) = U(c_1)$. Для ширины межфазной границы получаем:

$$H = \frac{\Lambda}{\sqrt{2}} (c_2 - c_1) \left[\int_{c_1}^{c_{inf}} \frac{\mu_e - \mu_{id}(c) - \mu_{xs}(c)}{d\mu_{xs}(c)/dc} dc \right]^{-1/2}. \quad (16)$$

Для регулярного раствора $c_2 + c_1 = 1$, $c_{inf} = 0.5$ и $As = 0$. Выражение (14) может применяться для описания степени деформации профиля распределения состава как в общем случае, так и для модели квазирегулярного раствора.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ОТ E_A/E_B

В качестве основы для анализа влияния параметров концентрационной зависимости объ-

емной плотности свободной энергии возьмем сплав Fe–Cu с ГЦК-решеткой. Коэффициенты концентрационной зависимости для этого сплава $E_A = 54\,124$ Дж/моль и $E_B = 42\,288$ Дж/моль приведены в работе [5].

Нашей задачей является изучение зависимости параметров межфазной границы от вариации коэффициентов эффективной энергии смещения $E_{A,B}$. Изменение их величины приводит к вариации интервала значений $d\mu_{xs}/dc = 2[E_A - 2E_B - 3(E_A - E_B)c]$ и отклонению поведения сплава от модели квазирегулярного раствора. При $E_A = E_B$ $d\mu_{xs}/dc = -2E_A$, что соответствует модели регулярного раствора. При увеличении разницы между E_A и E_B сплав отклоняется от модели регулярного раствора и одновременно растет различие значений параметров межфазной границы, рассчитанных в рамках модели квазирегулярного раствора (9) и в общем случае согласно уравнению (7).

При варьировании величин E_A и E_B необходимо учитывать, что при определенном соотношении их значений производная $d\mu_{xs}/dc$ обращается в ноль, что не позволяет использовать выражение для потенциальной функции (7). Мы ограничимся интервалами значений E_A и E_B , для которых $d\mu_{xs}/dc$ не меняет знак во всем диапазоне концентраций. Будем рассматривать два варианта: а) зафиксируем величину $E_A = 54\,124$ Дж/моль и проварьируем значение второго коэффициента E_B в пределах от 27 062 Дж/моль до 54 124 Дж/моль с шагом 1804 Дж/моль и б) зафиксируем величину $E_B = 27\,062$ Дж/моль и проварьируем значение второго коэффициента E_A в пределах от 27 062 Дж/моль до 54 124 Дж/моль с шагом 1804 Дж/моль. В первом случае максимальному

значению параметра $E_B = 54\,124$ Дж/моль соответствует модель регулярного раствора, а при его минимальном значении 27 062 Дж/моль обеспечивается максимальное отличие параметров межфазной границы при расчете на основе модели квазирегулярного раствора от их величин при расчете на основе уравнения (7). Во втором случае минимальному значению параметра $E_A = 27\,062$ Дж/моль соответствует модель регулярного раствора, а при его наибольшем значении 54 124 Дж/моль свойства сплава максимально отличаются при расчете для модели квазирегулярного раствора от расчета на основе уравнения (7).

На рис. 3 приведена зависимость разности равновесных значений величин химических потенциалов $\Delta\mu = \mu_e - \mu_e^G$, рассчитанных для общего случая (2) — μ_e и в модели квазирегулярного раствора — μ_e^G , от отношения E_B/E_A .

На рис. 4–7 приведены зависимости от отношения E_A/E_B величин, характеризующих межфазную границу при постоянном значении $E_A = 54\,124$ Дж/моль, рассчитанные в модели квазирегулярного раствора и согласно общему подходу, опирающемуся на уравнения (7). На всех рисунках кривые *a* рассчитаны в модели квазирегулярного раствора (9), кривые *b* — для общего случая, описываемого уравнением (7).

В табл. 1 приведены зависимости тех же величин, что и на рис. 3–7, от отношения E_A/E_B , но при фиксированном $E_B = 27\,063$ Дж/моль и варьированной величине E_A .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенной на рис. 3 зависимости следует, что при $E_A = \text{const}$ изменение отношения

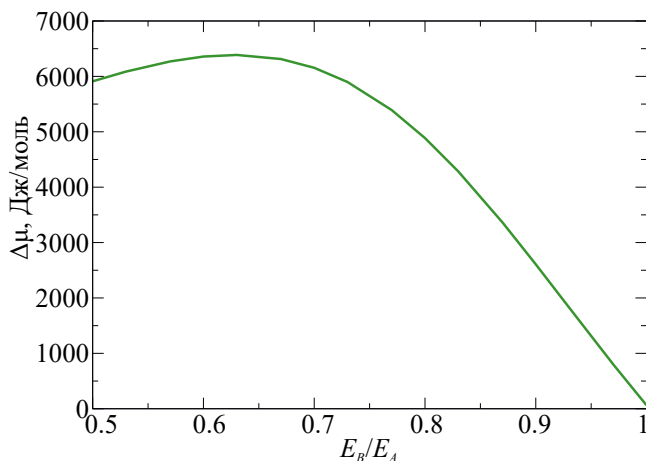


Рис. 3. Зависимость разности $\Delta\mu = \mu_e - \mu_e^G$ равновесных значений химических потенциалов, рассчитанных для общего случая (7) и в модели квазирегулярного раствора (9), от отношения E_B/E_A при постоянном $E_A = 54\,124$ Дж/моль.

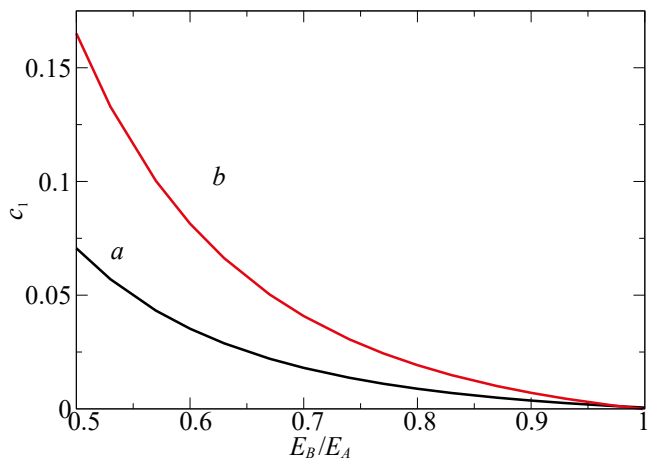


Рис. 4. Зависимость равновесного предела растворимости компонента *A* от отношения E_B/E_A . Кривая *a* — расчет в модели квазирегулярного раствора (9), кривая *b* — расчет по уравнению (7).

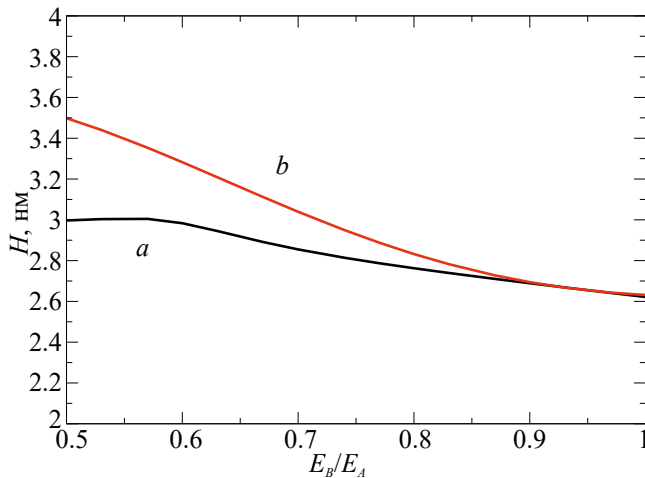


Рис. 5. Зависимость ширины межфазной границы H от отношения E_B/E_A . Кривая a – расчет в модели квазирегулярного раствора (9), кривая b – расчет по уравнению (7).

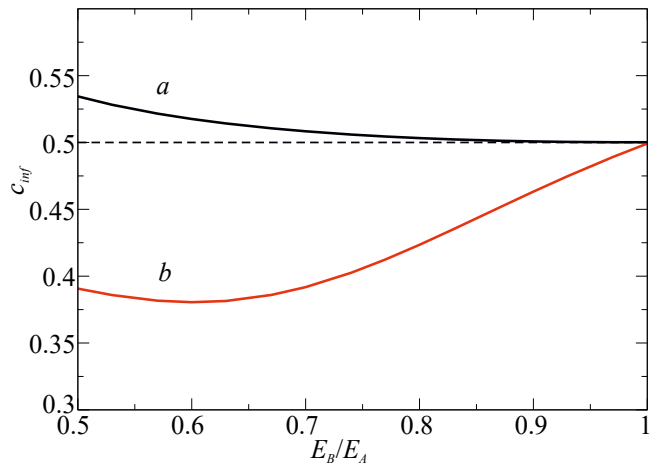


Рис. 6. Зависимость положения точки перегиба профиля $C_A(x)$ от отношения E_B/E_A . Кривая a – расчет в модели квазирегулярного раствора (9), кривая b – расчет по уравнению (7).

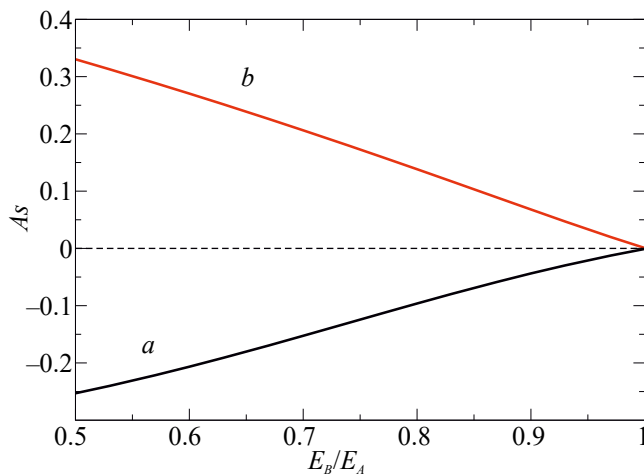


Рис. 7. Зависимость степени деформации межфазной границы As от отношения E_B/E_A . Кривая a – расчет в модели квазирегулярного раствора (9), кривая b – расчет по уравнению (7).

E_B/E_A от единицы до двух приводит к монотонному росту от нуля до 6000 Дж / моль разности равновесных значений химических потенциалов $\Delta_\mu = \mu_e - \mu_e^G$, рассчитанных для общего случая (7) и в модели квазирегулярного раствора (9). При этом во всем интервале отношений E_B/E_A равновесный химический потенциал для общего случая более чем в два раза превышает его значение, рассчитанное в модели квазирегулярного раствора. По-видимому, эта закономерность имеет общий характер, что следует из данных о зависимости Δ_μ от отношения E_A/E_B при $E_B = \text{const}$, приведенных в табл. 1. Таким образом, использование модели квазирегулярного раствора приводит к занижению энергии образования межфазной границы.

Различие в энергетических характеристиках между моделью квазирегулярного раствора (9) и расчетами в рамках общей модели уравнения (7) приводит к соответствующему отклонению физических характеристик межфазной границы. Так, из рис. 4 видно, что равновесный предел растворимости компонента A , полученный с учетом зависимости от состава величины $d\mu_{xs}/dc$, приблизительно вдвое больше соответственного значения, определенного в модели квазирегулярного раствора. Такое же поведение наблюдается у равновесного предела растворимости второго компонента, но диапазон его изменения значительно уже, и различие полученных в разных моделях величин невелико. Аналогичный вывод относительно поведения равновесных пределов растворимости следует из данных табл. 1, полученных при $E_B = \text{const}$. Напомним, значения пределов растворимости в модели квазирегулярного раствора совпадают с величинами, получаемыми в подходе Гиббса.

Существенно меньшая зависимость от выбора модели наблюдается у параметра, характеризующего ширину межфазной границы: отношение ширины границы, рассчитанной в общем случае, к ее ширине в модели квазирегулярного раствора, не превышает 1.163 (см. рис. 6 и табл. 1).

Качественное и количественное различие в описании межфазной границы возникает при вычислении положения точки перегиба профиля $c(x)$ в зависимости от отношения E_A/E_B , опосредованно задающего величину разности химических потенциалов $\Delta_\mu = \mu_e - \mu_e^G$. Для обеих моделей увеличение этой разности приводит к увеличению отклонения положения на оси концентраций точки перегиба профиля $c(x)$ от ее

Таблица 1. Зависимость параметров, характеризующих межфазную границу, от отношения E_A/E_B при постоянном значении $E_B=27\,063$ Дж/моль

E_A/E_B	μ_e , Дж/моль	$\mu_e - \mu_e^G$, Дж/моль	c_1^G	c_1	c_{inf}^G	c_{inf}	c_2^G	c_2	H^G , нм	H , нм	A_s^G	A_s
1.00	0	0	0.051	0.051	0.500	0.500	0.949	0.949	3.992	3.992	0.000	0.000
1.07	700	400	0.052	0.056	0.507	0.489	0.962	0.964	3.867	3.872	-0.031	0.026
1.13	1400	800	0.053	0.061	0.512	0.479	0.972	0.975	3.742	3.779	-0.061	0.048
1.20	2200	1300	0.054	0.067	0.517	0.467	0.979	0.982	3.637	3.713	-0.088	0.074
1.27	3000	1800	0.055	0.074	0.521	0.456	0.984	0.987	3.544	3.666	-0.113	0.100
1.33	3800	2200	0.057	0.081	0.521	0.445	0.988	0.991	3.468	3.632	-0.130	0.125
1.40	4600	2700	0.058	0.089	0.525	0.436	0.991	0.994	3.395	3.609	-0.151	0.150
1.47	5300	3000	0.060	0.096	0.525	0.430	0.993	0.995	3.337	3.578	-0.165	0.168
1.53	6100	3500	0.061	0.105	0.528	0.421	0.995	0.997	3.284	3.571	-0.182	0.194
1.60	6800	3900	0.061	0.112	0.530	0.416	0.996	0.998	3.224	3.550	-0.198	0.213
1.67	7500	4200	0.063	0.119	0.530	0.411	0.997	0.998	3.183	3.534	-0.208	0.232
1.73	8200	4600	0.064	0.126	0.532	0.407	0.998	0.999	3.138	3.521	-0.220	0.252
1.80	8900	4900	0.066	0.133	0.532	0.402	0.998	0.999	3.105	3.512	-0.228	0.272
1.87	9600	5300	0.066	0.140	0.534	0.398	0.999	0.999	3.072	3.506	-0.239	0.293
1.93	10300	5600	0.068	0.147	0.533	0.394	0.999	0.999	3.039	3.503	-0.245	0.313
2.00	11000	6000	0.069	0.155	0.535	0.390	0.999	1.000	3.006	3.505	-0.254	0.334

положения для регулярного раствора $c_{inf}^{reg} = 0.5$. При этом отклонение в модели квазирегулярного раствора заключается в увеличении c_{inf} , а при расчете в рамках общей модели наблюдается противоположный эффект – уменьшение значения c_{inf} (см. рис. 6 и таблицу 1). Еще более контрастно этот эффект зависимости искажения формы профиля $c(x)$ от выбора модели проявляется для параметра, характеризующего асимметрию распределения состава A_s . Этот параметр имеет разные знаки: в модели квазирегулярного раствора он отрицателен, а в общей модели положителен. Его величина при отклонении от модели регулярного раствора в первом случае монотонно меняется от нуля до $A_s = -0.254$, а во втором – от нуля до $A_s = 0.334$ (см. рис. 7 и табл. 1).

ВЫВОДЫ

На основе предложенного ранее в работах [13, 17, 18] термодинамического подхода и модели квазирегулярного раствора показано следующее.

Смещение положения бинодали от ее положения, определенного в подходе Гиббса или согласно модели квазирегулярного раствора, прямо связано с отклонением от правила равных площадей Максвелла. При этом изменение равновесных пределов растворимости могут быть одного с ними порядка. Применение модели Кана–Хилларда и подхода Гиббса приводит к систематическому занижению равновесных пределов растворимости.

Оценки ширины межфазной границы на базе модели квазирегулярного раствора и на основе более общего подхода, учитывающего зависимость избыточного химического потенциала от состава, близки (их отношение не превосходит 1.17). При этом качественная зависимость ширины границы от параметров свободной энергии сплава одинакова для общей модели и модели квазирегулярного раствора.

Зависимости положения точки перегиба кривой распределения состава внутри межфазной границы, а также степени ее асимметрии от параметров свободной энергии качественно различны для модели квазирегулярного раствора и общей модели. На примере модельного сплава получено, что для квазирегулярного раствора максимальная степень асимметрии доходит до -0.25 , а в общей модели она имеет другой знак и величину до $+0.33$.

Качественный вид кривой распределения состава поперек межфазной границы в двойном сплаве замещения может быть основой для экспериментального решения вопроса о выборе термодинамической модели при использовании предложенного в данной работе подхода.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Квант”, регистрационный №122021000038-7).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы / Пер. с англ. М., Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
2. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
3. Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001. 176 с.
4. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems. Ch. I // CALPHAD. 1978. V. 2. № 1. P. 55–80.
5. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems. Ch. II // CALPHAD. 1978. V. 2. № 1. P. 81–108.
6. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems. Ch. III // CALPHAD. 1978. V. 1, 2. № 2. P. 117–146.
7. Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems. Ch. IV // CALPHAD. 1978. V. 2. № 4. P. 295–318.
8. Cahn J.W., Hillard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 1121–1124.
9. Cahn J.W. Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 5. P. 258–267.
10. Cahn J.W., Hillard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 3. P. 688–699.
11. Hart E.W. Thermodynamics of Inhomogeneous Systems // Phys. Rev. 1959. V. 113. № 2. P. 412–416.
12. Разумов И. К. Спинодальный распад сплава с сильной концентрационной зависимостью коэффициента взаимной диффузии // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 1. С. 19–24.
13. Гапонцев В. Л., Селезнев В. Д., Гапонцев А. В. Распад равновесной межфазной границы в сплавах замещения при механосплавлении // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 665–678.
14. Czubayko U., Wanderka N., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A. Ye., Uimin M.A., Wollenberg H. Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted Cu–Fe // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 343–346. P. 709–714.
15. Ivchenko V.A., Uimin M.A., Yermakov A. Ye., Korobeinikov A. Yu. Atomic Structure and Magnetic Properties of Cu₈₀Co₂₀ Nanocrystalline Compounds Produced by Mechanical Alloying // Surf. Sci. 1999. V. 40. № 3. P. 420–428.
16. Costa B.F.O., Le Caër G., Luyssaert B. Mössbauer studies of phase separation in nanocrystalline Fe_{0.55–x}Cr_{0.45}Sn_x alloys prepared by mechanical alloying // J. Alloys Compounds. 2003. V. 350. № 1. P. 36–46.
17. Гапонцев В. Л., Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Определение положения бинади бинарного сплава на основе гипотезы слабой нелокальности // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1264–1270.
18. Гапонцев В. Л., Гапонцев А. В., Гапонцев В. В., Кондратьев В. В. Определение параметров межфазной границы в гетерогенных бинарных сплавах на основе гипотезы слабой нелокальности // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 31–37.
19. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.

DISTRIBUTION OF COMPOSITION ACROSS THE INTERFACE IN BINARY ALLOYS

V. L. Gapontsev^{1, *}, A. V. Gapontsev², V. V. Gapontsev²

¹Russian State Professional and Pedagogical University, Ekaterinburg, 620143 Russia

²M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: vlgap@mail.ru

For one-dimensional case of binary substitution alloys, the parameters of the diffuse interface and the distribution of the composition within it are calculated using the thermodynamic approach. It is shown that the estimate of the equilibrium solubility limits in the quasi-regular solution model coincides with the results of the Gibbs construction and the results obtained using the Cahn–Hilliard approach. It is found that the interface width weakly depends on the chosen approximation. A strong dependence on the employed approximation is characteristic of the equilibrium solubility limits. It is also demonstrated that approaches that are different from the quasi-regular solution model lead to a violation of Maxwell's equal area rule. It is shown that the parameters determining the shape of the distribution curve of the composition along the interface have substantially different behavior within the quasi-regular solution model and in the case of regular calculations.

Keywords: substitutional alloys, solid solutions, thermodynamics of inhomogeneous systems, interface

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15'26-194:539.389.2

ВЛИЯНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ, СВОЙСТВА И РАЗРУШЕНИЕ Cr–Mn–C–N-СТАЛИ

© 2024 г. Н. А. Наркевич^{а,*}, Ю. П. Миронов^а, Н. В. Бадулин^б

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН,
пр-т Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
пр-т Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: natmark@list.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 11.06.2024 г.

Принята к публикации 21.06.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии исследована структура литейной аустенитной Cr–Mn–C–N-стали при низких климатических и криогенной температурах. Показано, что при охлаждении закаленной стали изменяются параметры кристаллической структуры. При охлаждении от 20°C до –90°C параметр решетки аустенита уменьшается, при этом концентрация дефектов упаковки (ДУ) не меняется. При более низких температурах параметр ГЦК-решетки стабилизируется при том, что концентрация ДУ резко возрастает. Обнаружены зависящие от температуры смещения атомов ГЦК-решетки из своих равновесных положений. В плотноупакованных плоскостях {111} смещения больше, чем в плоскостях {200} во всем температурном интервале. Изменения в параметрах кристаллической структуры отражают процесс релаксации внутренних напряжений. В температурном интервале от –105°C до 20°C сталь демонстрировала комплекс высоких прочностных свойств $\sigma_{0.2}$ до 800 МПа σ_b до 1100 МПа при удовлетворительной пластичности 10% и вязком характере разрушения. При –196°C сталь разрушается хрупко.

Ключевые слова: аустенит, низкие температуры, микронапряжения, дефекты упаковки, низкотемпературное растяжение, прочность, пластичность

DOI: 10.31857/S0015323024090124, **EDN:** KENJMB

ВВЕДЕНИЕ

Безникелевые аустенитные стали, легированные азотом, в сравнении с хромоникелевыми, обладают более высокой прочностью, не уступают в коррозионной стойкости и имеют низкую стоимость [1, 2]. Они нашли применение в энергетической промышленности [3, 4], кораблестроении, железнодорожном хозяйстве, химической промышленности [4], биомедицине [5]. Недостатками азотсодержащих сталей являются плохая обрабатываемость резанием, высокое сопротивление холодному деформированию, наличие вязкохрупкого перехода при отрицательных температурах.

Технологии аддитивного производства с использованием проволоки или порошковых смесей [6, 7], спекания порошков высокоазотистых

сталей [8] частично решают проблему формоизменения, но для массового производства эти технологии не пригодны, поскольку низкая стоимость сталей перекрывается высокой стоимостью оборудования, необходимого для изготовления деталей сложного профиля при ограниченной производительности. Вместе с тем исследования [9, 10] показывают, что легированные азотом стали демонстрируют хорошие литейные свойства, а литые изделия обладают высокими эксплуатационными характеристиками.

Термообработка отливок включает гомогенизационный отжиг с последующей закалкой. От температуры заковки в значительной степени зависят структура и фазовый состав высокоазотистых сталей. С повышением температуры отжига от 1060°C [11] до 1240°C [10] устраняется дендритная структура, растворяются карби-

ды и нитриды, образовавшиеся при охлаждении отливок, формируется зеренная аустенитная структура [10]. Во избежание формирования двухфазной аустенитно-ферритной структуры в безникелевых сталях, содержащих 20–23% Cr, помимо Mn и N в состав целесообразно добавлять углерод. Литейные аустенитные хромомарганцевые стали с высоким содержанием элементов внедрения (C + N) обладают более высокими прочностными свойствами в сравнении с Cr–Mn–N-сталями [12]. Присутствие в составе углерода упрощает металлургический процесс плавки. При этом исключается необходимость продувки кислородом для образования CO_2 и удаления углерода из расплавленной стали. Это, в свою очередь, уменьшает окисление марганца.

Представляет интерес исследование влияния низких температур на кристаллическую структуру литой стали такого класса, механические свойства и характер разрушения стали с целью обоснования ее применения в системах хранения и транспортировки сжиженного газа, а также в инфраструктуре Арктического региона.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Химический состав исследованной Cr–Mn–C–N-стали показан в табл. 1. Сталь была выплавлена при атмосферном давлении в лабораторной 50-ти килограммовой индукционной печи с хромомagneзитовой футеровкой. Сначала сталь выливали в ковш, затем разливали в 5 земляных форм. При этом происходило двойное перемешивание жидкой стали. После удаления прибыльной части с усадочной раковиной и включениями шлака слиток разрезали на плиты, размерами 50×200 мм и толщиной 12 мм. Термическая обработка с учетом опыта работ [9, 10] включала гомогенизационный отжиг при 1000°C в течение 3 ч, дополнительный нагрев до 1150°C для растворения вторичных фаз с выдержкой 40 мин и закалку в воде.

Структуру выявляли травлением раствором кислот HCl и HNO_3 в глицерине в соотношении 2:1:3 и исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 SB (Tescan, Греция). На этом же приборе исследовали поверхности разрушения образцов после механических испытаний.

Фазовый состав и микродеформации в стали исследовали методами рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН-8Н (Bourestnik JSC, Россия) в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Прибор оснащен системой быстрой регистрации отраженной интенсивности в геометрии по Брэггу–Брентано. Дифрактометрические съемки пластины из исследуемой стали толщиной 0.15 мм и площадью 10 мм² проводили в вакуумной камере при температурах 20, –30, –60, –90, –120 и –190°C. Предварительно поверхность пластины шлифовали и полировали алмазными пастами. Завершали подготовку электролитической полировкой в растворе H_3PO_4 (430 мл) + CrO_3 (50 г).

Параметр решетки определяли интерполированием функции Нельсона–Райли [13], построенной по межплоскостным расстояниям для всех кристаллографических плоскостей, попадающих в угловой интервал съемки дифрактограммы. Концентрацию дефектов упаковки (ДУ) определяли по углам 2Θ , соответствующим положению дифракционных максимумов плоскостей (111) и (200) [14]. Смещения атомов из равновесных положений определяли для плоскостей (111) – (222) и (200) – (400), исходя из величин интегральных интенсивностей дифракционных максимумов [14, 15].

Тонкую структуру исследовали на электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония). Фольги получали ионным утонением на установке JEDL Ion Slicer EM-09100 1S (JEOL, Япония).

Для механических испытаний вырезали плоские образцы электроискровым способом. Длина рабочей части образцов была 15 мм, а сечение 2.5×1 мм. Свойства определяли по результатам испытаний 3-х образцов на одну точку. Механические испытания при растяжении проводили на испытательной машине INSTRON 5582 (INSTRON, США) со скоростью деформирования $1.87 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в интервале температур от –196 до 20°C. Относительную деформацию определяли как $\epsilon = 100 \times \Delta l / l_0$, где Δl – удлинение образца, l_0 – исходная длина рабочей части образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура стали

Закалка от 1150°C по данным [16] обеспечивала полное растворение вторичных фаз.

Таблица 1. Химический состав исследованной стали

Состав	Cr	Mn	Si	Ni	C	N	P	S	Fe
Вес. %	24.4	16.4	1.1	0.18	0.57	0.7	0.002	0.017	Ост.

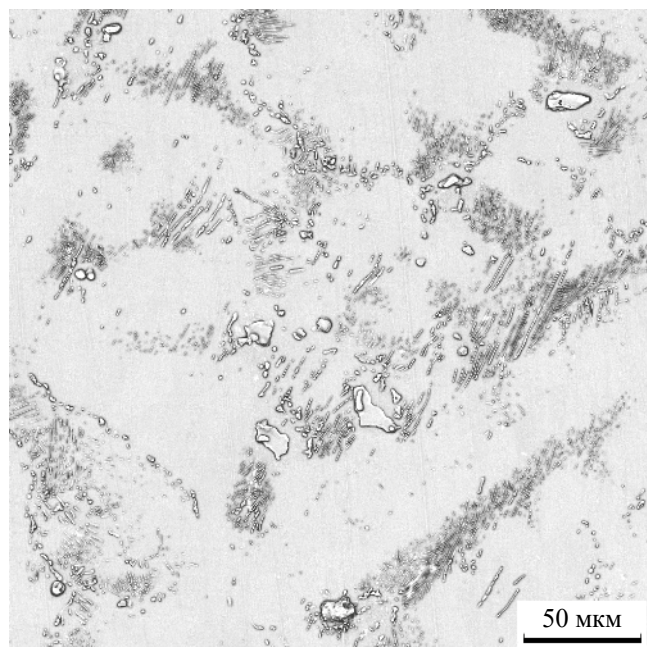


Рис. 1. Структура литой Cr–Mn–C–N-стали после отжига и закалки.

Но, как видно из рис. 1, в нашем случае этого не произошло из-за более высокого суммарного содержания $(C+N)^{\circ}=^{\circ}1.27\%$. Структура такого типа обеспечивает исследованной стали более высокую износостойкостью по сравнению со сталью Гадфильда [17].

На дифрактограммах дисперсные фазы не разрешаются, рис. 2а. Основу структуры представляет аустенит. Изменение фазового состава при понижении температуры вплоть до -196°C не зарегистрировано.

Влияние низких температур на кристаллическую структуру стали заключается в уменьшении параметра ГЦК-решетки и, следовательно, ее объема вследствие термического сжатия, рис. 2б. Кроме того, на снижение температуры решетка отреагировала разнонаправленным смещением дифракционных максимумов (111) и (222), а также (200) и (400). На рис. 2в видно, что с понижением температуры увеличивается наклон штриховых линий, соединяющих величины параметра решетки, соответствующие плоскостям (200) и (400). Такие смещения характерны для сталей, содержащих дефекты упаковки (ДУ). Таким образом, уменьшение параметра решетки аустенита сопровождается увеличением концентрации ДУ. Известно [18], что ДУ возникают в результате расщепления полных дислокаций при релаксации внутренних напряжений, при мартенситных превращениях, либо как следствие воздействия внешних напряжений. Дис-

локационные реакции расщепления полных дислокаций в исследуемой стали активируются внутренними напряжениями, вызванными внедренными в ГЦК-решетку атомами азота и углерода. При снижении температуры объем решетки уменьшается, напряжения возрастают. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами [19, 20], где показано, что с понижением температуры энергия дефекта упаковки (ЭДУ) в сталях, легированных азотом, снижается. А ЭДУ и вероятность образования ДУ связаны обратно пропорциональной зависимостью [21]. Образование ДУ при криогенной обработке стали Гадфильда, имеющей низкую ЭДУ, рассматривается как микропластическая деформация [22].

Другие данные, суммированные в монографии [23], свидетельствуют о том, что подобные искажения ГЦК-решетки возникают вследствие магнитного упорядочения при охлаждении ниже температуры Нееля (T_N). Оценка величины T_N , рассчитанной для исследуемой стали из соотношения: $T_N^{\circ}[\text{K}]^{\circ}=90-1.25\text{Cr}-2.75\text{Ni}-5.5\text{Mo}-14.0\text{Si}+7.75\text{Mn}$ [24], дает $T_N^{\circ}=^{\circ}170.7\text{K}^{\circ}$ (-102.3°C). С учетом различия между расчетными и экспериментальными результатами [25], а также того, что частично хром связан с углеродом в карбидах, T_N не выше -60°C .

Таким образом, наблюдаемое на рис. 2в искажение ГЦК-решетки при температурах ниже -60°C может быть дополнительно усилено переходом аустенита из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

ДУ шириной до 300 нм наблюдаются в структуре стали после охлаждения в жидком азоте, рис. 3а, б. Дислокации распределены неравномерно, образуют сетки и дислокационные стенки, рис. 3в, г. Плотность дислокаций в областях их скопления составляет около $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. ДУ образуются также в местах локализации напряжений на межфазных границах, разделяющих карбиды и матрицу, рис. 3д, е. На электронограмме, рис. 3е, наряду с сетками рефлексов аустенита присутствует сетка рефлексов карбидов, идентифицированных как Cr_3C_2 . Этот карбид имеет орторомбическую решетку. Межплоскостные расстояния, определенные по электронограмме: $d=1.33 \text{ \AA}$, $d=1.26 \text{ \AA}$ и $d=0.75 \text{ \AA}$, совпадают с табличными данными ICDD файла (карта 3-935) [26] и соответствуют кристаллографическим плоскостям с индексами (212), ($\bar{7}21$) и (913). Совпадают также величины экспериментально измеренного и рассчитанного угла между направлениями [212] и [$\bar{7}21$], равного 60.7° градусов. Частицы нитридов Cr_2N после закалки не наблюдались, что свидетельствует о переходе

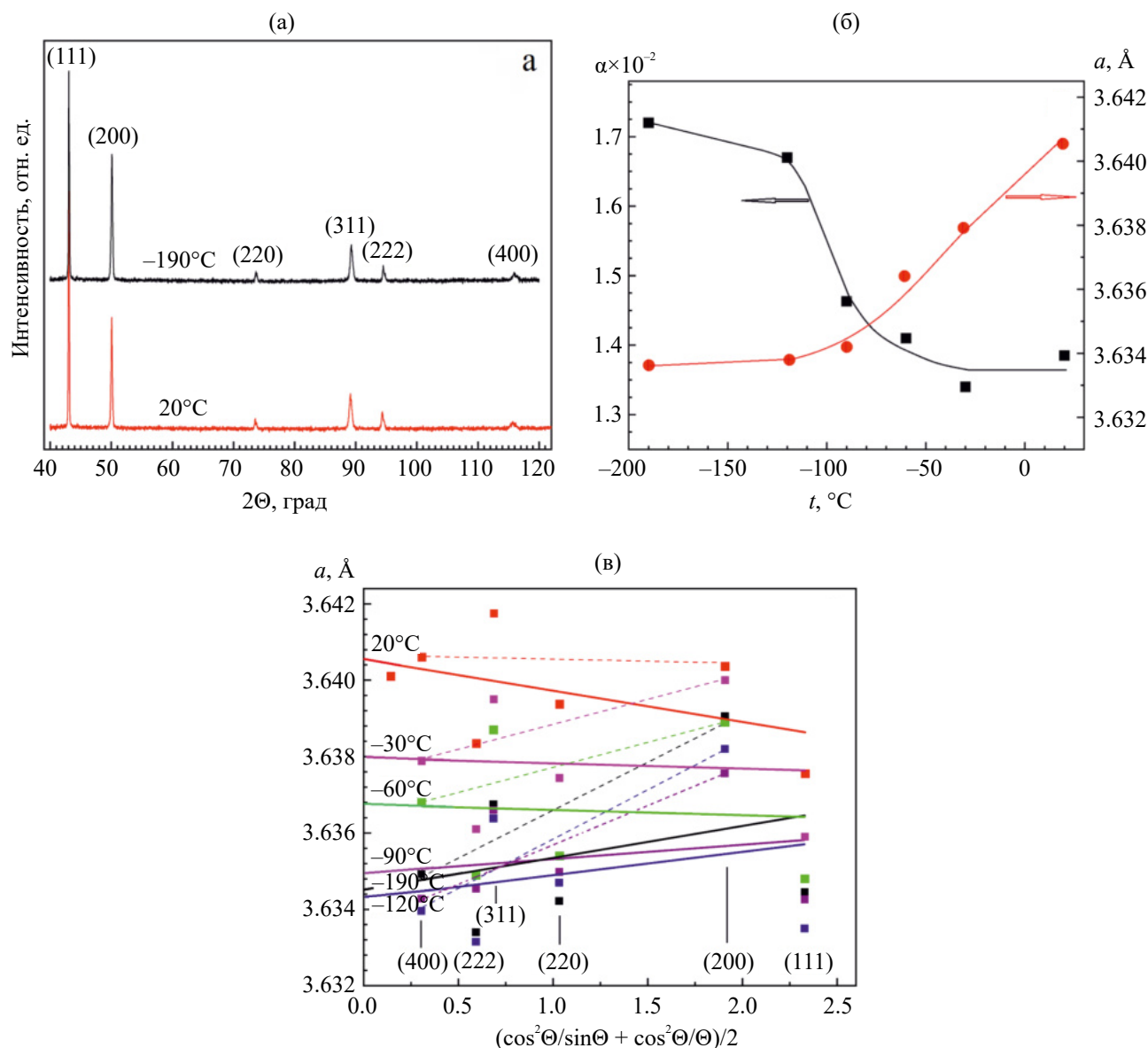


Рис. 2. Дифрактограммы Cr–Mn–C–N-стали, исследованной *in situ* при 20 и -190°C (а); температурные зависимости параметра решетки a и концентрации ДУ α (б); экстраполяционные зависимости параметров решетки аустенита сплошные линии (в). (Штриховые линии соединяют точки, соответствующие величинам параметра решетки для плоскостей (200) и (400)).

атомов азота в твердый раствор. Аналогичные результаты были получены при исследовании Cr–Mn-стали с еще более высоким (0.83%) содержанием азота [27].

Для оценки величины и масштаба упругих микродеформаций, ответственных за формирование напряженного состояния, было проведено сравнение полуширин дифракционных максимумов стали при комнатной температуре и после последовательного охлаждения до -190°C . Оказалось, что на упругие внутризеренные микродеформации, ответственные за формирование напряжений II рода, снижение температуры не

повлияло. Однако проявились упругие смещения атомов из своих равновесных положений, ответственные за формирование микронапряжений III рода, рис. 4.

Смещения в плоскостях {111} при комнатной температуре составляют 1.54% от параметра решетки и снижаются до 1.29% при -190°C .

Смещения атомов в плоскостях {200} во всем температурном интервале меньше, чем в плотноупакованных. По-видимому, это связано с преимущественным расположением атомов азота в тетраэдрических порах, как обладающего меньшим радиусом атома по сравнению с угле-

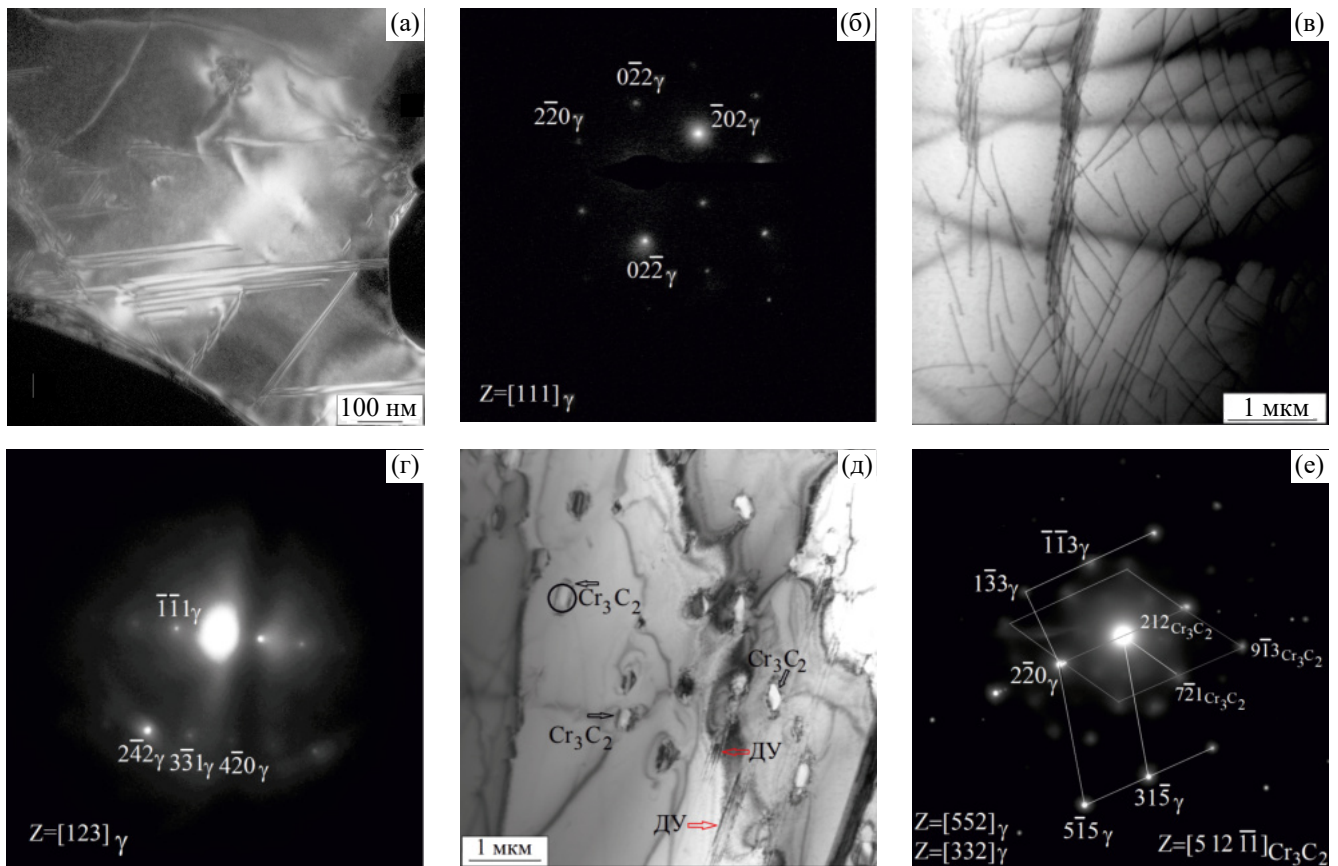


Рис. 3. ТЭМ-изображение структуры после охлаждения до -196°C : ДУ (а) и соответствующая этому участку фольги электронограмма (б); сетка дислокаций (в) и соответствующая этому участку фольги электронограмма (г); карбиды Cr_3C_2 и ДУ (д); электронограмма (е) получена от участка, выделенного селективной диафрагмой (обозначен кружком). Рефлексы аустенита принадлежат оси зоны $z=[552]_{\gamma}$ и оси зоны $z=[332]_{\gamma}$, рефлексы карбида Cr_3C_2 принадлежат оси зоны $z=[5\ 12\ 11]_{\text{Cr}_3\text{C}_2}$.

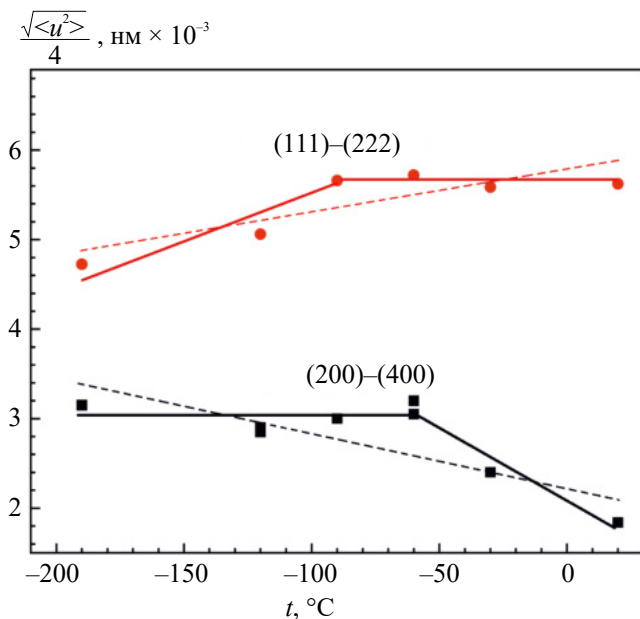


Рис. 4. Температурные зависимости смещений атомов в ГЦК-решетке в плоскостях (111) и (222), а также (200) и (400).

родом. Характер температурных зависимостей смещений атомов из равновесных положений в плоскостях {111} и {200} различен. В плотноупакованных плоскостях снижение температуры способствует уменьшению смещений, в то время как в плоскостях {200} смещения возрастают. Частичная релаксация внутренних напряжений в плоскостях {111} является следствием образования при температурах ниже -90°C ДУ. В плоскостях типа {200} такой механизм отсутствует. Релаксационный процесс при образовании ДУ в плоскостях {111} лишь стабилизирует положения атомов в плоскостях {100}. Температура, соответствующая началу уменьшения смещений атомов, -90°C коррелирует с температурой, при которой наблюдается скачок концентрации ДУ, рис. 2б.

Механические свойства

Результаты испытаний стали на растяжение показаны рис. 5. Угол наклона упругого участка диаграмм растяжения к оси абсцисс при снижении температуры испытаний увеличивается, рис. 5а, что свидетельствует об увеличении модуля упругости E .

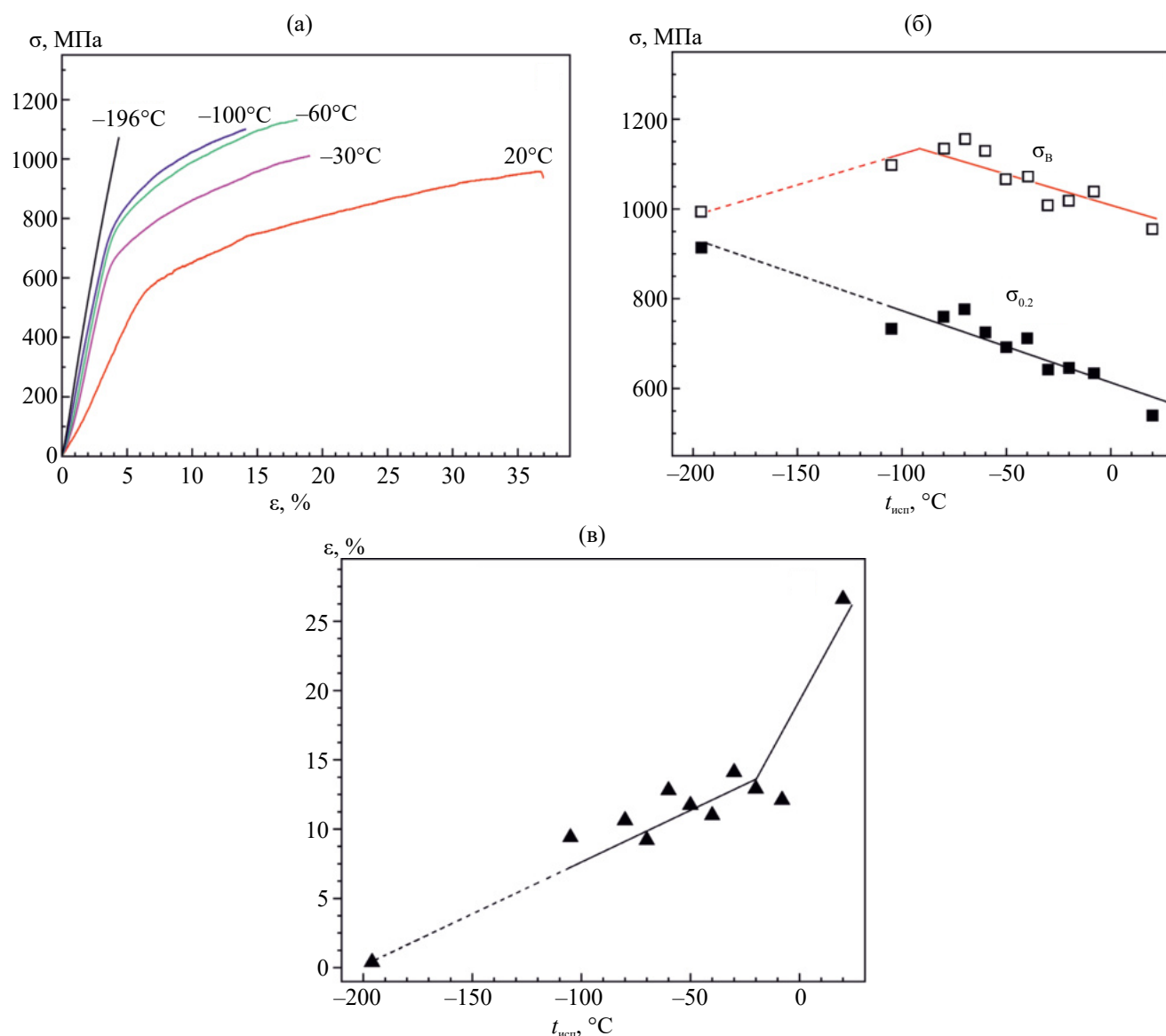


Рис. 5. Кривые σ – ϵ Cr–Mn–C–N-стали, испытанной на растяжение при разных температурах (а); температурные зависимости предела прочности σ_B и предела текучести $\sigma_{0.2}$ (б) и относительной деформации ϵ (в).

Другой особенностью деформационного поведения является отсутствие локализованной пластичности. Вне зависимости от температуры испытаний все образцы разрушались без образования шейки. А в ходе испытаний при -196°C разрушение произошло без пластической деформации, при напряжении, практически равном пределу текучести, рис. 5а–в.

Характер разрушения

Поверхности изломов образцов, испытанных при растяжении в температурном интервале от 20°C до -105°C , состояли преимущественно из ямок, рис. 6а–в, в то время как образцы при -196°C разрушились хрупко, транскристаллитно, рис. 6г.

Среди причин изменения характера разрушения при снижении температуры в литературе отмечают снижение подвижности дислокаций при низких температурах из-за взаимодействия скользящих дислокаций с растворенными атомами азота [28], образование с участием азота областей с ближним порядком [29], “соскальзывание” (slipping-off [30]) по активным плоскостям скольжения с высокой плотностью дислокаций. Между тем установлено, что с увеличением концентрации внедренных атомов температура вязкохрупкого перехода повышается. В работе [31] нами было показано, что после интенсивной деформационной обработки, активировавшей деформационное старение, поверхностный слой высокоазотистой стали, со-

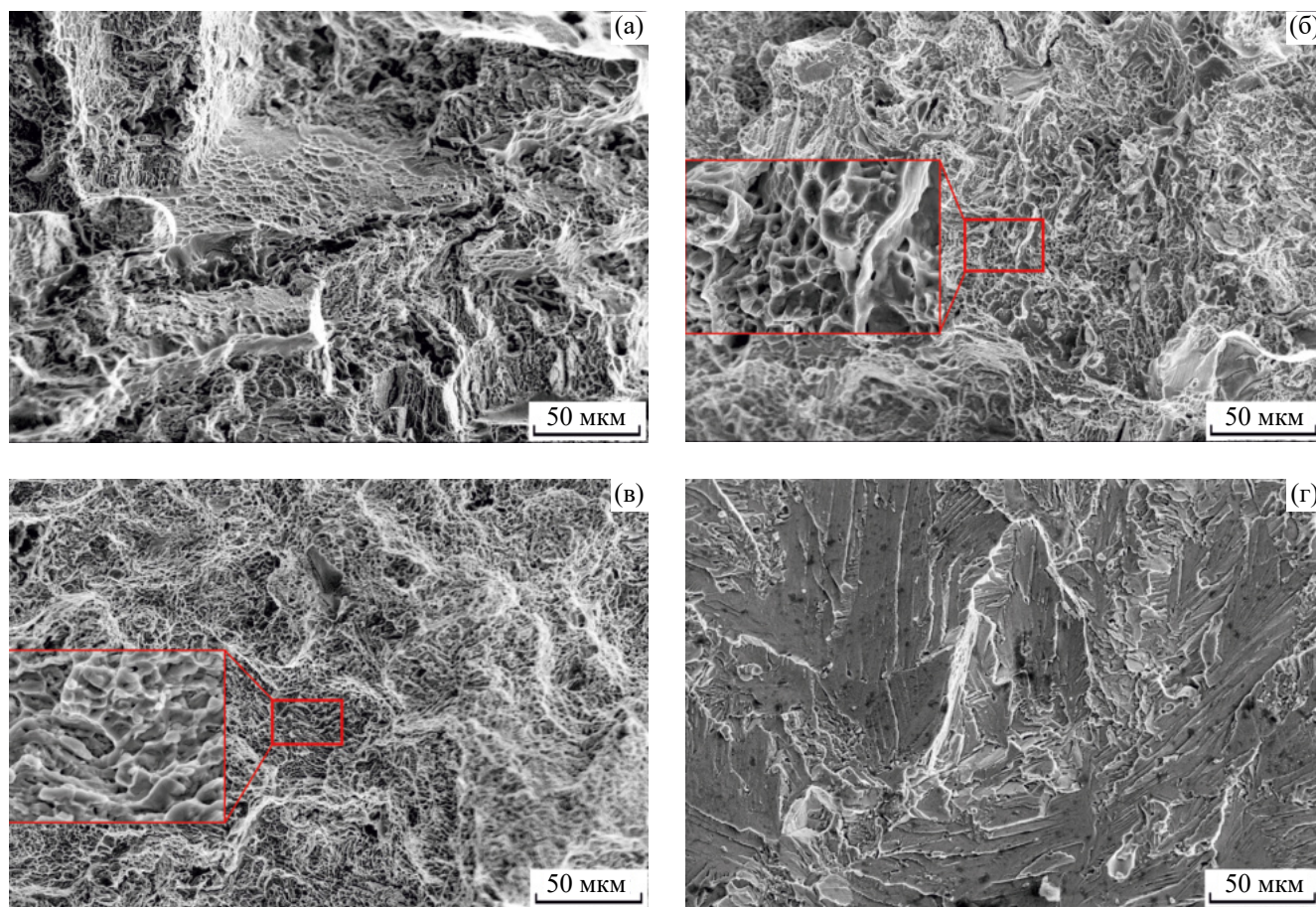


Рис. 6. Поверхности разрушения образцов после испытаний на растяжение при температурах 20°C (а), 90°C (б), 105°C (в) и 196°C (г).

держашей 0.52% азота, при -196°C разрушается вязко. Выход атомов азота из позиций внедрения способствовал уменьшению внутренних напряжений. Мы полагаем, что искажения ГЦК-решетки с формированием в ней высоких внутренних напряжений являются основным фактором, способствующим блокированию пластической деформации и хрупкому разрушению.

ВЫВОДЫ

Выполненное исследование кристаллической структуры и механических свойств Cr–Mn–C–N-стали позволяет сделать следующие выводы:

1. В стали с высоким содержанием элементов, образующих твердый раствор внедрения (C+N), при снижении температуры от комнатной до -190°C происходят самосогласованные и взаимосвязанные события, а именно немонотонное уменьшение параметра решетки аустенита и ее объема, увеличение концентрации ДУ.

2. Для стали характерны большие смещения атомов из равновесных положений, при охлаждении имеющие тенденцию к снижению в плот-

ноупакованных плоскостях $\{111\}$. Температура, соответствующая началу уменьшения смещений атомов -90°C коррелирует с температурой, при которой происходит резкое увеличение концентрации ДУ. Дефектная структура, сформированная при низких температурах, отражает процесс частичной релаксации внутренних напряжений.

3. При температурах от 20 до -105°C сталь имеет удовлетворительную пластичность не ниже 10% и высокие прочностные свойства $\sigma_{0.2}=600\text{--}800\text{ МПа}$ и $\sigma_{\text{в}}=1000\text{--}1100\text{ МПа}$ при вязком характере разрушения. При испытаниях на растяжение при -196°C сталь разрушается по окончании стадии упругой деформации хрупко с нулевой пластичностью.

Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ИФПМ СО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berns H., Gavriljuk V., Riedner S., Tyshchenko A. High Strength Stainless Austenitic CrMnCN Steels – Part I: Alloy Design and Properties // *Steel Res. Int.* 2007. V. 78. P. 714–719.
2. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // *Mater. Sci. Eng.: R.* 2009. V. 65. P. 39–104.
3. Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // *Mater. Sci. Eng.: A.* 1996. V. 207. P. 159–169.
4. Банных И.О., Глезер А.М. Основные принципы легирования и обработки высокоазотистых аустенитных коррозионностойких сталей // *Деформация и разрушение материалов.* 2018. № 6. С. 2–6.
5. Talha M., Behera C.K., Sinha O.P. Promising in vitro performances of nickel-free nitrogen containing stainless steels for orthopaedic applications // *Bull. Mater. Sci.* 2014. V. 37. P. 1321–1330.
6. Astafurov S., Astafurova E., Reunova K., Melnikov E., Panchenko M., Moskvina V., Maier G., Rubtsov V., Kolubaev E. Electron-beam additive manufacturing of high-nitrogen steel: Microstructure and tensile properties // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2021. V. 826. P. 141951.
7. Panin V.E., Narkevich N.A., Durakov V.G., Shulepov I.A. Control of the Structure and Wear Resistance of a Carbon-Nitrogen Austenitic Steel Coating Produced by Electron Beam Cladding // *Phys. Meso-mech.* 2021. V. 24. P. 53–60.
8. Shen H., Zou J., Li Y., Li D., Yu Y., Wang X. Effects of nitrogen on predominant sintering mechanism during the initial stage of high nitrogen nickel-free stainless steel powder // *J. Alloys. Comp.* 2023. V. 945. P. 169230.
9. Kostina M.V., Polomoshnov P. Yu., Blinov V.M., Muradyan S.O., Kostina V.S. Cold Resistance of New Casting Cr–Mn–Ni–Co Steel with 0.5% of N. Part One // *Steel Transl.* 2019. V. 49. P. 761–770.
10. Kumar A., Sharma A., Goel S.K. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and erosion resistance of cast 23–8–N nitronic steel // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2015. V. 637. P. 56–62.
11. Kazakov A.A., Kolpishon E., Shakhmatov A., Badrak R. As-Cast Structure and Metallurgical Inheritance of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel // *Microsc. Microanal.* 2015. V. 21. P. 1753–1754.
12. Gürol U. Welding of High Manganese Austenitic Cast Steels Using Stainless Steel Covered Electrode // *Int. J. Metalcast.* 2023. V. 17. P. 1021–1033.
13. Mittemeijer E.J., Scardi P. (Eds) *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials.* Berlin: Springer Verlag, 2004. P. 333–499.
14. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 2002. 357 с.
15. Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. Влияние атомного упорядочения на зернограничные ансамбли ГЦК-твердых растворов. Томск: НТЛ, 2014. 248 с.
16. Qiao Y., Chen J., Zhou H., Wang Y., Song Q., Li H., Zheng Z. Effect of solution treatment on cavitation erosion behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel // *Wear.* 2019. V. 424–425. P. 70–77.
17. Tagiltseva D.N., Narkevich N.A., Moiseenko D.D., Shulepov I.A. Relaxation capacity and cracking resistance of nitrous coating produced by electron-beam facing of 0.6C–24Cr–0.7N–16Mn steel powder during wear by hard abrasive under heavy loads // *J. Frict. Wear.* 2014. V. 35. P. 104–110.
18. Gottstein G. *Physical Foundations of Material Science.* Berlin: Springer, 2004. P. 209–212.
19. Dai Qi-X., Wang An-D., Cheng X.-N., Luo X.-M. Stacking fault energy of cryogenic austenitic steels // *Chin. Phys.* 2002. V. 11. № 6. P. 596–600.
20. Gavriljuk V.G., Sozinov A.L., Foct J., Petrov Ju.N., Polushkin Yu.A. Effect of nitrogen on the temperature dependence of the yield strength of austenitic steels // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 4. P. 1157–1163.
21. Lenel U.R., Knott B.R. Structure and properties of corrosion and wear resistant Cr–Mn–N steels // *Metall. Trans. A.* 1987. V. 18. P. 847–855.
22. Altuntas G., Bostan B., Altuntas O. Evaluation of the effect of shallow cryogenic treatment on tribological properties and microstructure of high manganese steel // *Inter. Metalcast.* 2023. V. 18. P. 1523–1534.
23. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
24. Warnes A.A., King H.W. The low temperature magnetic properties of austenitic Fe–Cr–Ni alloys. The prediction of Neel temperatures and maximum susceptibilities // *Cryogenics.* 1976. V. 16. P. 659–667.
25. Torres-Mejía L.G., Paredes-Gil K., Parra Vargas C.A., Lentz J., Weber S., Mujica-Roncerry L. Effect of Deformation on the Magnetic Properties of C + N Austenitic Steel // *Metall. Mater. Trans. A.* 2024. V. 55A. P. 150–160.
26. International Centre for Diffraction Data (ICDD), USA. <http://www.icdd.com/>, 2020.
27. Шабашов В.А., Ляшков К.А., Катаева Н.В., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е. Инверсия перераспределения азота в аустенитной стали при сверхвысокой пластической деформации // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 7. С. 705–712.
28. Tanaka M., Onomoto T., Tsuchiyama T., Higashida K. Brittle-to-ductile transition in nickel-free austenitic stainless steels with high nitrogen // *ISIJ Int.* 2012. V. 52. P. 915–921.
29. Kim J.-M., Kim S.-J., Kang J.-H. Effects of short-range ordering and stacking fault energy on tensile behavior of nitrogen-containing austenitic stainless steels // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2022. V. 836. P. 142730.
30. Hwang B., Lee T.H., Park S.J., Oh C.S., Kim S.J. Ductile-to-Brittle Transition Behavior of High-Nitrogen 18Cr–10Mn–0.35N Austenitic Steels Containing Ni and Cu // *Proceed. Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 654–656. P. 158–161.
31. Наркевич Н.А., Власов И.В., Гоморова Ю.Ф., Сыртанов М.С., Толмачев А.И., Волочаев М.Н. Характер разрушения нержавеющей Cr–Mn–N-стали с наноструктурированными поверхностными слоями при криогенной температуре // *ЖТФ.* 2024. Т. 94. № 1. С. 90–98.

INFLUENCE OF NEGATIVE TEMPERATURES ON CRYSTAL STRUCTURE, PROPERTIES, AND FRACTURE OF Cr–Mn–C–N STEEL

N. A. Narkevich^{1, *}, Yu. P. Mironov¹, and N. V. Badulin²

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*The National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: natnark@list.ru

The structure of casting austenitic Cr–Mn–C–N steel at low environmental and cryogenic temperatures has been investigated by means of X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy. The results demonstrate that the parameters of the crystal structure undergo a change during cooling of the quenched steel. During the cooling process from 20 to -90°C , the austenite lattice parameter undergoes a decrease, whereas the concentration of stacking faults remains unaltered. At lower temperatures, the FCC lattice parameter exhibits a stabilizing effect, while the concentration of stacking faults increases sharply. It was observed that there are temperature-dependent displacements of atoms belonging to the FCC lattice from their equilibrium positions. In close-packed planes with the $\{111\}$ orientation, the observed displacements are larger than in planes with the $\{200\}$ orientation, along the entire temperature range. The alterations in the crystal structure parameters are indicative of the relaxation process of internal stresses. The steel exhibited a set of high strength properties within the temperature range from -105 to 20°C , with $\sigma_{0.2}$ of 800 MPa and σ_u of 1100 MPa. Additionally, the steel demonstrated satisfactory ductility of 10% and a ductile nature of fracture. At a temperature of -96°C , steel fracture is always of brittle character.

Keywords: austenite, low temperatures, microstresses, packing faults, low-temperature tensile, strength, ductility

УДК 539.422.5

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА Fe–Ni–Ti–C–B ПРИ ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2024 г. Н. Б. Пугачева^{a, b, *}, Т. М. Быкова^{a, b}, Д. И. Крючков^a

^aИнститут машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН,
ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

^bУральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: nata5-4@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.01.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 30.06.2024 г.

Исследовано изменение структуры и твердости композита системы Fe–Ni–Ti–C–B, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), после горячей пластической деформации в условиях одноосного сжатия. Матрица композита – твердый раствор Ni и Ti в кристаллической решетке γ -Fe, упрочняющие фазы – TiC, TiB₂, Fe₂B, Ni₃Ti и NiTi. Показано, что при одноосном сжатии при нагреве в металлической матрице композита происходят рекристаллизационные процессы, которые облегчают дальнейшую деформацию. Установлено, что после сжатия при температуре 910°C и давлении 300 МПа истинная деформация композита составила 0.37. При этом в центральной части образца в области сжимающих напряжений соотношение деформированных и рекристаллизованных зерен примерно одинаково. На боковой поверхности образцов в зоне действия растягивающих напряжений возникают микротрещины глубиной менее 0.2 мм в зонах эвтектического $\gamma + \text{Fe}_2\text{B}$ -строения.

Ключевые слова: композиты, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, твердые растворы, карбиды, бориды, эвтектика, твердость, деформация

DOI: 10.31857/S0015323024090135, **EDN:** KEGKMS

ВВЕДЕНИЕ

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) был открыт в 1967 г., однако только через 20 лет его начали использовать для получения монолитных композитов [1–4]. Главным недостатком таких композитов является развитая внутренняя пористость, снижающая их прочность [5, 6]. Для устранения пористости используют горячее прессование не успевшей остыть заготовки [7–9] или совмещение СВС с всесторонним прессованием [10–12]. Для получения композита с заданными размерами и формой предлагают применять метод СВС-экструзии [13], когда композит непосредственно во время синтеза выдавливают в отверстие из пресс-формы. При этом форма и размеры отверстия задают форму и размеры заготовки или детали. Процессы СВС-прессования и СВС-экструзии принципиально отличаются один от другого. Если при СВС-прессовании главная задача уплотнить материал за счет

объемного сжатия, то при СВС-экструзии дополнительно решается задача формирования готового изделия из уплотненного материала путем сдвигового деформирования композита. При всей привлекательности процессов СВС-прессования и СВС-экструзии оба имеют большой недостаток – необходимость создания сложного массивного оборудования, требующего отдельного помещения и специального технического обслуживания. Кроме того, процессы горения при СВС очень кратковременны, поэтому сложно установить точное время нахождения композита в состоянии, наиболее благоприятном для деформации. Особенно сложно уловить необходимый для выдавливания промежуток времени при СВС-экструзии. В связи с этим не стоит исключать более доступные технологии получения монолитных СВС-композитов, не требующие специального оборудования и отдельного помещения [5, 6]. Например, с точки зрения практической реализации весьма перспективен

способ получения сэндвич-пластин, включающий 3 этапа: 1 — подготовка, перемешивание и загрузка исходной порошковой смеси в контейнер открытого типа в виде стальной трубы; 2 — помещение контейнера в электрическую печь и нагрев до температуры инициализации экзотермических реакций (950–1050°C); 3 — перенос заготовки сразу по завершению СВС в гидравлический пресс и горячее прессование с усилием 5 т [14, 15]. В результате формируются сэндвич-пластины, состоящие из наружного стального кожуха, диффузионно связанного с композитом, находящимся внутри. Экспериментально установлено, что такие композиты отличаются повышенной твердостью, прочностью и износостойкостью [16–18], но являются хрупкими при ударных нагрузках [18, 19]. Для таких композитов актуально проведение дополнительной термомеханической обработки, позволяющей уплотнить композит, изменить его структуру и свойства [15, 20].

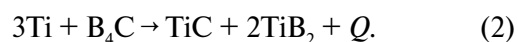
Следует отметить, что до сих пор мало исследованы процессы деформационно-термической обработки монолитных СВС-композитов. Весьма трудно реализовать их пластическую деформацию при комнатной температуре. Наибольшие перспективы в области пластической деформации имеют композиты с алюминиевой и медной матрицами. Так, в работах [21–23] установлены условия практически неограниченной деформационной способности композитов с алюминиевой матрицей за счет протекания фазовых превращений при нагреве. В работах [24–29] показано, что интенсивная пластическая деформация композитов Cu/Mg и Cu/Nb в сочетании с термической обработкой позволяет получать уникальные свойства за счет сочетания высокой электропроводности и прочности. Очевидно, что сочетание деформации и нагрева является единственным способом реализации пластической деформации твердых и износостойких СВС-композитов. Авторы [30] показали положительное влияние на структуру и свойства композитов Al–3%TiC, Al–5%TiC, Al–10%TiC пластического деформирования, реализуемого проведением операцийковки и прокатки. После деформации зафиксировано уменьшение размеров скоплений частиц карбида титана, и, как следствие, повышение прочности композитов. В работе [15] экспериментально показано, что СВС-композит системы Cu–Ti–C–B может пластически деформироваться без разрушения за счет динамической рекристаллизации медной матрицы до истинной деформации $\epsilon = 0.5$ при температуре 800°C. Возможности пластической деформации СВС-композитов с более ту-

гоплавкими матрицами Fe, Fe–Ni или Fe–Cr, с более высокими по сравнению с алюминиевой или медной матрицами температурами рекристаллизации, до сих пор не исследованы. Рассмотренные ранее в работах [31, 32] условия развития динамической рекристаллизации вполне могут реализоваться в железоникелевых или железохромоникелевых металлических матрицах СВС-композитов.

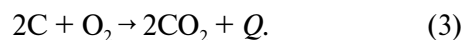
Цель работы — установить изменения структуры композита Fe–Ni–Ti–C–B при горячей пластической деформации, а также температуру и давление, необходимые для его пластической деформации без разрушения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследована структура и твердость композита системы Fe–Ni–Ti–C–B, полученного в режиме безгазового твердофазного горения методом СВС при постоянной скорости перемещения фронта горения. Исходными материалами для синтеза были выбраны порошки Ni, Fe, Ti, C и B_4C , которые засыпали в стальную трубу (марка Ст3), выполняющую роль реактора открытого типа и внешней оболочки будущей заготовки одновременно [5, 9]. Порошки Fe и Ni формируют металлическую матрицу композита, а порошки Ti, C и B_4C представляют собой терморреагирующие компоненты (ТРК), обеспечивающие протекание экзотермических реакций синтеза:



Поскольку труба с исходной порошковой смесью не герметизирована, а СВС происходит в воздушной атмосфере, нельзя исключать реакцию горения углерода:



Для получения композита использовали смесь, содержащую 50 мас.% Fe (порошок ПЖРВ-3 с размером частиц 40–100 мкм), 20 мас.% Ni (порошок ПНК-УТ3 с размером частиц 1–20 мкм) и 30 мас.% ТРК, поскольку ранее было показано [9], что именно такое количество ТРК позволяет получить минимальную пористость композита. ТРК состоит из порошка титана ПТМ-1 с размером частиц 15–45 мкм, карбида бора М20 (12–20 мкм), углерода технического П-804Т (1–4 мкм) [14]. Соотношение компонентов ТРК должно соответствовать полному осуществлению реакций (1) и (2) в стехи-

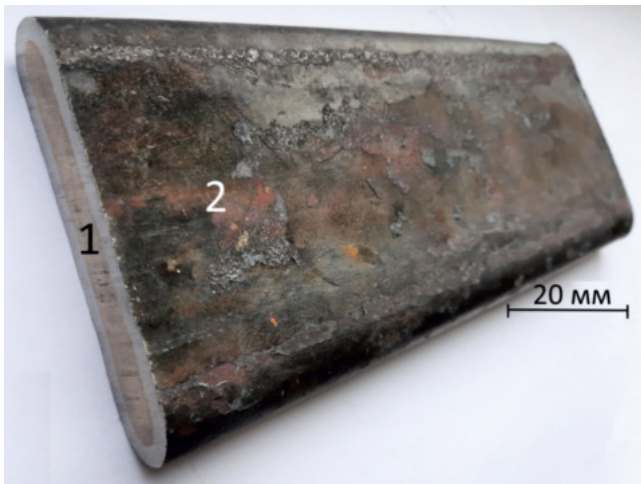


Рис. 1. Внешний вид сэндвич-пластины: 1 — композит; 2 — стальная оболочка.

ометрических пропорциях. Исходные порошки тщательно перемешивали в шаровой мельнице объемом 5 литров вместе с мелющими шарами из стали ШХ15. В ходе СВС происходит интенсивное газовыделение, поэтому получаемый композит имеет весьма пористое строение [8]. Для устранения пор заготовку сразу после завершения синтеза подвергали горячему прессованию, пока температура композита еще сохраняется на уровне 1100–1200°C. В результате происходит образование сэндвич-пластины (рис. 1). Как было показано ранее [9], внешняя стальная оболочка диффузионно связана с композитом и образует единое целое.

Микроструктуру композита исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGAII XMU с энергодисперсионной приставкой OXFORD с программным обеспечением INCA для локального определения химического состава фаз и структурных составляющих. Анализ структуры композита методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) выполнен с помощью программного комплекса к приставке Oxford Nklnordlys+. Средний размер аустенитного зерна определяли по 300 зернам. Зерна, имеющие углы разориентировки кристаллической решетки в двух соседних точках анализа более 15°, считали деформированными. Если внутри зерен углы разориентировки кристаллической решетки не превышают 2°, а субзерна разориентированы на 2°–15°, то это считали полигонизованной структурой (субструктурой). Зерна, внутри которых кристаллическая решетка в двух соседних точках анализа имеет углы разориентировки менее 2°, считаются рекристаллизованными.

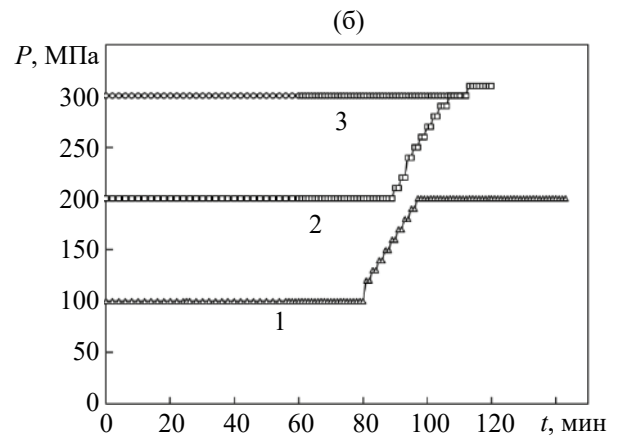
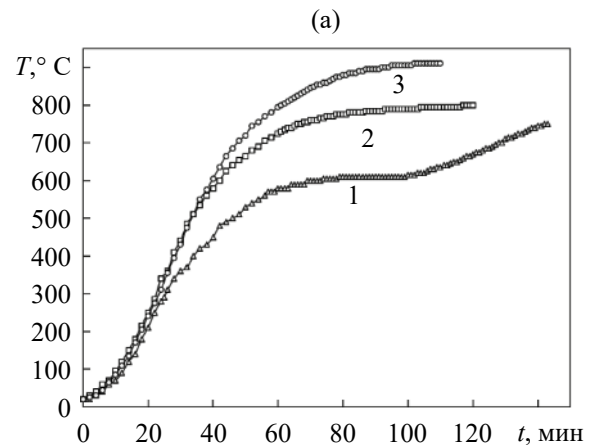


Рис. 2. Режимы термомеханической обработки композита: а — режимы нагрева; б — режимы деформации.

Фазовый рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в k_α -излучении хрома. Микротвердость измеряли на твердомере LEICA при нагрузках 100 и 1000 г.

Одноосную деформацию композита осуществляли на образцах, вырезанных из центральной части пластины в виде прямоугольного параллелепипеда размерами 5×5×7 мм. На торцы заготовки, контактирующие с инструментом, наносили графитовую смазку. При испытании каждый образец помещали в холодную печь и нагревали до заданной температуры. Температуру нагрева образцов контролировали хромель-алюмелевой термопарой, установленной на образце. Во время нагрева на образец действовало давление, которое задавали усилием на плунжер испытательной машины INSTRON 8801. Эксперименты проводили при начальном давлении в диапазоне 100–300 МПа с нагревом до температур 750–910°C. Режимы нагрева приведены на рис. 2.

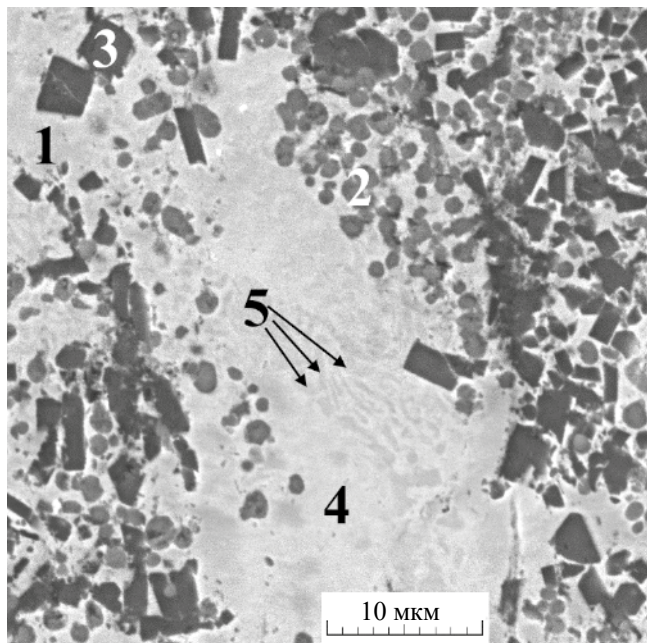


Рис. 3. Микроструктура композита Fe–Ni–Ti–C–B: 1 – матрица γ -(Ni,Fe); 2 – TiC; 3 – TiB_2 ; 4 – γ -(Ni,Fe)_{эвт.}; 5 – Fe_2B

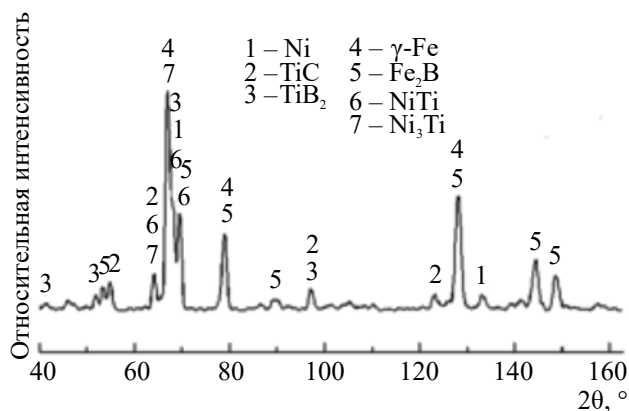


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы композита [9].

Ранее при исследованиях горячей пластической деформации композита Cu–Ti–C–B нами было установлено, что пластическая деформация начинается при давлении не менее 100 МПа и температуре выше 650°C [15]. Учитывая более высокую температуру плавления, а значит, и рекристаллизации железоникелевой матрицы по сравнению с медной, в данном исследовании были выбраны более высокие температуры. Кроме того, расширен до 300 МПа диапазон давлений, поскольку способность железоникелевой матрицы к пластической деформации гораздо ниже по сравнению с медной.

Во время испытаний отслеживали перемещение плунжера, время и температуру образцов.

Изменение высоты образцов определяли по перемещению пуансона во время испытания. Размеры образцов до и после испытаний измеряли микрометром и на инструментальном микроскопе, а затем рассчитывали истинную деформацию (ϵ) по формуле:

$$\epsilon = \ln(h_0/h), \quad (4)$$

где h_0 – исходная высота образца, h – конечная высота образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате СВС сформировался композит с аустенитной матрицей γ -(Fe,Ni) и армирующими частицами двух типов. Это частицы черного цвета правильной огранки размерами не более 5 мкм, соответствующие по химическому составу соединению TiB_2 , и более мелкие частицы серого цвета глобулярной формы, соответствующие соединению TiC (рис. 3). Полученные ранее [9] результаты фазового рентгеноструктурного анализа показали присутствие во всех композитах γ -(Ni, Fe), TiC и TiB_2 , Fe_2B , Ni_3Ti и NiTi (рис. 4). Согласно диаграмме состояния системы Ti–Ni [33], образование интерметаллидов Ni_3Ti и NiTi возможно при кристаллизации расплава по эвтектической реакции $L \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{NiTi}$ при температуре 1118°C. При анализе микроструктуры композитов обнаружено присутствие продуктов эвтектических превращений характерного “скелетообразного” строения (на рис. 3 отмечены цифрами 4 и 5).

В работе [34] показано, что реакция (2) может протекать не полностью, а именно:



Образовавшийся атомарный бор легирует γ -Fe и может участвовать в формировании боридов железа при охлаждении композита. При содержании бора менее 10 мас.% в соответствии с диаграммой состояния системы Fe–B возможно протекание эвтектического превращения $L \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ при температуре 1177°C [33]. В результате при охлаждении в композите образуется механическая смесь γ -Fe и Fe_2B скелетообразного строения. Никель растворяется в аустенитной матрице и в частицах TiC, TiB_2 и Fe_2B (табл. 1). При микрорентгеноспектральном анализе не удалось выявить интерметаллиды Ni–Ti и Ni_3Ti , очевидно, из-за их малых размеров и небольшого количества.

Таким образом, армирующие фазы в исследованном композите образуются как в результате СВС (это частицы TiC и TiB_2), так и в результате превращений при охлаждении пересыщенного твердого раствора матрицы (это частицы Ni_3Ti ,

Таблица 1. Химический состав фаз в композите Fe–Ni–Ti–C–B, отмеченных на рис. 3, мас. %

№ спектра	Fe	Ni	Ti	C	B
1	66	14	15	5	0
2	10	2	75	13	0
3	13	5	52	2	28
4	69	26	1	1	0
5	74	15	1	0	10

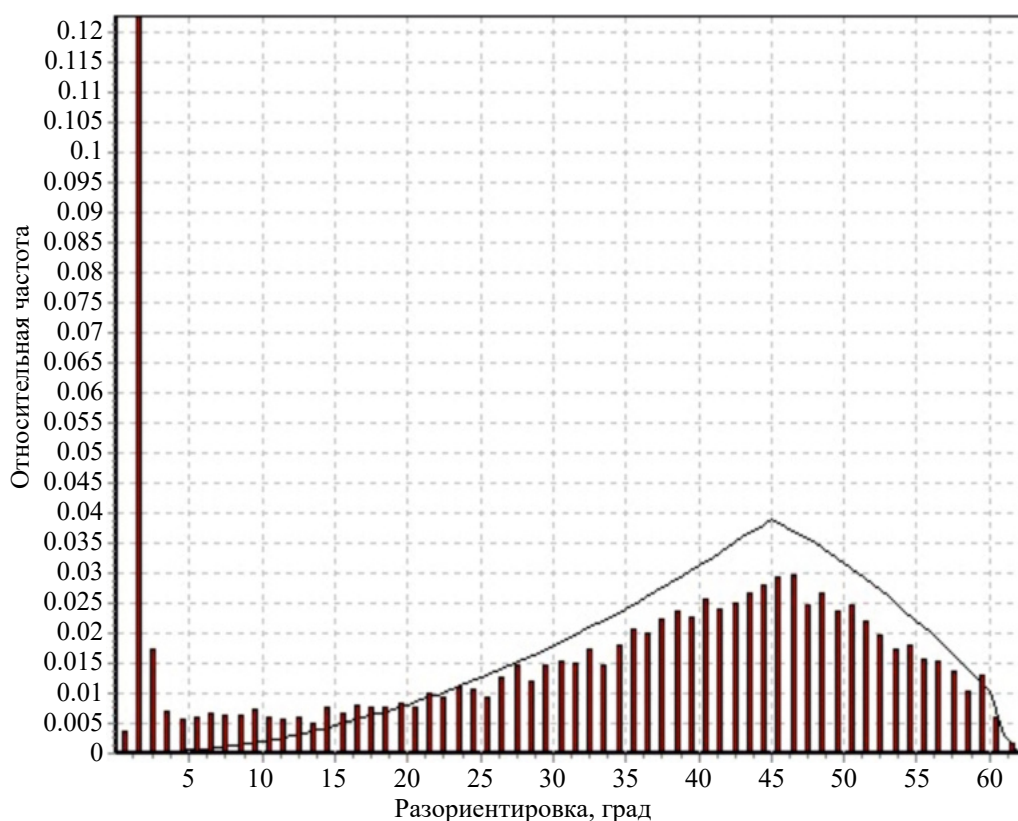


Рис. 5. Разориентировка зерен в аустенитной матрице исходного композита.

NiTi, Fe₂B). Частицы армирующих фаз распределены неравномерно по объему композита, как показано на рис. 3). Сопоставляя данные рентгеноструктурного анализа и анализа фаз методом ДОРЭ, количественное соотношение фаз в композите имеет следующий вид, об.%: 60 γ-(Ni, Fe), 20 TiC, 14 TiB₂, 4 Fe₂B и не более 2 суммарно частицы NiTi и Ni₃Ti.

По данным карт рекристаллизации, полученных в результате анализа методом ДОРЭ, в матрице композита преобладают деформированные зерна (49%), полигонизованные зерна составили 26%, а рекристаллизованные — 25%. Это свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации и динамической полигонизации во время горячего прессования заготовки после завершения СВС. Средний размер

зерна аустенитной матрицы 5 мкм, преобладают большеугольные границы (рис. 5).

Микротвердость участков, обогащенных частицами TiB₂, достигает значений 1100 HV 0.1, а участков с наибольшим количеством частиц TiC — 850 HV 0.1. Области эвтектического строения имели твердость 530 HV 0.1. Интегральная твердость композита составила 650 HV 1.

После деформационно-термической обработки композита по режиму 1 с максимальной температурой 750°C и максимальным давлением 200 МПа (см. рис. 2) образец практически не деформировался: значение истинной деформации составило $\epsilon = 0.008$. Поверхность образцов сохранилась без изменений (участок А на рис. 6а). На некоторых участках наблюдали “разрыхление” композита. По химическому составу эти

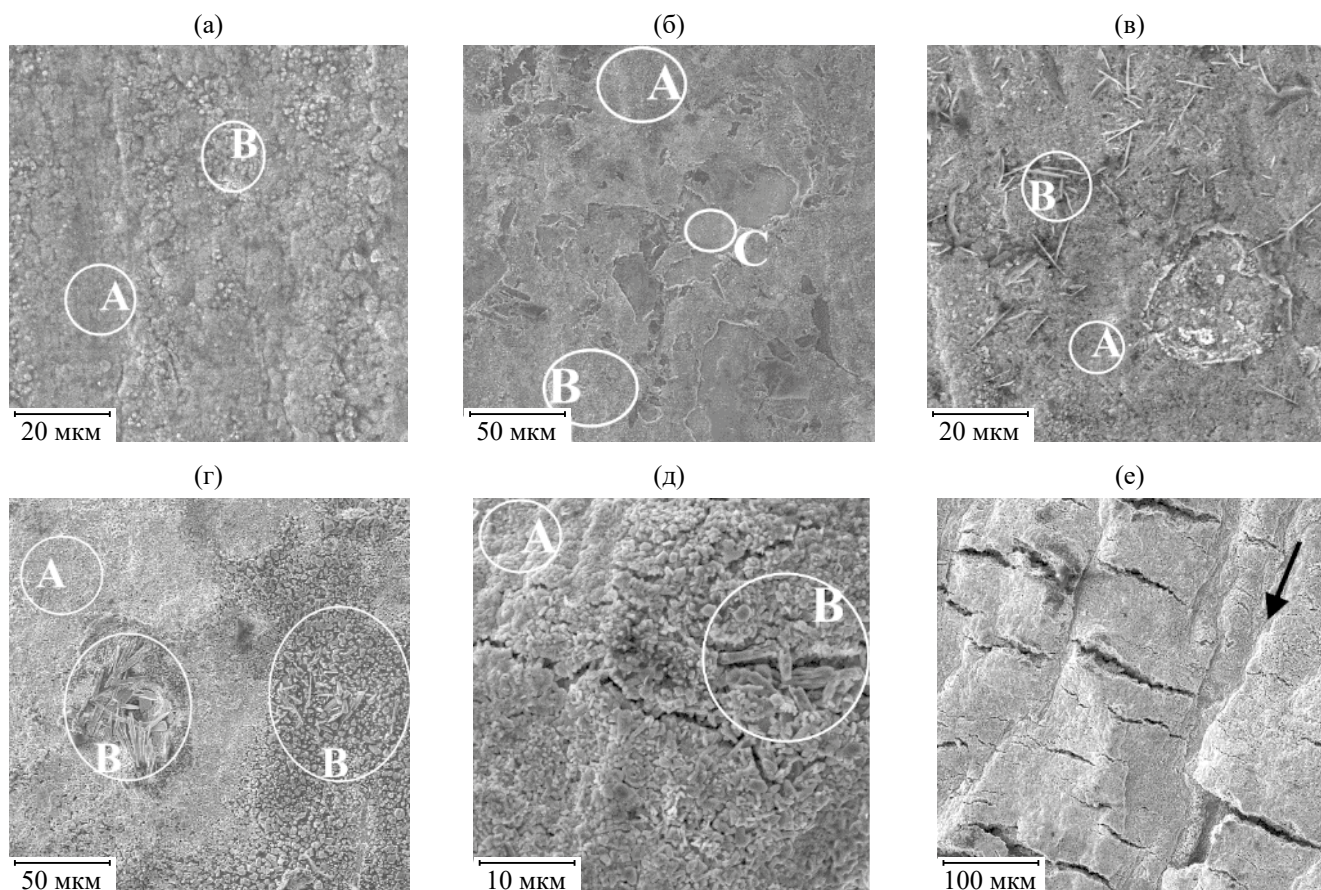


Рис. 6. Рельеф боковой поверхности образцов композита после деформационно-термической обработки: а и б – режим 1, $e = 0.008$; в, г – режим 2, $e = 0.025$; д, е – режим 3, $e = 0.37$; А – участки со структурой γ -Fe + TiC + TiB₂, В – эвтектика γ -Fe + Fe₂B, С – γ -Fe + NiTi + Ni₃Ti, стрелкой отмечено направление деформации.

участки соответствовали эвтектической составляющей γ -Fe + Fe₂B (обозначена В на рис. 6). Подобное “разрыхление” наблюдали ранее при исследовании поверхности образцов с боридными покрытиями после термоциклирования под нагрузкой [35]. На отдельных участках поверхности наблюдали области, обогащенные одновременно титаном и никелем (обозначены С на рис. 6б). Очевидно, в этих областях после СВС образовались наноразмерные частицы интерметаллидов NiTi и Ni₃Ti, зафиксированные на дифрактограмме (рис. 4). Как и следовало ожидать, никаких структурных изменений в композите не зафиксировано (рис. 7а). При анализе методом ДОРЭ центральной части образца в зоне действия сжимающих напряжений зафиксировано 31 % рекристаллизованных и 69% деформированных зерен в аустенитной матрице композита. Преобладают малоугловые границы зерен (рис. 8а).

После деформации по режиму 2 при более высокой конечной температуре 800°C и давлении 300 МПа зафиксирована истинная деформация $e = 0.025$. На боковой поверхности образца трещины отсутствовали, наблюдали дальнейшее

развитие “разрыхления”, на некоторых участках сопровождающееся разворотом частиц боридов железа Fe₂B параллельно поверхности (рис. 6в, г). В работе [35] было установлено, что выталкивание боридов Fe₂B и разворот частиц параллельно поверхности происходят за счет расклинивающего действия кислорода, проникающего вглубь образца по межфазным границам в области действия растягивающих напряжений. При этом кислород образует оксиды, в случае композита это NiO и FeO или их шпинель, разрывая связи между боридами и матрицей.

Оксиды создают дополнительный объем у основания частиц боридов, за счет чего происходит выталкивание и разворот игл вдоль поверхности образцов. Структура композита и размеры армирующих фаз после обработки по режиму 2 не изменились (рис. 7б). Значения твердости также сохранились на прежнем уровне. Анализ центральной части образца в зоне действия сжимающих напряжений методом ДОРЭ показал, что количество рекристаллизованных зерен увеличилось до 36%, а деформированных уменьшилось до 64%. По сравнению с режимом 1 зафик-

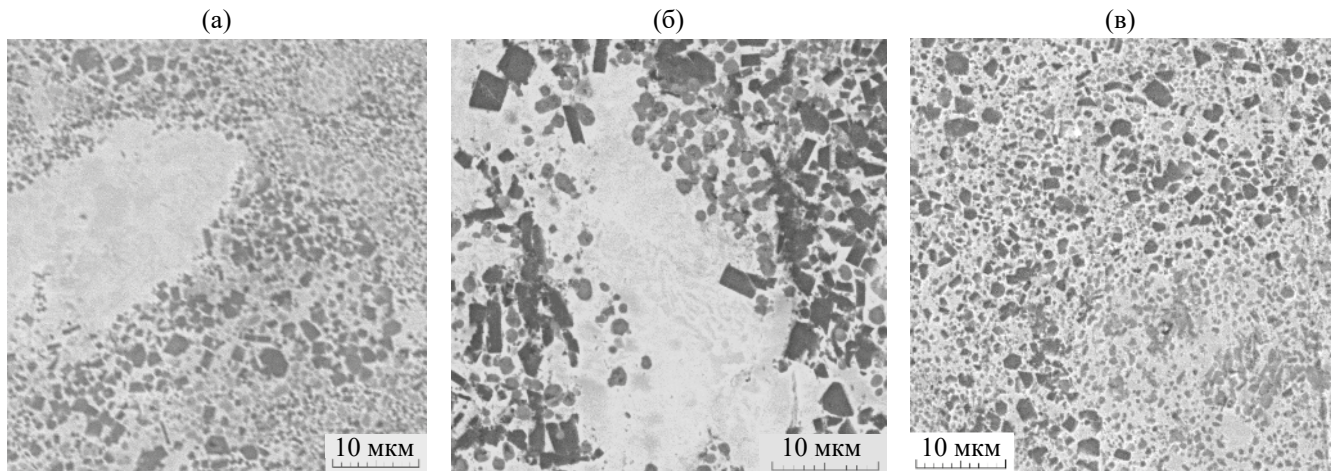


Рис. 7. Микроструктура композита после обработок: а – режим 1; б – режим 2, в – режим 3.

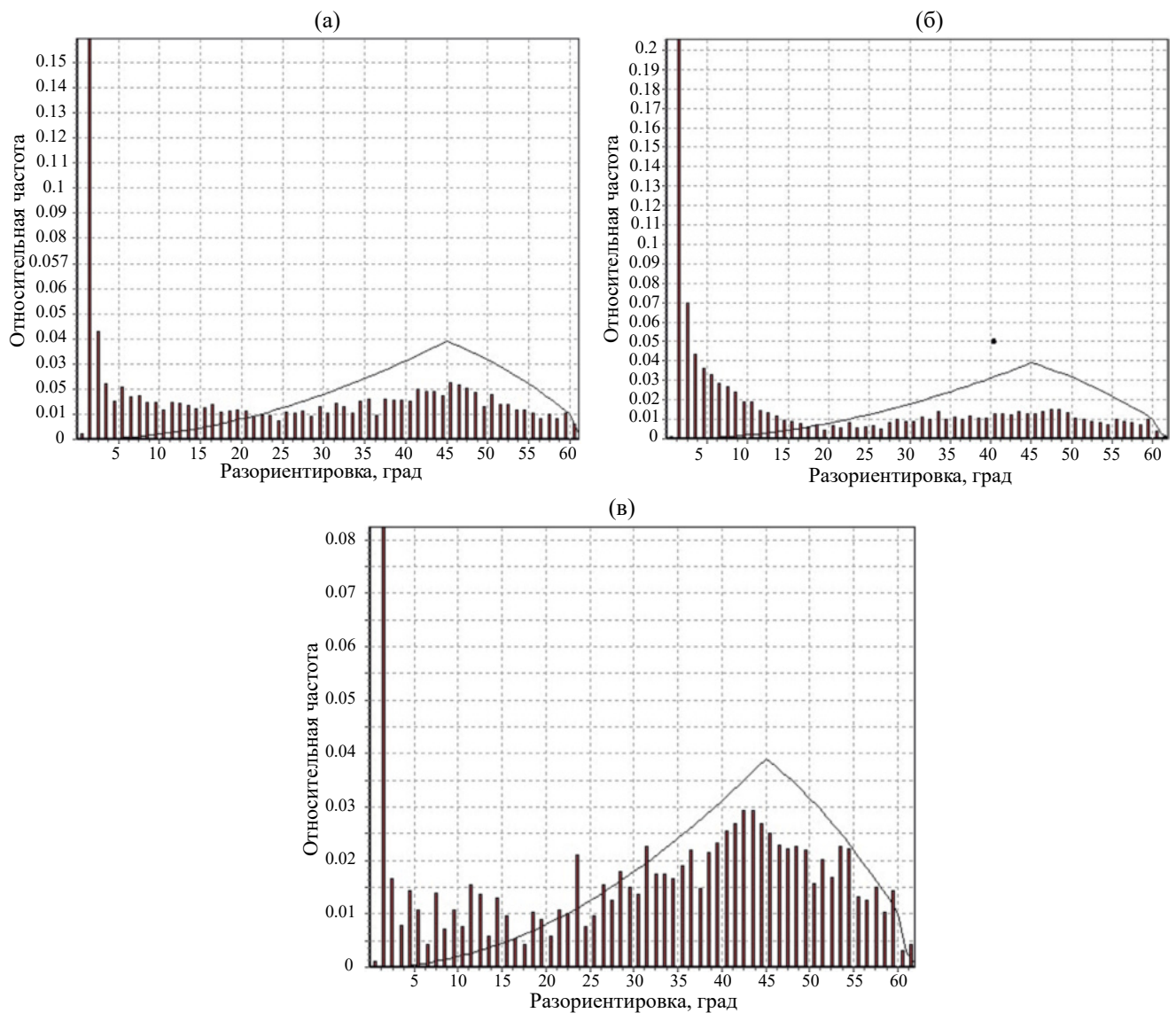


Рис. 8. Разориентировки зерен аустенита в матрице композита после деформационно-термических обработок: а – режим 1; б – режим 2; в – режим 3.

сировано меньшее количество большеугловых границ (рис. 8б).

Увеличение максимальной температуры нагрева до 910°C при максимальном давлении 300 МПа привело к более значительной деформации образца ($e = 0.37$). При этом на боковой поверхности образца в зонах действия растягивающих напряжений появились трещины, расположенные перпендикулярно направлению деформации (рис. 8д, е). Места расположения трещин соответствуют участкам эвтектической структуры $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$. В устье трещин наблюдали развернутые иглы боридов Fe_2B (рис. 8д). Глубина трещин не превышает 0.2 мм. Центральная часть образца испытывает сжимающие напряжения, поэтому остается неповрежденной. Металлическая матрица композита в центральной части образца содержит примерно равное количество деформированных (56 %) и рекристаллизованных (44) зерен. Количество зерен с большеугловыми границами увеличилось по сравнению с режимами 1 и 2 (рис. 8в). Следует отметить полное отсутствие субструктуры после всех трех режимов деформационно-термической обработки. Динамическая рекристаллизация в аустенитной матрице происходит полностью без стадии полигонизации. Карты разориентировок после трех режимов деформационно-термической обработки одинаковы и характерны для мелкозернистой структуры. Размер частиц упрочняющих фаз и неравномерный характер их распределения сохранился таким же, как и в исходном композите (рис. 7в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композит системы Fe-Ni-Ti-C-B , полученный методом СВС, состоит из аустенитной матрицы $\gamma\text{-(Fe, Ni)}$ и армирующих частиц карбида титана TiC и диборида титана TiB_2 , образующихся в результате экзотермических реакций между исходными порошками титана, углерода и карбида бора. В композите зафиксированы частицы упрочняющих фаз Fe_2B , образовавшиеся в ходе эвтектического превращения $L \rightarrow \gamma\text{-(Fe, Ni)} + \text{Fe}_2\text{B}$, а также Ni_3Ti и NiTi , образовавшиеся по эвтектическому превращению $L \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{NiTi}$. Частицы всех армирующих фаз распределены неравномерно по объему композита.

Одноосное сжатие образцов композита Fe-Ni-Ti-C-B показало, что его деформация начинается при температуре 800°C и давлении 300 МПа. Рекомендуемой температурой, для пластической деформации композита является 910°C, при которой получено $e = 0.37$. Деформация реализуется за счет динамической рекри-

сталлизации железоникелевой матрицы. При этом неравномерный характер распределения частиц армирующих фаз и их размеры не изменились.

На боковой поверхности образцов в зоне действия растягивающих напряжений происходит образование трещин глубиной не более 0.2 мм, перпендикулярных направлению деформации, в областях эвтектического строения $\gamma\text{-(Fe, Ni)} + \text{Fe}_2\text{B}$. Для реализации деформации композита без образования трещин следует проводить ее в условиях всестороннего сжатия, например, в стальной оболочке, при температуре нагрева не ниже 910°C и давлении не менее 300 МПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМАШ УрО РАН по теме № 124020700063-3 на оборудовании ЦКП “Пластометрия”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мерджанов А.Г. Твердопламенное горение / Монография. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
2. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 472 с.
3. Kim J.S., Dudina D.V., Kom J.C., Kwon Y.S., Park J.J., Rhu C.K. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically – activated self – propagating high – temperature synthesis and spark – plasma sintering // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. P. 252–257.
4. Yoang O.N.T., Hoang V.N., Kim J.S., Dudina D.V. Structural Investigation of TiC–Cu Nanocomposites Prepared by Ball Milling and Spark Plasma Sintering // Metals. 2017. V. 7. P. 123.
5. Николин Ю.В., Матевосян М.Б., Кочугов С.П., Пугачева Н.Б. Патент на изобретение РФ № 2680489. Способ изготовления многослойной износостойкой пластины. Приоритет от 10.11.2017 до 10.11.2037.
6. Филиппенков А.А., Цикарев В.Г., Алабушев А.В. Патент на изобретение РФ № 2691656. Шихта и способ получения износостойкого материала с её использованием методом СВС. Приоритет от 22.01.2018 до 22.01.2038.
7. Фадин В.В., Колубаев А.В., Аулетдинова М.И. Композиты на основе карбида титана, полученные методом технологического горения // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 91–96.
8. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Malygina I. Yu., Trushina E.B. Formation of the structure of Fe–Ni–Ti–C–B composites under self-propagating hightemperature synthesis // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2053. P. 020013. <https://doi.org/10.1063/1.5084359>

9. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Сенаева Е.И., Малыгина И.Ю. Структура СВС-композитов системы Fe–Ti–C–B // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1174–1180.
10. Федотов А.Ф. Закономерности уплотнения и формообразования при СВС-прессовании с сыпучей оболочкой // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2008. № 1. С. 16–23.
11. Шербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И. Микроструктурные особенности СВС-прессования композитов ZrB_2 – B_4C и TiB_2 – B_4C // Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 1 (33). С. 11–16.
12. Богатов Ю.В. Получение твердосплавного материала методом СВС-прессования в открытой матрице // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 4. С. 21–29.
13. Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (shs extrusion) // Theoret. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. P. 751–763.
14. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Быкова Т.М., Сенаева Е.И. Влияние химического состава матрицы на структуру и свойства монокристаллических СВС-композитов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23. № 3. Р. 124–138. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138>
15. Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T., Vichuzhanin D. Studying the Plastic Deformation of Cu–Ti–C–B Composites in a Favorable Stress State // Materials. 2023. V. 16. Issue 8. P. 320.
16. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Senaeva E.I. The structure and wear resistance of a Ti–Ni–Fe–C–B composite // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2176. P. 020007. <https://doi.org/10.1063/1.5135119>
17. Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Сенаева Е.И. Структура и характер разрушения композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B после абразивного износа // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1029–1037.
18. Цикарев В.Г., Филлипенков А.А., Филиппов М.А., Алабушев А.В., Шарапова В.А. Опыт получения композиционных материалов системы Ti–Cu–C СВС-процессом // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 4. С. 4–11.
19. Pugacheva N.B., Bykova T.M. Micromechanical Properties and Character of Fracture in Bending of the SHS Composite of the Fe–Ni–Ti–C–B System // Procedia Structural Integrity. 2022. № 40. P. 372–377.
20. Пугачева Н.Б., Вичужанин Д.И., Быкова Т.М., Каманцев И.С. Исследование пластической деформируемости композита системы Ni–Fe–Cr–Ti–B–C // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2023. № 5. С. 15–30.
21. Пугачева Н.Б., Крючков Д.И., Нестеренко А.В., Смирнов С.В., Швейкин В.П. Исследование кратковременной высокотемпературной ползучести алюмоматричного композита Al–6Zn–2.5Mg–1Cu/10SiCr // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 838–844.
22. Крючков Д.И., Нестеренко А.В., Смирнов С.В., Пугачева Н.Б., Вичужанин Д.И., Быкова Т.М. Влияние всестороннейковки в условиях кратковременной ползучести на структуру и механические свойства алюмоматричного композита Al7075/10SiCr // ФММ. 2021. Т. 122. № 10. С. 1054–1064.
23. Крючков Д.И., Пугачева Н.Б., Быкова Т.М. Деформационнотермическая обработка композита Al/10SiC // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2023. № 6. С. 35–48.
24. Volkov A. Yu., Kalonov A.A., Komkova D.A. Effect of annealing on the structure, mechanical and electrical properties of Cu/Mg-composite wires // Mater. Charact. 2022. № 183. P. 111606.
25. Volkov A. Yu., Antonov B.D., Patrakov E.I., Volkova E.G., Komkova D.A., Kalonov A.A., Glukhov A.V. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg-composite with a big number of Mg-filaments // Materials & Design. 2020. V. 185. P. 108276.
26. Волков А.Ю., Калонов А.А., Комкова Д.А., Глухов А.В. Структура и свойства Cu/Mg-композитов, полученных методом гидроэкструзии // ФММ. 2018. Т. 119. № 10. С. 1002–1011.
27. Волков А.Ю., Калонов А.А., Завалишин В.А., Глухов А.В., Комкова Д.А., Антонов Б.Д. Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-композитов // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 628–634.
28. Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И. Структура и термическая стабильность высокопрочного композита Cu–18Nb в зависимости от степени деформации // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 99–108.
29. Deryagina I.L., Popova E.N., Patrakov E.I. Structure and Properties of High-Strength Cu–7.7Nb Composite Wires under Various Steps of Strain and Annealing Modes // Metals. 2023. V. 13. 1576 (18 pp.).
30. Ram Naresh Rai, Prasada Rao A.K., Dutta G.L., Chakraborty M. Forming Behavior of Al–TiC In-situ Composites // Materials Science Forum. 2013. V. 765. P. 418–422.
31. Huang K., Logé R.E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials // Materials & Design. 2016. № 111. P. 548–574.
32. Zhu J., Liu S., Yuan X., Qing Liu Q. Comparing the Through-Thickness Gradient of the Deformed and Recrystallized Microstructure in Tantalum with Unidirectional and Clock Rolling // Materials. 2019. № 12. P. 169.
33. Захаров А.М. Диаграмма состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 350 с.
34. Корчагин М.А., Гаврилов А.И., Зарко В.Е., Кушкин А.Б., Иордан Ю.В., Трушляков В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях карбида бора с титаном // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 6. С. 58–66.
35. Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Замараев Л.М. Влияние состава атмосферы на механизм разрушения боридного покрытия на штамповой стали при термоциклировании // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 651–658.

CHANGES IN THE STRUCTURE OF THE Fe–Ni–Ti–C–B COMPOSITE DURING HOT PLASTIC DEFORMATION

N. B. Pugacheva^{1, 2, *}, T. M. Bykova^{1, 2}, and D. I. Kryuchkov¹

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620049 Russia*

²*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: nata5-4@yandex.ru*

The change in the structure and hardness of the Fe–Ni–Ti–C–B system composite, obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), after hot plastic deformation under uniaxial compression conditions has been studied. The matrix of the composite is a solid solution of Ni and Ti in a γ -Fe crystal lattice, strengthening phases are TiC, TiB₂, Fe₂B, Ni₃Ti and NiTi. It is shown that during uniaxial compression upon heating, recrystallization processes occur in the metal matrix of the composite, which facilitate further deformation. It is found that, after compression at a temperature of 910°C and a pressure of 300 MPa, the true deformation of the composite is 0.37. In this case, in the central part of the sample in the region of compressive stresses, the ratio of deformed and recrystallized grains is approximately the same. On the lateral surface of the samples in the zone of action of tensile stresses, microcracks with a depth of less than 0.2 mm appear in zones of the eutectic $\gamma + \text{Fe}_2\text{B}$ structure.

Keywords: composites, self-propagating high-temperature synthesis, solid solutions, carbides, borides, eutectic, hardness, deformation