

Том 125, Номер 11

ISSN 0015-3230

Ноябрь 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 11, 2024

Структура, фазовые превращения и диффузия

Метастабильные нановыделения в сплавах. Феноменология и атомистическое моделирование

И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев 1335

Влияние лазерной обработки наносекундной длительности на структуру и твердость сплава Zr–1%Nb

А. Н. Петрова, И. Г. Бродова, Д. Ю. Распоиенко, А. И. Валиуллин, А. О. Курышев, С. В. Афанасьев, А. Н. Балахнин, О. Б. Наймарк 1343

Влияние обработки трением с перемешиванием на структуру и свойства низколегированного сплава Cu–Cr–Zr

А. И. Бодякова, Э. И. Чистюхина, М. С. Ткачев, С. С. Малофеев, Р. О. Кайбышев 1353

Водород в ОЦК-сплавах железа: *ab initio* моделирование

А. А. Мирзоев, А. В. Верховых, Д. А. Мирзаев 1363

Дислокационные механизмы релаксации напряжений несоответствия в кристаллических наногетероструктурах

М. Ю. Гуткин, А. Л. Колесникова, С. А. Красницкий, К. Н. Микаелян, Д. С. Михеев, Д. А. Петров, А. Е. Романов, А. М. Смирнов, А. П. Чернаков 1373

Исследование растворимости карбонитридов в трубных низколегированных малоуглеродистых сталях с Mo и Nb при нагреве под прокатку на основе термодинамических расчетов

И. И. Горбачев, В. В. Попов, Д. М. Хабибулин, Н. В. Урцев 1381

Атомистическое моделирование особенностей формирования микроструктуры бинарных систем

Р. М. Кичигин, П. В. Чирков, А. В. Караваев, В. В. Дремов 1386

Микроструктурное состояние и характеристики деформации и разрушения, диссипации и накопления энергии при деформировании ультрамелкозернистых сплавов на основе титана, ниобия и магния для медицинских приложений

Ю. П. Шаркеев, Е. В. Легостаева, А. Ю. Ерошенко, Н. А. Лугинин, А. И. Толмачев, П. В. Уваркин 1396

Тензочувствительность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов

И. В. Евдокимов, Е. В. Стерхов, С. А. Упоров, Р. Е. Рыльцев 1405

Атомистическое моделирование диффузии примесей по границе зерна $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе

А. И. Кочаев, П. Е. Львов 1416

Влияние термомеханических условий синтеза на фазовый состав
и магнитную структуру неравновесных сплавов Au–Co

*Т. П. Толмачев, И. А. Морозов, Д. А. Шишкин,
С. А. Петрова, Е. А. Толмачева, В. П. Пилюгин*

1425

Прочность и пластичность

Влияние размера зерна на индуцированную водородом потерю
пластичности многокомпонентного сплава CoCrFeMnNi

Е. Г. Астафурова, А. С. Нифонтов

1430

Влияние концентрации ванадия на структуру и свойства сплавов
Ti–V после кручения под высоким давлением

*Г. С. Давдян, А. С. Горнакова, Б. Б. Страумал,
В. И. Орлов, Н. С. Афоникова, А. И. Тюрин,
А. В. Дружинин, А. Кильмаметов, С. Соммадосси*

1438

Теплофизические свойства высокопрочной низколегированной трубной стали

Н. В. Урцев, С. И. Платов, А. В. Шмаков, М. А. Рыжков, М. Л. Лобанов

1452

Многомасштабная модель ползучести в сталях с учетом микроструктуры

К. Ю. Хромов, В. А. Рябов, А. В. Козлов, В. Л. Панченко

1459

Contents

Vol. 125, No. 11, 2024

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Metastable nanoprecipitates in alloys. Phenomenology and atomistic simulation

I. K. Razumov and Yu. N. Gornostyrev 1335

Effect of nanosecond laser treatment on the structure and hardness of the Zr–1%Nb alloy

A. N. Petrova, I. G. Brodova, D. Yu. Rasposienko, A. I. Valiullin, A. O. Kuryshv, S. V. Afanasyev, A. N. Balakhnin, and O. B. Naimark 1343

Effect of friction-stir processing on the structure and properties of the low-doped Cu–Cr–Zr alloy

A. I. Bodyakova, E. I. Chistyukhina, M. S. Tkachev, S. S. Malopfeev, and R. O. Kaibyshev 1353

Hydrogen in iron BCC-alloys: *ab initio* simulation

A. A. Mirzoev, A. V. Verkhovyykh, and D. A. Mirzaev 1363

Dislocation mechanisms of misfit stress relaxation in crystalline nanoheterostructures

M. Yu. Gutkin, A. L. Kolesnikova, S. A. Krasnitckii, K. N. Mikaelyan, D. S. Mikheev, D. A. Petrov, A. E. Romanov, A. M. Smirnov, and A. P. Chernakov 1373

Solubility study of carbonitrides in low-alloy pipe steels with Mo and Nb at heating for rolling based on thermodynamic calculations

I. I. Gorbachev, V. V. Popov, D. M. Khabibulin, and N. V. Urtsev 1381

Atomistic simulation of specificities of microstructure formation in binary systems

R. M. Kichigin, P. V. Chirkov, A. V. Karavaev, and V. V. Dremov 1386

The microstructural state and characteristics of the deformation and fracture, energy dissipation and accumulation in deformed ultrafine-grained alloys based on titanium, niobium, and magnesium for medical applications

Yu. P. Sharkeev, E. V. Legostaeva, A. Yu. Eroshenko, N. A. Luginin, A. I. Tolmachev, and P. V. Uvarkin 1396

Strain gauge of refractory high-entropy alloys

I. V. Evdokimov, E. V. Sterkhov, S. A. Uporov, and R. E. Ryltsev 1405

Atomistic modeling of impurity diffusion in the grain boundary of $\Sigma 3(112)$ in BCC iron

A. I. Kochaev and P. E. Lvov 1416

Influence of thermomechanical synthesis conditions on phase composition and magnetic structure of nonequilibrium Au–Co alloys

T. P. Tolmachev, I. A. Morozov, D. A. Shishkin, S. A. Petrova, E. A. Tolmacheva, and V. P. Pilyugin 1425

Strength and Plasticity

Effect of grain size on the hydrogen-induced ductility loss
of a multicomponent CoCrFeMnNi alloy

E. G. Astafurova and A. S. Nifontov

1430

Effect of vanadium concentration on the structure and properties
of Ti–V alloys subjected to high-pressure torsion

*G. S. Davdian, A. S. Gornakova, B. B. Straumal,
V. I. Orlov, N. S. Afonikova, A. I. Tyurin,
A. V. Druzhinin, A. Kilmametov, and S. Sommadossi*

1438

Thermophysical properties of high-strength low-alloyed Pipe Steel

N. V. Urtsev, S. I. Platon, A. V. Shmakov, M. A. Ryzhkov, and M. L. Lobanov

1452

A multiscale model of creep in steels with account for the microstructure

K. Yu. Khromov, V. A. Ryabov, A. V. Kozlov, and V. L. Panchenko

1459

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.017.118

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ НАНОВЫДЕЛЕНИЯ В СПЛАВАХ. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. И. К. Разумов^{а, *}, Ю. Н. Горностырев^а

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

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

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 03.07.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде в сплавах, представляют существенный интерес и имеют важное прикладное значение, обеспечивая высокие прочностные свойства. В последнее время особое внимание привлекает механизм стабилизации дисперсных состояний за счет формирования оболочки, обогащенной легирующими элементами. Здесь мы представляем краткий обзор теоретических представлений об условиях формирования и стабилизации дисперсных состояний в сплавах и недавних результатов первопринципного атомистического моделирования сплавов Al–Cu–X, Fe–Cu–X, Al–Sc–Zr, в которых формируются выделения со структурой “ядро–оболочка”. Обсуждаются условия кинетической и термодинамической стабилизации выделений по отношению к процессам коалесценции в процессе отжига.

Ключевые слова: дисперсные состояния в сплавах, спинодальный распад, сегрегации, выделения, первопринципные расчеты, молекулярная динамика, Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323024110012, **EDN:**INIZHQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей создания новых материалов является формирование в них определенной структуры, обеспечивающей необходимые свойства. Особый интерес вызывают объемные наноматериалы, содержащие структурные элементы с характерным размером порядка 100 нм, в которых удается реализовать необычные физические и механические свойства [1]. Хотя в последние десятилетия достигнут существенный прогресс в понимании природы высоких свойств наноматериалов [2], специфические физические механизмы, ответственные за образование и стабильность микроструктуры, остаются предметом дискуссии [3–7].

Наноразмерные микроструктуры могут формироваться при закалке в результате стабилизации незавершенной стадии фазовых превращений. В этом случае, как результат спинодального распада [8] может возникать регулярная твидовая структура с выраженным ближним порядком. Известными примерами такого рода структурных состояний являются полосчатые магнитные домены [9], антифазная доменная структура в тетрагональных упорядоченных сплавах [10],

пластинчатая мартенситная [11, 12] или перлитная структура [13] в сталях. В этом случае существенную роль в стабилизации структурных состояний играют дальнodelствующие (упругие, магнитные) взаимодействия [6].

Имеется другой, активно исследуемый класс материалов, структура которых характеризуется наличием стабильных или метастабильных наноразмерных выделений в матрице сплава [7]. Примерами такого рода гетерогенного состояния являются предвыделения (зоны) Гинье–Престона (или K-состояния [14]) в алюминиевых сплавах [15, 16], образование атермической омега-фазы в Ti и Zr-сплавах [17], а также в системе Cu–Zn [18], образование выделений Cu в Fe [19], Pb в Al [20], фазы Al₃Sc в Al [21].

Традиционные теории фазовых превращений сталкиваются с принципиальными трудностями в попытке объяснить стабильность формирующихся в этих случаях структурных состояний (см. обсуждение в [5]). В рамках подходов, учитывающих объемную и поверхностную энергию выделений, зародыши новой фазы либо растворяются (если их размер меньше критического), либо неограниченно растут [8, 14, 22].

Для объяснения формирования устойчивых дисперсных состояний были предложены различные обобщения классических представлений, учитывающие сброс упругой энергии сплава за счет потери когерентности на границе выделений [5, 14, 23], сегрегацию примесей на межфазных границах [23, 24, 25], дискретность решетки в сопряжении выделения с матрицей [26].

В последние годы особое внимание уделяется исследованию образования и стабильности дисперсных композитных выделений со структурой “ядро–оболочка”. Примерами таких систем являются сплавы Al–Cu–(Mg, Zr) [27, 28], Fe–Cu–Ni–Al [29, 30], Al–(Sc, Zr) [31, 32, 33]. В настоящей работе мы даем краткий обзор недавних результатов, полученных при теоретическом исследовании этих сплавов. Изложению предшествует обсуждение общих условий формирования метастабильных дисперсных выделений.

2. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫДЕЛЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ “ЯДРО–ОБОЛОЧКА”

Существуют два основных сценария реализации распада в сплавах: по классическому механизму зарождения и роста выделений новой фазы, либо в результате спиноподального распада. Поскольку появление зародышей новой фазы требует термической активации, новая фаза образуется гетерогенно, на границах зерен и других дефектах решетки. Поэтому для форми-

рования дисперсного гетерогенного состояния предпочтителен механизм спиноподального распада, когда зародыши новой фазы образуются в объеме зерна спонтанно или с энергией активации $\Delta E \sim kT$ [34].

На промежуточной стадии спиноподального распада формируется высокодисперсное состояние, которое может быть “заморожено” путем быстрого охлаждения. Известными примерами реализации такого механизма являются бинарные сплавы Fe–Cr и Fe–Cu [35]. Отметим, что в сплаве Fe–Cu спиноподальный распад стартует в α -Fe с формирования нановыделений α -Cu, ОЦК-решетка которых перестраивается в ГЦК при достижении критического размера [36].

Картина спиноподального распада в трехкомпонентном сплаве является в общем случае довольно сложной, поскольку определяется выпуклостью функции свободной энергии по спектру возможных направлений на диаграмме состояний. В общем виде спиноподальный распад трехкомпонентного сплава рассматривался в работах [37, 38]. На рис. 1 схематически представлен частный случай диаграммы состояния тройного сплава, когда имеется стимул распада по всем компонентам (то есть энергия взаимодействия атомов сорта α и β , $v_{\alpha\beta} < 0$). Если фигуративная точка сплава оказывается в области перекрытия спиноподальных областей (темные участки на диаграмме), можно ожидать реализации спиноподальной неустойчивости по различным парам компонент. В этом случае возможна ситуация, когда выделения одного компонента стимулируют зарождение или препятствуют росту выделений другого компонента, приводя к повышению дисперсности сплава [7].

Общей особенностью различных сценариев спиноподального распада является то, что в процессе выдержки происходит огрубление микроструктуры, обусловленное коалесценцией выделений. Однако даже при повышенных температурах этот процесс может быть заторможен или полностью остановлен потерей когерентности решетки, сегрегациями на межфазных границах или выделениями новых фаз в процессе распада.

Теория зернограницных сегрегаций предсказывает аномальную кинетику роста зерен и появление равновесного размера зерна в случае, если энергия сегрегации выше (по модулю) некоторого критического значения [39]. Этот эффект был подтвержден экспериментально и результатами численного моделирования [24, 25]. Представления [39] могут быть перенесены и на случай сегрегаций на межфазных границах. В работе [40] Монте-Карло моделированием распада

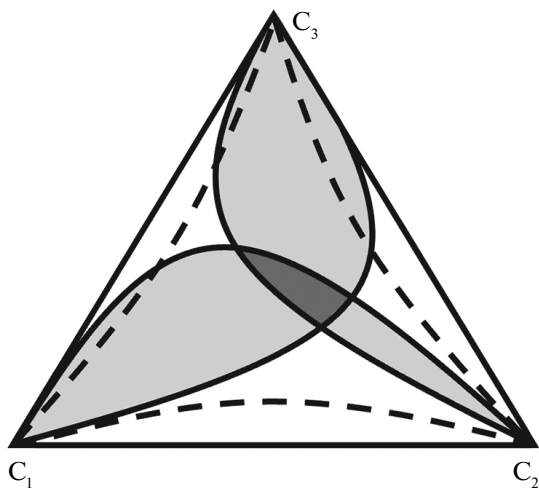


Рис. 1. Области спиноподальной неустойчивости по двум компонентам на диаграмме состояний тройного сплава (схематичный вид). Штриховые линии соответствуют температуре T_1 , когда области спиноподального распада не перекрываются. Сплошные линии соответствуют более низкой температуре $T_2 < T_1$, при которой реализуется перекрытие спиноподальных областей.

сплава была продемонстрирована возможность формирования равновесных дисперсных состояний за счет сегрегации примеси на межфазной границе, причем средний размер выделений мог уменьшаться в процессе эволюции.

3. ЗАМЕДЛЕНИЕ РОСТА ВЫДЕЛЕНИЙ НА СТАДИИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ

В работе [41] были детально рассмотрены условия кинетической стабилизации выделений в процессе спинодального распада в тройном сплаве. На рис. 2 представлена ситуация, когда распад приводит к формированию структуры “ядро–оболочка” (время приведено в безразмерных единицах $\tau = tD_A^{(M)}/L^2$, где t — время, $D_A^{(M)}$ — коэффициент диффузии атомов сорта А в матрице, L — размер области моделирования). В этом случае атомы сортов А и В оба имеют термодинамический стимул к распаду, как в матрице, так и по отношению друг к другу (все энергии $v_{\alpha\beta} < 0$). При этом компонент В имеет достаточную подвижность в объеме выделений А, но малоподвижен в матрице. Ниже критической температуры, когда реализуется перекрытие спинодальных областей (рис. 1), распад стартует по компоненту А, а компонент В вытесняется из выделений в матрицу.

“Запирающая” оболочка вокруг выделений компонента А (рис. 2) представляет собой фазу промежуточного состава А–В и формируется в предположении о концентрационной зависимости энергии смещения v_{BM} [41]. В отсутствие этой зависимости вокруг первичного выделения А образуются вторичные выделения компонента В (“прерывистая оболочка”), которые, при соответствующем соотношении коэффициентов диффузии, также могут стабилизировать дисперсное состояние.

На рис. 3 приведено изменение со временем максимального размера выделения компонента А в случае формирования сплошной оболочки при различных соотношениях коэффициентов диффузии ($D_A^{(M, shell)}$, $D_B^{(M, A)}$ — собственные коэффициенты диффузии компонента А в матрице и оболочке, компонента В в матрице и выделениях компонента А соответственно, которые в работе [41] были приняты равными соответствующим коэффициентам изотопной диффузии). Можно видеть, что распад развивается наиболее быстро, если диффузия компонента В полностью заморожена (кривая 1). Перераспределение компонента В приводит к формированию оболочки, затормаживая распад по компоненту А (ср. кривые 1 и 2). При этом наиболее эффективная стабилизация выделений реализуется, если подвижность компонента А понижается в области сформирован-

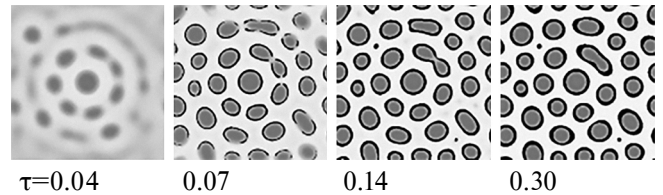


Рис. 2. Кинетика спинодального распада по компоненту А и формирование “запирающей” оболочки, обогащенной малоподвижным компонентом В [41].

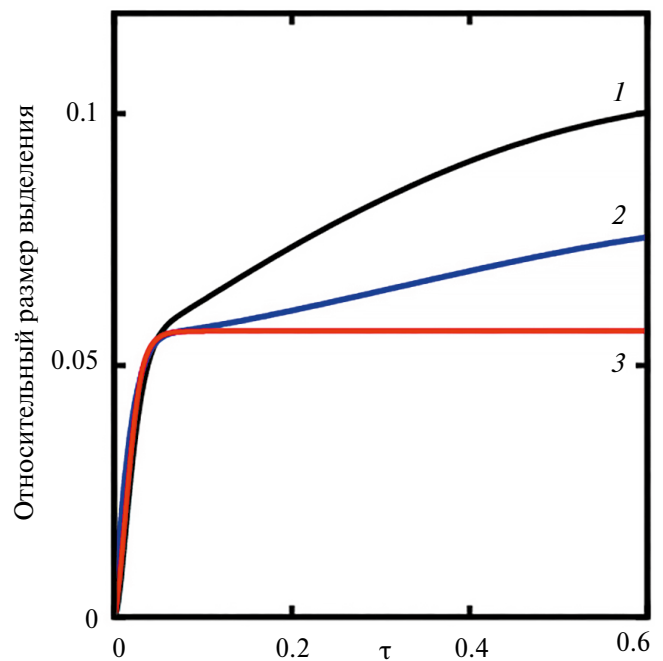


Рис. 3. Эволюция максимального размера выделений компонента А (по отношению к размеру расчетной области L) [41]: (1) при $D_B^{(M, A)} = 0$ (оболочка не формируется); (2) $D_B^{(M)} < D_A^{(M)}$, $D_A^{(shell)} = D_A^{(M)} = D_B^{(M)}$; (3) $D_B^{(M)} < D_A^{(M)}$, $D_A^{(shell)} < D_A^{(M)}$, $D_B^{(A)} < D_A^{(M)}$.

ной оболочки (кривая 3), т. е. выделения А фактически оказываются изолированы от матрицы.

Следует отметить, что в рассматриваемом случае формирование оболочки является энергетически выгодным, в то время как стабильность формирующейся структуры имеет, скорее, кинетические причины. Другой сценарий кинетической стабилизации возможен, когда вокруг выделений формируется неравновесная оболочка, обогащенная компонентом В, но без образования фазы. Такой случай реализуется, по-видимому, в сплаве Al–Zr–Sc [31] и будет рассмотрен ниже.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

4.1. Стабильность зон Гинье–Престона и выделений θ' -фазы в сплавах Al–Cu–X

Высокая прочность алюминиевых сплавов достигается благодаря наноразмерным выделениям

ям, которые формируются во время отжига при умеренных температурах. Современные методы первопринципного моделирования позволили понять процессы, протекающие на ранних стадиях распада [42, 43] и определяющие формирование предвыделений в сплавах Al–Cu–X (зоны Гинье-Престона, GPZ [15]). Формирование GPZ в виде пластин, параллельных {100} матрицы, обусловлено минимизацией упругих напряжений [5, 14], что на языке теории сплавов может быть последовательно учтено вкладом многочастичных взаимодействий [42]. Отжиг сплавов Al–Cu при температурах выше комнатной приводит к росту GPZs и их перестройке по схеме: GPZ I (один слой атомов Cu) $\rightarrow$ θ'' (GPZ II) $\rightarrow$ θ' -фаза $\rightarrow$ θ' -фаза [5]. В результате происходит огрубление выделений и ухудшение прочностных свойств.

Недавно были предложены Al–Cu-сплавы, содержащие Mn или Zr, добавки которых позволили стабилизировать тонкую структуру θ' -выделений до довольно высоких температур [27, 44]. Электронная микроскопия высокого разрешения выявила сегрегации Mn и Zr на границе θ' -выделения с матрицей [44]. Объяснение этому явлению на основе результатов *ab initio* расчетов было предложено в [27].

Последовательный *ab initio* расчет взаимодействия легирующих элементов с когерентной границей θ' -выделений в сплаве на основе Al–Cu проведен в [28]. Установлено, что полузаполненная атомами Cu граница θ' -выделения является энергетически предпочтительной, и именно такая граница формируется согласно предложенному в [45] механизму перестройки θ'' (GPZ II) $\rightarrow$ θ' -фаза. Показано, что особенности химической связи определяют взаимодействия легирующих элементов с когерентной границей θ' -фазы. Величина рассчитанных энергий взаимодействия для элементов с замкнутой (Cu, Zn) или незаполненной (Mg, Si) *d*-электронной оболочкой мала (< -0.1 эВ) по сравнению с переходными *d*-металлами (Mn, Zr), для которых она составляет примерно -0.3 эВ.

Таким образом, результаты *ab initio* моделирования [27, 28] демонстрируют, что легирование Mn или Zr будет приводить к образованию сегрегаций на границе θ' -фазы. Однако вопрос о том, достаточно ли этих сегрегаций чтобы предотвратить рост θ' -выделений остается открытым и требует дополнительного исследования.

4.2. Кинетика распада и стабильность выделений в сплаве Fe–Cu–(Ni, Al)

Медь является единственным из легирующих элементов в стали, демонстрирующим склонность к кластеризации [35, 46]. Благодаря образованию наноразмерных выделений ОЦК–Cu

в матрице α -Fe в системе Fe–Cu достигаются высокие прочностные свойства при сохранении пластичности [19, 47, 48].

Кинетика распада пересыщенных твердых растворов Fe–Cu–Ni–Al детально исследовалась экспериментально. В низкоуглеродистых сталях, легированных Cu, Ni, Al и Mn, после старения при 500–550° в течение 1–2 ч удается получить очень высокую прочность ~ 1600 МПа [49]. В работах [50, 51] исследована микроструктура сплавов Fe–Cu–Ni–Al–Mn с различным суммарным содержанием легирующих элементов. Показано, что высокие прочностные свойства сплава с низким содержанием легирующих элементов обусловлены формированием частиц Cu, поверхность которых обогащена атомами Ni и Al (co-precipitation режим [3]). При повышении содержания Ni, Al кинетика распада меняется, и в результате старения формируются частицы выделений на основе Cu и интерметаллического соединения B2 NiAl.

Распад и образование выделений в ОЦК-сплавах Fe–Cu–Ni и Fe–Cu–Mn исследован в [30] методом статистического Монте-Карло-моделирования с первопринципными эффективными межатомными взаимодействиями. Показано, что Ni содействует образованию выделений Cu и сегрегирует на межфазную поверхность Cu/Fe, в то время как Mn не оказывает существенного влияния на распад.

В работах [52, 53], с использованием комплексного MD+MC-подхода, включающего Монте-Карло и молекулярно-динамическое моделирование, исследована кинетика формирования выделений в многокомпонентном низколегированном сплаве Fe–1.5 ат.%Cu–2.0 ат.%Ni–1.5 ат.%Al. Установлено, что в процессе отжига на поверхности наночастиц Cu происходит образование слоя, обогащенного атомами Al и Ni (рис. 4).

Как показано в [52], распад сплава начинается с формирования кластеров Cu. Хотя атомы Al и Ni имеют более высокий коэффициент диффузии в матрице ОЦК-Fe, образования кластеров, обогащенных атомами Ni и Al, не происходит; появления зародышей частиц NiAl следует ожидать в сплавах с существенно более высоким содержанием Ni [54]. Для сплавов Fe–Cu–Ni–Al с близким содержанием Cu, Ni и Al решающим фактором является энергия взаимодействия между атомами Cu, которая существенно превосходит энергии других типов взаимодействия и определяет высокую движущую силу образования выделений.

Формирование оболочки из атомов Ni и Al предотвращает рост частиц Cu. В результате, в сплаве Fe–Cu–Ni–Al образуются наночастицы Cu значительно меньшего размера, чем в бинар-

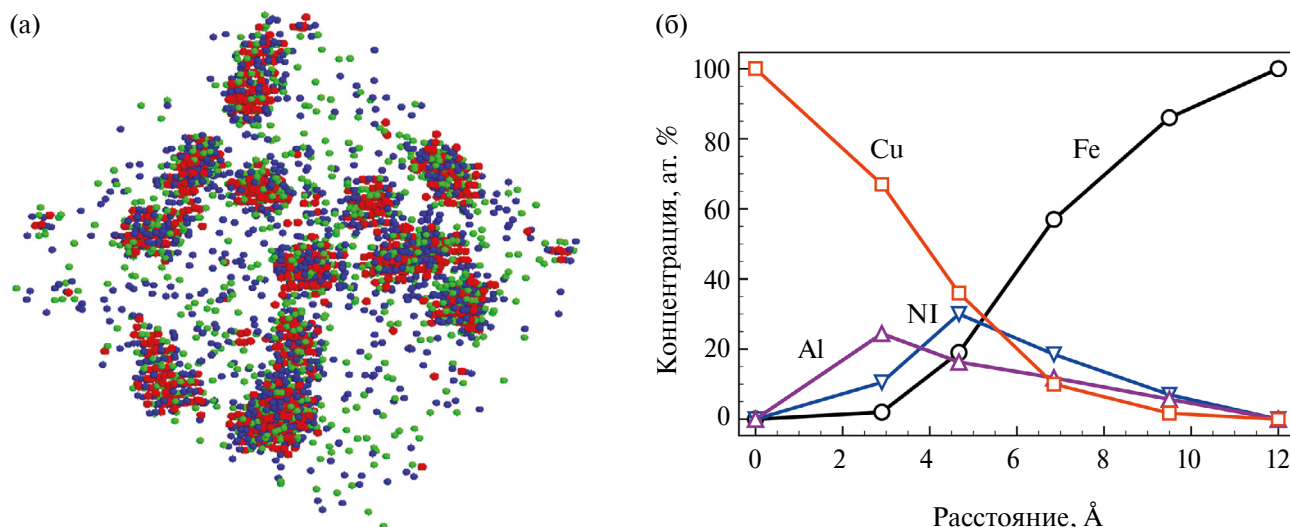


Рис. 4. Выделения, образовавшиеся в ОЦК-Fe после $1.5 \cdot 10^5$ MD+MC шагов при $T = 775$ К (а). Красный цвет соответствует Cu, синий — Ni, зеленый — Al. Распределение атомов по радиусу выделения (б).

ном сплаве. Таким образом, легирование сплава Fe—Cu даже небольшим количеством Ni и Al замедляет рост частиц меди, благодаря формированию оболочки и реализации механизма, подобного обсуждавшему в разд. 2.

4.3. Неравновесные структуры “ядро—оболочка” в сплаве Al—Sc—Zr

Легирование Sc — другой известный способ повышения прочностных свойств сплавов Al. Формирование наноразмерных когерентных выделений Al_3Sc со сверхструктурой $L1_2$ значительно повышает прочность сплавов Al при температурах до 300°C [21, 55, 56]; при дальнейшем увеличении температуры происходит быстрое огрубление выделений и потеря прочностных свойств. Микролегирование Zr приводит к образованию наночастиц $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$, в результате чего сплав сохраняет высокие прочностные свойства до $\sim 500^\circ\text{C}$. Согласно существующим представлениям, повышение стабильности выделений обусловлено образованием особой структуры выделений из преимущественно Sc содержащего ядра и обогащенной Zr-оболочки [32, 57, 58].

Образование выделений при отжиге в пересыщенном твердом растворе Al—Sc—Zr было исследовано методом кинетического Монте-Карло моделирования с использованием *ab initio* рассчитанных межатомных потенциалов [31]. Результаты моделирования выявили явную тенденцию к образованию обогащенной Zr-оболочки, однако не позволили сделать вывод относительно механизма стабилизации выделений, особенно — на стадии коалесценции. Кроме того, как

было установлено экспериментально [32], структура $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ выделений является довольно сложной и характеризуется значительной неоднородностью в распределении как Zr, так и Sc, что не воспроизводит модель [31].

Более последовательный подход, использующий статистическую теорию сплавов с первопринципной параметризацией межатомных взаимодействий, был использован в [33] для моделирования как образования выделений, так и их растворения. Показано, что структура типа “ядро—оболочка” формируется в определенном интервале параметров и очень чувствительна к деталям механизма диффузии в сплаве.

Механизм диффузии в упорядоченной $L1_2$ -частице является сложным, и акт диффузии, приводящий к обмену первыми соседями, энергетически затруднен, поскольку приводит к разупорядочению. Поэтому в [33] рассматривался обмен атомами как в положении первых, так и вторых соседей. Как видно из результатов, приведенных на рис. 5а, при увеличенных частотах обмена по вторым соседям G_2 формируется обычная структура “ядро—оболочка”. В то же время уменьшение частоты G_2 радикально изменяет картину (рис. 5б), так что наблюдается расслоение внутри частицы, как по скандию, так и по цирконии. Именно подобная структура выделений наблюдалась экспериментально [32].

Проведенное в [33] моделирование показало, что наличие обогащенной Zr-оболочки замедляет растворение мелких выделений, предотвращая огрубление структуры. В результате, формирование структуры частиц типа “ядро—оболочка”

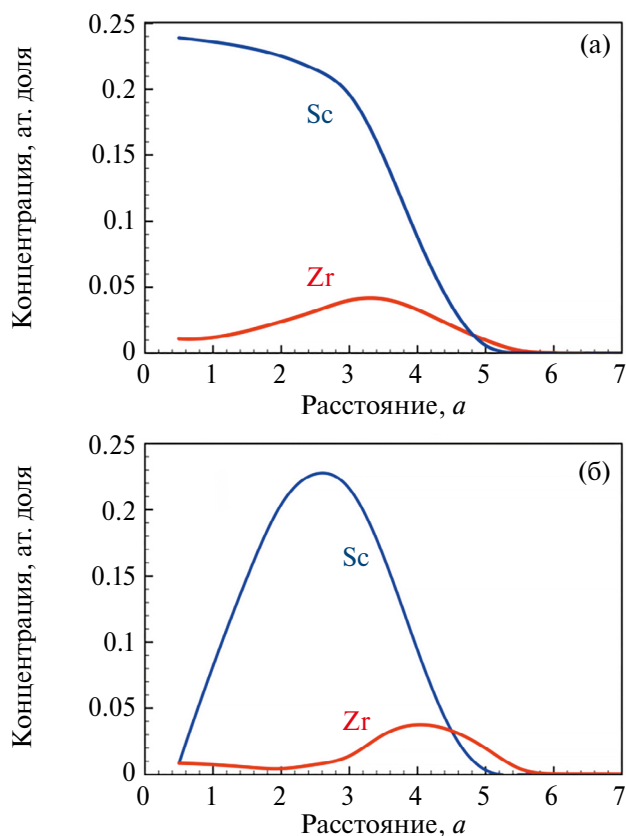


Рис. 5. Усредненная локальная концентрация Sc и Zr, формирующаяся при отжиге при $T = 800$ К в зависимости от расстояния до центра выделения (a — параметр решетки) [33]. На фрагментах (а) и (б) все параметры одинаковы за исключением Γ_2 — частоты обмена атомов по вторым соседям, которая в 10 раз больше на фрагменте (а), по сравнению с (б).

существенно модифицирует эволюцию ансамбля выделений в процессе отжига, повышая их термическую стабильность.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метастабильные дисперсные состояния реализуются во многих сплавах, обеспечивая высокие прочностные свойства при сохранении достаточной пластичности. Среди процессов, приводящих к формированию таких состояний, особое место занимает образование частиц выделений со структурой “ядро—оболочка”. Для этого требуется выполнение определенных условий (разд. 2), обеспечивающих энергетическую выгодность формирования дисперсного состояния. При этом стабильность сформированной структуры обычно определяется кинетическими факторами (раздел 3): наличие оболочки (в виде прослойки фазы промежуточного состава) предотвращает огрубление структуры на стадии коалесценции. Результаты атомисти-

ческого моделирования свидетельствуют о реализации именно такого механизма в сплавах Fe—Cu—(Ni, Al) и Al—Sc—Zr. В то же время, в системе Al—Cu—X повышение стабильности θ' - фазы достигается благодаря изменению поверхностной энергии вследствие образования сегрегаций.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” АААА-А18-118020190116-6).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 1–29.
2. *Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Bulk nanostructured materials: Fundamentals and application. New Jersey: Wiley & Sons, 2014. 450 p.
3. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Chung Y.W., Liu C.T.* Co-precipitation of nanoscale particles in steels with ultra-high strength for a new era // *Mater. Today.* 2017. V. 20. № 3. P. 142–154.
4. *Jiang Q., Yang C.C.* Size Effect on the Phase Stability of Nanostructures // *Curr. Nanosci.* 2008. V. 4. № 2. P. 179–200.
5. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Misfit stabilized embedded nanoparticles in metallic alloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 27249–27257.
6. *Chakrabarty S., Nussinov Z.* Modulation and correlation lengths in systems with competing interactions // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 144402 (8 pp.).
7. *Deschamps A., Hutchinson C.R.* Precipitation kinetics in metallic alloys: Experiments and modeling // *Acta Mater.* 2021. V. 220. P. 117338 (23 pp.).
8. *Bray A.J.* Theory of Phase Ordering Kinetics // *Adv. Phys.* 1994. V. 43. № 3. P. 357–459.
9. *Brucas R., Hafermann H., Katsnelson M.I., Soroaka I.L., Eriksson O., Hjorvarsson B.* Magnetization and domain structure of bcc $\text{Fe}_{81}\text{Ni}_{19}/\text{Co}$ (001) superlattices // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 064411 (8 pp.).
10. *Lyubina J., Rellinghaus B., Guitfleisch O. and Albrecht M.* Structure and magnetic properties of L1_0 — ordered Fe—Pt alloys and nanoparticles / In: *Handbook of Magnetic Materials.* V. 19. Ed. by K.H.J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, 2011. V. 19. P. 291–395.
11. *Levitas V.I. and Preston D.L.* Thermomechanical lattice instability and phase field theory of martensitic phase transformations, twinning and dislocations at large strains // *Phys. Lett. A.* 2005. V. 343. P. 32–39.
12. *Levin V.A., Levitas V.I., Zingerman K.M., Freiman E.I.* Phase-field simulation of stress-induced martensitic phase transformations at large strains // *Intern. J. Solids Structures.* 2013. V. 50. P. 2914–2928.
13. *Leslie W.C., Hornbogen E.* Physical metallurgy of steel // In: *Physical Metallurgy.* Ed. by R.W. Cahn and

- P. Haasen. Elsevier, Amsterdam, 1996. V. II. P. 1555–1620.
14. *Khachaturyan A.G.* Theory of Structural Transformations in Solids. New York: Wiley, 1983. 574 p.
 15. *Guinier A.* Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys // *Nature*. 1938. V. 142. P. 569–570.
 16. *Preston G.D.* The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys // *Proc. Royal Soc. A*. 1938. V. 167. P. 526–538.
 17. *Collings E.W.* The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. ASM, Metals Park, Ohio, 1984. 261 p.
 18. *Kubo H. and Farjami S.* Nucleation of athermal omega phase in Cu–Zn system // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 438–440. P. 181–185.
 19. *Fine M.E., Liu J.Z., and Asta M.D.* An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 463. P. 271–274.
 20. *Rösner H., Koch C.T., Wilde G.* Strain mapping along Al–Pb interfaces // *Acta Mater*. 2010. V. 58. P. 162–172.
 21. *Røyset J., Ryum N.* Scandium in aluminium alloys // *Int. Mater. Rev*. 2005. V. 50. P. 19–44.
 22. *Запорожец Т.В., Подолян О.Н., Гусак А.М.* Кинетика роста нанооболочек промежуточной фазы с учетом конечных скоростей реакций на межфазных границах // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 3. С. 285–294.
 23. *Nastar M., Belkacemi L.T., Meslin E., Loyer-Prost M.* Thermodynamic model for lattice point defect-mediated semi-coherent precipitation in alloys // *Commun. Mater*. 2021. V. 2. P. 32 (11 pp.).
 24. *Trelewicz J.R., Schuh C.A.* Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. № 9. P. 094112 (13 pp.).
 25. *Millett P.C., Selvam R.P., Saxena A.* Stabilizing nanocrystalline materials with dopants // *Acta Mater*. 2007. V. 55. № 7. P. 2329–2336.
 26. *Sharma P., Ganti S.* Size-Dependent Eshelby's Tensor for Embedded Nano-Inclusions in Incorporating Surface Energies // *J. Appl. Mechanics*. 2004. V. 75. P. 663–671.
 27. *Shyam A., Roy S., Shin D., Poplawsky J.D., Allard L.F., Yamamoto Y., Morris J.R., Mazumder B., Idrobo J.C., Rodriguez A., Watkins T.R., Haynes J.A.* Elevated temperature microstructural stability in cast AlCuMnZr alloys through solute segregation // *Mat. Sci. Eng. A*. 2019. V. 765. P. 138279 (8 pp.).
 28. *Petrik M.V., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Segregation of alloying elements to stabilize θ' phase interfaces in Al–Cu based alloys, *Scripta Materialia*. 2021. V. 202. P. 114006 (8 pp.).
 29. *Kolli R.P., Seidman D.N.* The temporal evolution of the decomposition of concentrated multicomponent Fe–Cu-based steel // *Acta Mater*. 2008. V. 56. P. 2073–2088.
 30. *Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A., Ruban A.V.* Effect of Ni and Mn on the formation of Cu precipitates in α -Fe // *Scripta Materialia*. 2015. V. 102. P. 11–14.
 31. *Clouet E., Lae L., Epicier T., Lefebvre W., Nastar M., Deschamps A.* Complex precipitation pathways in multicomponent alloys // *Nature Mater*. 2006. V. 5. P. 482–488.
 32. *Orthacker A., Haberehner G., Taendl J., Poletti M.C., Sonderegger B., Kothleitner G.* Diffusion-defining atomic scale spinodal decomposition within nanoprecipitates // *Nature Mater*. 2018. V. 17. P. 1101–1107.
 33. *Stroev A. Yu., Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Ab-initio based modeling of precipitation in Al–(Sc, Zr) alloy. Formation and stability of a core–shell structure // *Comp. Mater. Sci*. 2023. V. 218. P. 111912 (8 pp.).
 34. *Binder K., Fratzl P.* Spinodal decomposition / In: *Phase Transformations in Materials*. Ed. by G. Kostorz, Wiley Verlag GmbH, Weinheim, 2001. P. 411–480.
 35. *Gorbatov O.I., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Razumovskiy V.I., Korzhavyi P.A., Ruban A.V.* Role of magnetism in Cu precipitation in α -Fe // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 174113 (13 pp.).
 36. *Deschamps A., Militzer M., and Poole W.J.* Precipitation Kinetics and Strengthening of a Fe 0.8 wt% Cu Alloy // *ISIJ Int*. 2001. V. 41. P. 196–205.
 37. *Morral J.E., Cahn J.W.* Spinodal Decomposition in Ternary Systems // *Acta Met*. 1971. V. 19. P. 1037–1067.
 38. *Chen L.Q.* Computer simulation of spinodal decomposition in ternary systems // *Acta Metall. Mater*. 1994. V. 42. № 10. P. 3503–3513.
 39. *Weissmüller J.* Alloy effects in nanostructures // *Nanostruct. Mater*. 1993. V. 3. № 1–6. P. 261–272.
 40. *Разумов И.К.* Аномальные дисперсные состояния сплавов, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 4. С. 749–753.
 41. *Разумов И.К., Горностырев Ю.Н.* Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде трехкомпонентного сплава // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 12. С. 2462–2470.
 42. *Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Many-body mechanism of Guinier-Preston zones stabilization in Al–Cu alloys // *Scripta Mater*. 2017. V. 138. P. 130133 (8 pp.).
 43. *Kim K., Roy A., Gururajan M.P., Wolverson C., Voorhees P.W.* First-principles/Phase-field modeling of θ' precipitation in Al–Cu alloys // *Acta Mater*. 2017. V. 140. P. 344–354.
 44. *Shin D., Shyam A., Lee S., Yamamoto Y., Haynes J.A.* Solute segregation at the Al/ θ' –Al₂Cu interface in Al–Cu alloys // *Acta Mater*. 2017. V. 141. P. 327–340.
 45. *Petrik M.V., Gornostyrev Y.N., Korzhavyi P.A.* Point defect interactions with Guinier-Preston zones in Al–Cu based alloys: Vacancy mediated GPZ to θ' -phase transformation // *Scripta Mater*. 2019. V. 165. P. 123–127.
 46. *Gorbatov O.I., Delandar A.H., Gornostyrev Yu.N., Ruban A.V., Korzhavyi P.A.* First-principle study of in-

- teractions between substitutional solutes in bcc iron // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 475. P. 140–148.
47. Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E., Maganella S.J. Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 1997. V. 28. № 5. P. 1274–1276.
 48. Isheim D., Kolli R.P., Fine M.E., Seidman D.N. An atom-probe tomographic study of the temporal evolution of the nanostructure of Fe–Cu based high-strength low-carbon steels // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. № 1. P. 35–40.
 49. Kapoor M., Isheim D., Ghosh G., Vaynman S., Fine M.E., Chung Y.-W. Aging characteristics and mechanical properties of 1600 MPa body-centered cubic Cu and B2–NiAl precipitation-strengthened ferritic steel // *Acta Mater.* 2014. V. 73. P. 56–74.
 50. Kapoor M., Isheim D., Vaynman S., Fine M.E., Chung Y.-W. Effects of increased alloying element content on NiAl-type precipitate formation, loading rate sensitivity, and ductility of Cu- and NiAl-precipitation-strengthened ferritic steels // *Acta Mater.* 2016. V. 104. P. 166–171.
 51. Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Liu C.T. Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles // *Acta Mater.* 2015. V. 97. P. 58–67.
 52. Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А. Кинетика ранних стадий распада в разбавленном ОЦК-сплаве Fe–Cu–Ni–Al: MC+MD моделирование // *ФТТ.* 2019. Т. 61. С. 724–731.
 53. Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А. Влияние Ni и Al на кинетику распада и стабильность обогащенных Cu выделений в сплаве Fe–Cu–Ni–Al. Результаты MD+МС-моделирования // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 5. С. 535–540.
 54. Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Yu C.Y., Liu C.T. Group precipitation and age hardening of nanostructured Fe-based alloys with ultra-high strengths // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 21364 (8 pp.).
 55. Chen B.A., Pan L., Wang R.H., Liu G., Cheng P.M., Xiao L., Sun J. Effect of solution treatment on precipitation behaviors and age hardening response of Al–Cu alloys with Sc addition // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 530. P. 607–617.
 56. Кайгородова Л.И., Бродова И.Г., Сельнихина Е.И., Шамшеева О.Р. Влияние малых добавок Sc и Zr на тонкую структуру сплава системы Al–Zn–Mg–Cu после быстрой кристаллизации и высокотемпературного отжига // *ФММ.* 2000. Т. 90. № 3. С. 74–80.
 57. Voorhees P.W. Scandium overtakes zirconium // *Nature Mater.* 2006. V. 5. P. 435–436.
 58. Senkov O.N., Shagiev M.R., Senkova S.V., Miracle D.B. Precipitation of Al₃(Sc, Zr) particles in an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during conventional solution heat treatment and its effect on tensile properties // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 3723–3738.

METASTABLE NANOPRECIPITATES IN ALLOYS. PHENOMENOLOGY AND ATOMISTIC SIMULATION

I. K. Razumov^{1,*} and Yu. N. Gornostyrev¹

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

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

Metastable disperse states arising from decomposition in alloys are of considerable interest and have an important practice-related significance, providing high strength properties. Recently, the stabilization mechanism of disperse states through the formation of a shell enriched in alloying elements has attracted special attention. The paper presents a concise overview of the theoretical concepts pertaining to the formation and stabilization of disperse states in alloys, along with recent findings from first-principles atomistic simulations of Al–Cu–X, Fe–Cu–X, and Al–Sc–Zr alloys, wherein precipitates with a core–shell structure have been observed. Furthermore, the paper addresses the conditions of kinetic and thermodynamic stabilization of precipitates in relation to coalescence processes during annealing.

Keywords: dispersed states in alloys, spinodal decomposition, segregations, precipitation, first-principles calculations, molecular dynamics, Monte Carlo simulation

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.296

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СПЛАВА Zr–1%Nb

© 2024 г. А. Н. Петрова^а, И. Г. Бродова^{а, *}, Д. Ю. Распосиенко^а, А. И. Валиуллин^а,
А. О. Курьшев^а, С. В. Афанасьев^а, А. Н. Балахнин^б, О. Б. Наймарк^б

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

^бИнститут механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013 Россия

*e-mail: Ibrodova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучены микроструктура и фазовый состав поверхностного слоя образца из сплава Zr–1%Nb, модифицированного лазерными импульсами наносекундной длительности. Установлено, что в процессе лазерной обработки формируется тонкий упрочненный поверхностный слой с дисперсной микроструктурой. Доказано, что упрочнение поверхностного слоя, толщиной менее 4 мкм, обусловлено образованием микропакетов-двойников, состоящих из наноламелей мартенсита, и наноразмерной ω -Zr-фазы.

Ключевые слова: лазер, циркониевый сплав, поверхность, структура, твердость, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0015323024110026, **EDN:** INFYBM

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы являются важным конструкционным материалом в атомной энергетике, например, широко используются для оболочек ТВЭлов. Эксплуатация таких материалов осуществляется в сложных внешних условиях, включающих высокие температуры, давления и воздействия агрессивных сред [1–6]. Для прогнозирования поведения таких материалов изучаются их упругопластические и прочностные свойства, а также влияние ударно-волнового воздействия на структуру [2, 7–12]. Можно выделить экспериментальные работы по влиянию ударных волн на структуру и фазовое состояние циркония на сохраненных шарах после нагружения сферическими ударными волнами [2, 11, 12], а также на образцах, сохраненных после нагружения плоскими ударными волнами [7, 8]. Авторы показали основные морфологические особенности формирования структуры в условиях высоких деформаций и высокоскоростной пластической деформации, изменение фазового состояния и описали механизмы превращений $\alpha\beta\omega$ -фаз в зависимости от интенсивности нагрузки. В [2] подробно изложены вопросы образования полос адиабатического сдвига, наблюдаемых в условиях ударно-волнового воздействия.

Развитие лазерных технологий обработки металлов и сплавов способствовало значительному росту интереса исследователей к изучению влияния лазерного воздействия на структуру и свойства различных материалов: Ti и его сплавов [13, 14], сталей [15, 16], Ni-сплавов [17], Al и Mg-сплавов [18–20]. Основной акцент в этих работах сделан на изучение структуры и упрочнения приповерхностного слоя, возникающего после обработки материалов лазерными импульсами разной длительности. Было установлено, что образование упрочняющего слоя с высоким уровнем остаточных напряжений прежде всего обусловлено созданием ударной волны, возникающей за счет испарения металла при воздействии на его поверхность лазерного импульса большой мощности и формирования плазмы с высокими температурой и давлением. Так, в работе [21] было исследовано влияние лазерного упрочнения на морфологию поверхности и коррозионную стойкость циркониевого сплава Zr–1%Nb–1%Sn, обработанного лазерными импульсами с энергией от 50 до 150 мДж, и показано, что толщина формирующегося упрочненного слоя составляет ~50 мкм, а его твердость достигает 550 HV при максимальной мощности лазера. Более того, образование подобного мо-

дифицированного слоя регулирует кинетику процессов зарождения и роста трещин, тем самым оказывая влияние на усталостные свойства материала [22, 23].

К сожалению, в современной научной литературе такие исследования отражены недостаточно, в отличие от работ, где обсуждаются вопросы фазовых и структурных превращений в ГПУ-металлах (Zr, Ti, Hf) и их сплавах при нагреве и охлаждении в обычных условиях [24–28]. Авторы [25] исследовали влияние скорости охлаждения из β -области на фазовые превращения в сплаве Zr–2.5%Nb и показали, что существуют различия в морфологических особенностях структуры, например, понижение скорости охлаждения (вода→печь) вызывает увеличение количества β -фазы. Но при всех условиях эксперимента фазовые превращения реализуются по механизму сдвиговой перестройки решетки из ОЦК в ГПУ. В работах [6, 10] определены границы существования метастабильной ω -фазы в сплавах Ti или Zr, показаны соответствие и различие границ.

Авторы [28] изучали кристаллографические особенности структуры α -фазы в гафнии и его сплавах Hf–18%Ti и Hf–40%Ti в литом и закаленном состояниях. В частности, проведен сравнительный анализ структуры и фазового состава Hf и сплавов Hf–Ti, сделано заключение, что в литых материалах полиморфное превращение осуществляется по диффузионному механизму, что приводит к формированию структуры из кристаллов α -фазы разной морфологии. При закалке сплавов Hf–Ti реализуется мартенситный механизм $\beta \rightarrow \alpha'$ -полиморфного превращения, а в структуре литого Hf обнаружены протяженные двойники с плоскостью двойникования (102) α .

В последнее время циркониевые сплавы как биосовместимые материалы стали использоваться в медицине [29, 30], в связи с чем, применение лазерной обработки для создания рельефа на их поверхности приобретает все большую актуальность и требует расширения исследований их поведения в условиях лазерного облучения.

Настоящая работа — продолжение исследований по влиянию лазерной обработки импульсами наносекундной длительности на структуру, фазовый состав и свойства циркониевого сплава Zr–1%Nb. Ранее в [31] была описана морфология модифицированной поверхности, прове-

дена оценка ее микрорельефа, образованного в результате испарения материала и плавления тонкого поверхностного слоя. Показано, что лазерно-индуцированные ударные волны вызывают упрочнение в тонком слое, примыкающем к обработанной поверхности. Для понимания особенностей и механизмов структурообразования в сплаве Zr–1%Nb при лазерным облучении необходимо изучение тонкой структуры поверхностного слоя методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, что является целью данной работы.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала для исследования выбран циркониевый сплав Э110. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Исходные образцы после отжига в атмосфере аргона при температуре 580°C (3 ч) были изготовлены в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН [4].

Для лазерной обработки поверхности использовали плоские образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной ~1 мм, перед обработкой поверхность шлифовали на абразивной бумаге с зернистостью от P120 до P2000.

Лазерную обработку проводили под слоем воды (толщина слоя ~2 мм) на установке “МиниМаркер-2”. Принципиальная схема установки подробно описана в [31].

Использовали иттербиевый наносекундный импульсный волоконный лазер производства IPG Photonics с длиной волны излучения 1064 нм. Параметры облучения: длительность импульса 200 нс, энергия в импульсе 1 мДж, диаметр пятна сфокусированного на поверхности лазерного пучка ~30 мкм. Обработку поверхности проводили в сканирующем режиме, луч лазера перемещался по поверхности образца “линия за линией” так, чтобы зоны воздействия (пятна) соприкасались, но не накладывались друг на друга.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе “Tescan MIRA LMS” (Чехия) с системой энергодисперсного анализа (ЭДС) “AZtecLive Advanced Ultim Max” и системой анализа картин дифракции об-

Таблица 1. Химический состав сплава Э110

Концентрация элементов, мас. %					
Zr	Nb	Mo	W	Fe	Ti
96.54	1.01	≤0.32	≤0.1	≤0.29	≤0.88

патнорассеянных электронов (Electron back scattering diffraction — EBSD) “AZtecHKL Advanced Symmetry”, а также на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX.

Для структурного анализа с помощью СЭМ поверхность образцов изготавливали с использованием механического полирования на суспензии окиси хрома, финишную полировку осуществляли на суспензии коллоидного кремния. Для выявления макро- и микроструктуры делали химическую полировку в смеси азотной и плавиковой кислот в соотношении 7:3 с последующей электрополировкой в электролите на основе метилового и бутилового спиртов и хлорной кислоты. СЭМ- и ПЭМ-исследования поверхностного модифицированного лазерной обработкой слоя проводили на тонкой фольге, полученной следующим образом. Из образца вырезали заготовку размером 3 на 3 мм. Далее на абразивной бумаге утоняли заготовку со стороны не обработанной поверхности до толщины 110 мкм, дальнейшее утонение заготовки проводили на установке прецизионного ионного утонения Gatan PIPS II также с необработанной стороны, приближаясь к модифицированному слою. Образцы для ПЭМ-исследования исходного сплава готовили по похожей технологии, однако утонение проводили с двух сторон.

Рентгеноструктурные исследования проведены на лабораторном дифрактометре “Bruker Advance-D8” в медном $K\alpha$ -излучении ($K\alpha_{\text{ср}} = 0.15418$ нм) в интервале углов 18–140 градусов с шагом съемки 0.02° и временем экспозиции в каждой точке 2 с. Анализ полученных дифрактограмм проводили с помощью программ DIFFRAC.EVA 4.0 и DIFFRAC.TOPAS 5.0.

Измерения микротвердости сплава до и после лазерной обработки проводили на поперечных шлифах с помощью микротвердомера “Qness Q10A+” (Qness GmbH, Австрия) с индентором Кнупа, что позволило измерить микротвердость в тонком приповерхностном слое с шагом 4 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали, что в результате лазерного воздействия происходит модификация поверхности образца, и формируется микрорельеф, состоящий из кратеров глубиной примерно 2 мкм, возникающих в результате испарения материала и плавления поверхностного слоя [31].

При измерении микротвердости в поперечном сечении обработанного лазером образца было установлено, что вблизи поверхности расположен тонкий слой (~ 4 мкм), микротвердость

которого возрастает до 221 НК 0.01, что на 45 единиц выше твердости исходного образца [31].

Из собственных экспериментальных данных [31], а также из анализа известных работ, описанных во введении, сделано заключение, что в процессе лазерной обработки происходит резкое повышение температуры до температуры плавления сплава $Zr-1\% Nb$ $T_{\text{пл}}=2128$ К, а затем в результате быстрой закалки расплава при $T=1136$ К [32] протекает полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ (ОЦК $\rightarrow$ ГПУ) с образованием α (α')-Zr-фазы [2, 25, 27]. Кроме того, обнаруженный эффект упрочнения тонкого поверхностного слоя свидетельствует о наклепе материала лазерно-индуцированными ударными волнами, одной из причин которого может служить образование ω фазы с гексагональной структурой и соотношением $c/a=0.622$ [6, 33, 34]. Для проверки сделанных предположений о трансформации микроструктуры поверхностного слоя под действием лазера, проведен анализ тонкой структуры фольги методами СЭМ и ПЭМ.

СЭМ-изображение микроструктуры исходного сплава, гистограмма распределения зерен по размерам и спектр разориентировки границ элементов структуры, описанные ранее в работе [31], представлены на рис. 1а–в. Из этих данных следует, что средний размер зерен, разделенных большеугловыми границами с долей 95.3%, составляет 4.4 ± 2.5 мкм (рис. 1б, в).

Более детально тонкая структура исходного образца изучена с помощью ПЭМ. Как следует из рис. 2а, исходная микроструктура представлена рекристаллизованными зернами с тонкими прямолинейными границами стабильной α -фазы с ГПУ-структурой. Частицы размером 200–300 нм, расположенные в матрице по границам зерен и внутри них, соответствуют β -фазе с ОЦК-кристаллической решеткой — твердому раствору Zr, обогащенному Nb (рис. 2б).

Результаты EBSD-анализа структуры поверхностного слоя обработанного образца приведены на рис. 3. На рис. 3а показана микроструктура, состоящая из зерен, имеющих разную кристаллографическую ориентацию и раскрашенных согласно цветам на приведенном стереографическом треугольнике. Наличие широкой цветовой палитры свидетельствует об отсутствии текстуры. Средний размер зерен равен 1.7 ± 1.2 мкм, что в 2.4 раза меньше, чем размер зерен в исходной структуре (рис. 3б). Зерна разделены большеугловыми границами с разориентировкой больше 15° , их доля в структуре составляет 92.6%. Соответственно на долю малоугловых границ, которые свидетельствуют о формировании субструктуры внутри зерен, приходится 7.4%.

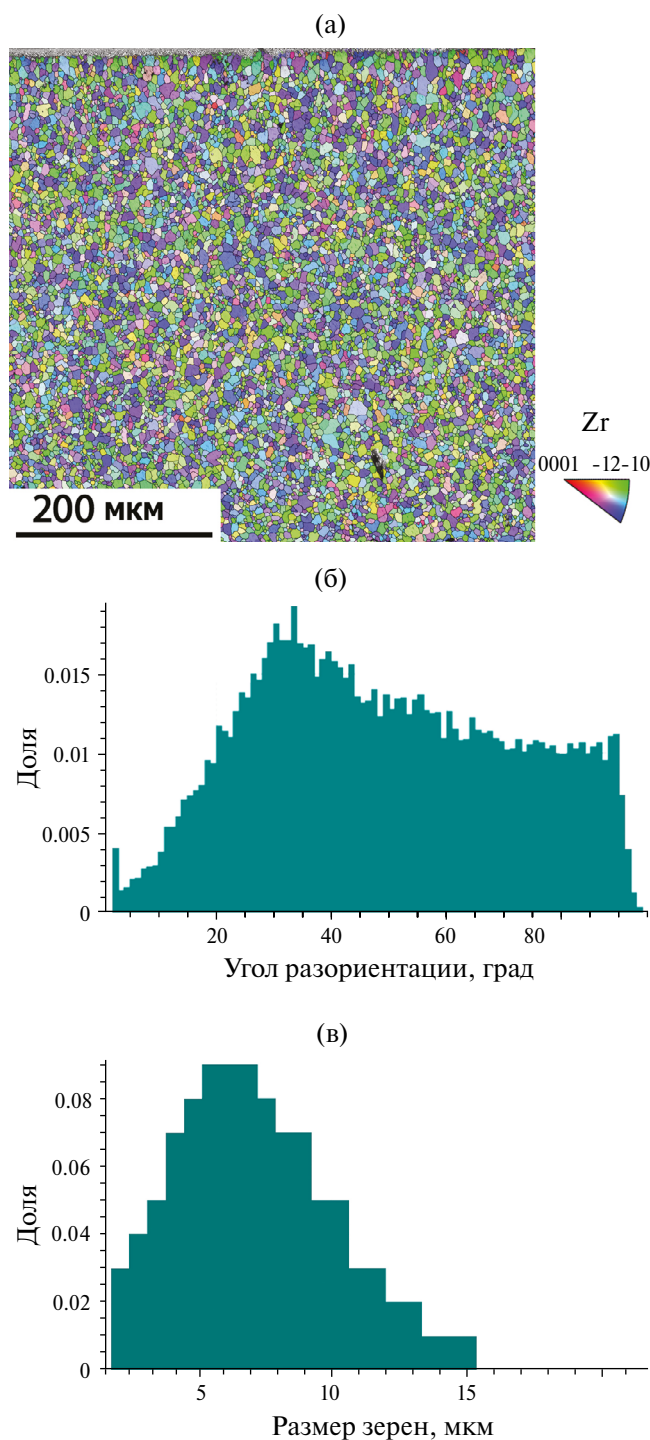


Рис. 1. Результаты EBSD-анализа структуры исходного образца: а — ориентационная карта; б — гистограмма распределения взаимных разориентаций зерен и субзерен; в — распределение зерен по размеру [31].

На гистограмме распределения углов разориентировок границ зерен выделяется пик в области углов разориентации 60° , наличие которого может служить доказательством образования двойников (рис. 3в). Для уточнения значений

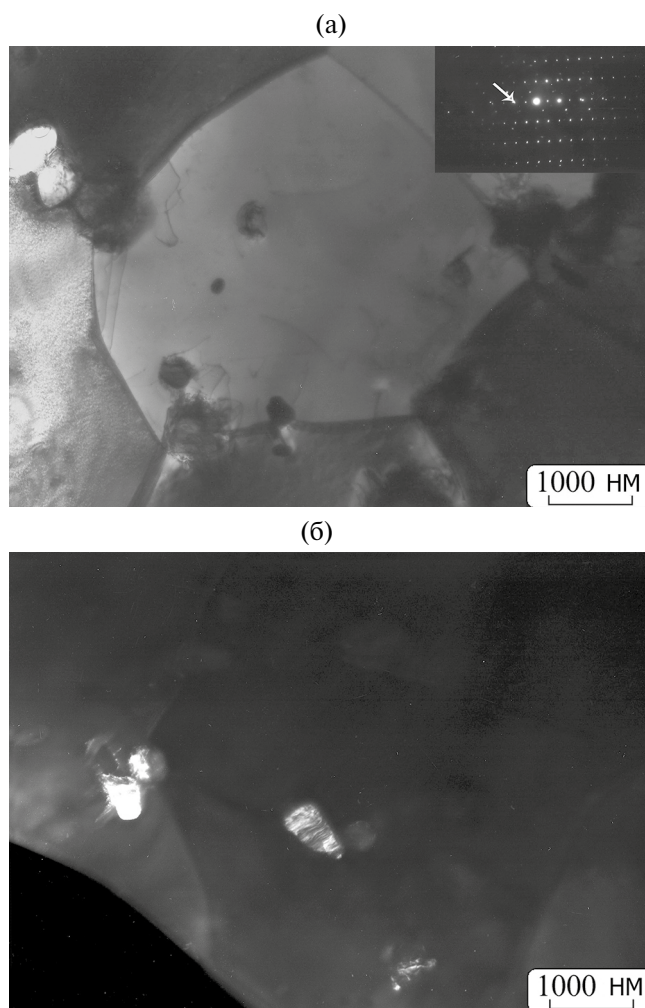


Рис. 2. Микроструктура исходного образца (ПЭМ): а — светлопольное изображение с микроэлектроннограммой; б — темнопольное изображение в рефлексе β -фазы.

углов разориентировок были сняты профили разориентировок по линиям сканирования 1, 2, 3, показанным на рис. 3а. График построен при анализе изменения ориентировки при переходе от точки к точке. Каждая линия пересекает несколько структурных фрагментов (двойников) разной протяженности и толщины, расположенных внутри зерен, имеющих различную кристаллографическую ориентацию. Анализируя профили разориентировок, установлено, что внутри каждого зерна соседние фрагменты разориентированы на углы $60 \pm 5^\circ$, а углы разориентировок межзеренных границ отличаются от этих значений (рис. 4).

Таким образом, на основании EBSD-анализа можно оценить структуру поверхностного слоя на мезоуровне следующим образом. Внутри крупных кристаллитов (зерен) расположены колонии, состоящие из пластин, по морфологии напоминающие двойники, разделенных прямыми или

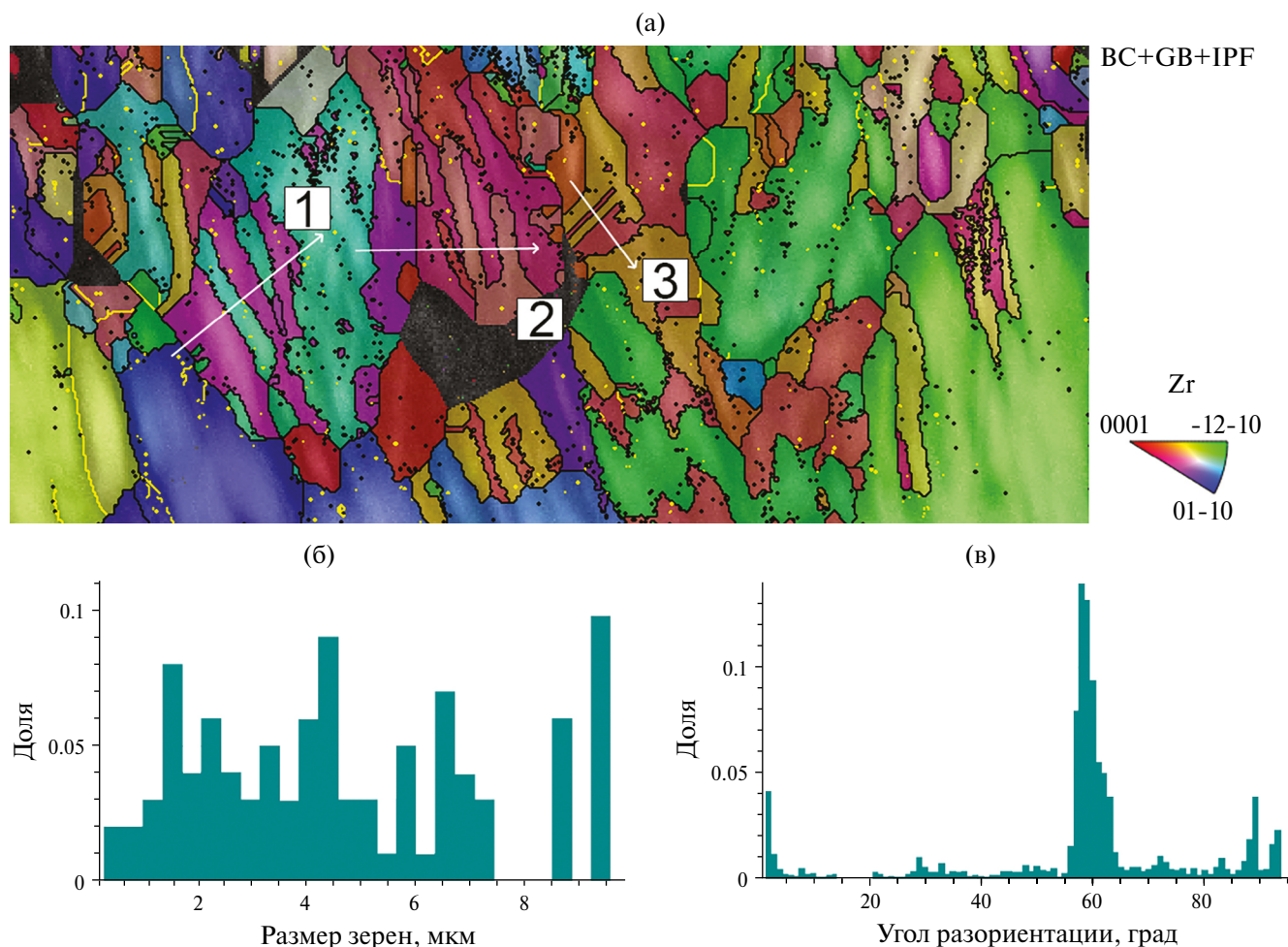


Рис. 3. Результаты EBSD-анализа структуры поверхности образца после лазерной обработки: а — ориентационная карта; б — распределение зерен по размеру; в — гистограмма распределения взаимных разориентаций зерен и субзерен.

зубчатыми большеугловыми границами $\alpha(\alpha')$ / $\alpha(\alpha')$ с углами разориентации, близкими к 60° . Согласно [24], такие пластины можно отнести к двойникам типа $\{101\}$, которые являются двойниками “сжатия” в направлении оси c . Двойники подобного типа были обнаружены в сплаве Zr–2%Nb, закаленном из двухфазной высокотемпературной области ($\alpha+\beta$) [25]. Учитывая, что при лазерном облучении реализуются высокие скорости охлаждения сплава из β -области, можно предположить, что полиморфное превращение и переход $\beta \rightarrow \alpha'$ осуществляется по механизму сдвиговой перестройки из ОЦК-решетки в ГПУ-решетку с образованием мартенсита. [2, 25].

ПЭМ-исследования подтвердили предложенную последовательность структурных превращений. На рис. 5а приведена наиболее типичная структура пластин-двойников, образующих микропакеты из отдельных ламелей α' -Zr шириной ~ 50 – 100 нм. Из анализа темнопольных изображений (рис. 5б) следует, что каждая ламель

мартенсита имеет внутреннюю, различную по контрасту субструктуру, отражающую микроискажение его кристаллической решетки.

На рис. 6а показана тонкая структура другого участка фольги, а рис. 6б, в иллюстрируют темнопольные изображения, снятые в рефлексах ТП1, ТП2, указанных на микроэлектроннограмме (рис. 6г). На темнопольном изображении, полученном в рефлексе ТП1, что соответствует отражению от плоскости (002) α' -Zr, показана граница двух микропакетов α' -Zr-мартенсита (рис. 6б). На темнопольном изображении, полученном в рефлексе ТП2 ($d_{201}=0.174$ нм ω -фазы), структурные элементы имеют другую морфологию и разрешаются в виде отдельных частиц неправильной формы, размер которых не превышает 20 нм. Большинство частиц ω -фазы формируются вдоль границ ламелей α' -мартенсита. Реализация превращения $\alpha \rightarrow \omega$ дополнительно измельчает структуру поверхностного слоя. Можно отметить, что при воздействии

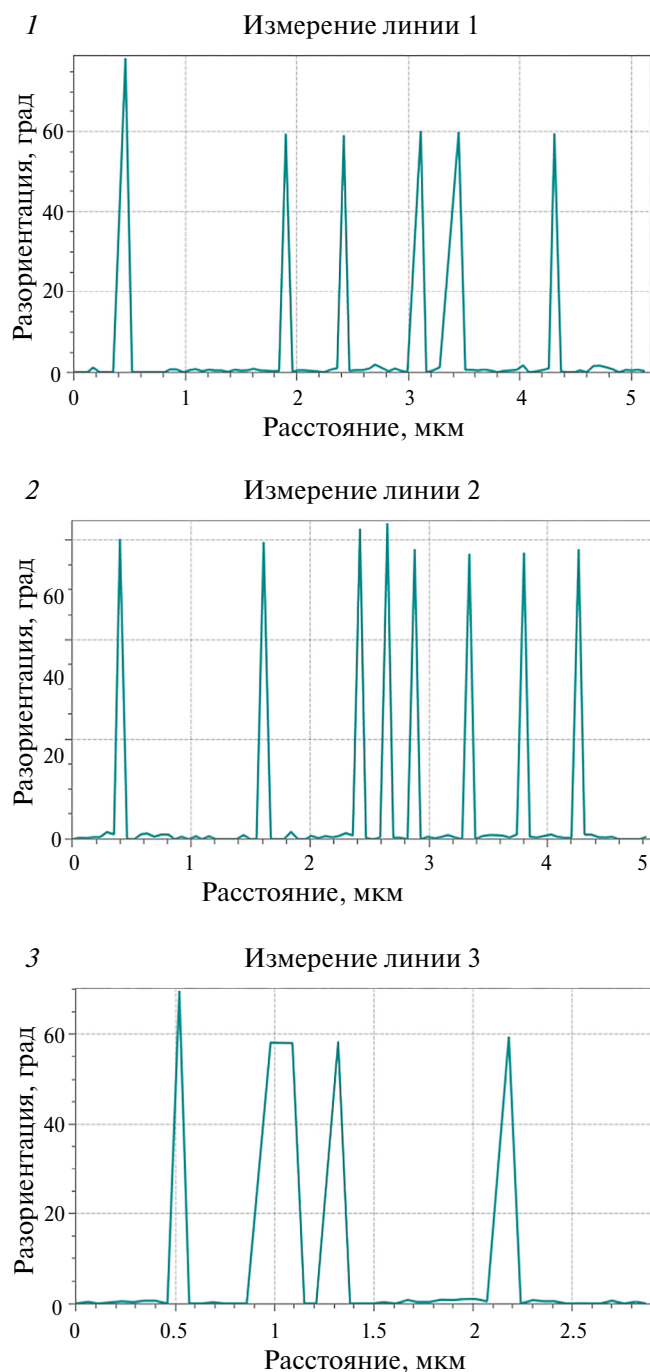


Рис. 4. Профили разориентировки структурных элементов вдоль выбранных направлений 1, 2, 3 на ориентационной карте.

сферических и плоских ударных волн субмикросекундной длительности (давление 7 и более ГПа) в цирконии ω -фаза имеет вид пластин [2, 11]. При воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности, как в нашем эксперименте, морфология этой фазы меняется.

Данные об $\alpha \rightarrow \omega$ -превращении подтверждены рентгеновским фазовым анализом, согласно ко-

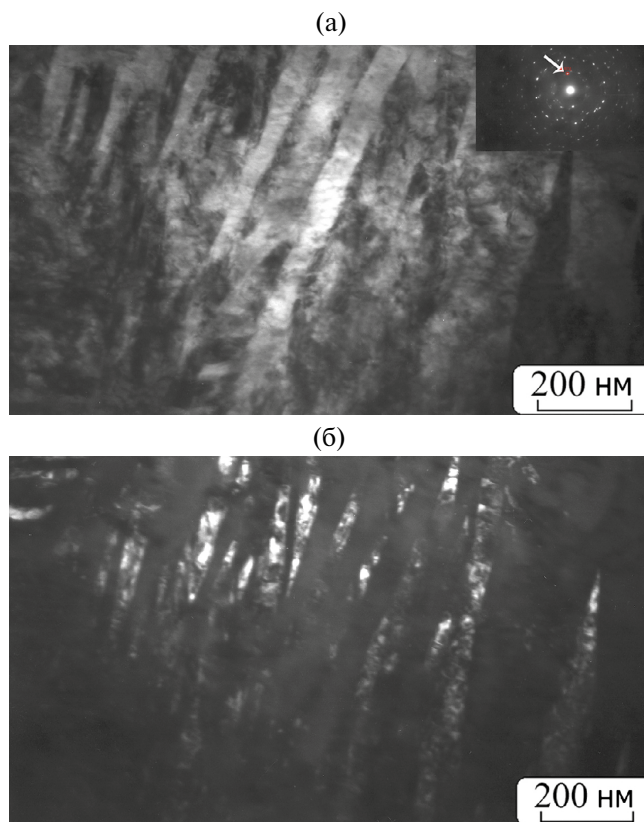


Рис. 5. Тонкая структура мартенсита в микропакете: а — светлопольное изображение с микроэлектронграммой; б — темнопольное изображение, полученное в рефлексе (100) α' (указан стрелкой на микроэлектронграмме).

торому наряду с линиями от α (α')-фазы присутствуют линии, принадлежащие ω -фазе. На рис. 7 представлены фрагменты дифрактограмм в промежутке углов $2\theta=30^\circ\text{--}40^\circ$ исходного и обработанного лазером образца, на которых указаны три линии $\alpha(\alpha')$ -Zr (α — для исходного состояния сплава без обработки и α' — для сплава после лазерной обработки). Дифракционные максимумы от плоскостей ГПУ-решетки α -мартенсита с hkl (100), (002), (101) соответствуют углам отражения $2\theta=32.0^\circ$, 34.8° и 36.6° . На дифрактограмме обработанного лазером образца при $2\theta=35.8^\circ$ является четкий максимум от ω -фазы, который получен вследствие наложения близко расположенных пиков (2–10) и (101). На дифрактограмме исходного образца он отсутствует.

Следовательно, можно указать на три механизма формирования дисперсной структуры в результате поверхностной лазерной обработки — двойникование, скольжение и $\alpha \rightarrow \omega$ -превращение.

Надо иметь в виду, что формирующаяся под воздействием двух внешних факторов — температуры и давления структура очень неоднородна. Наряду с описанной выше пластинчатой морфо-

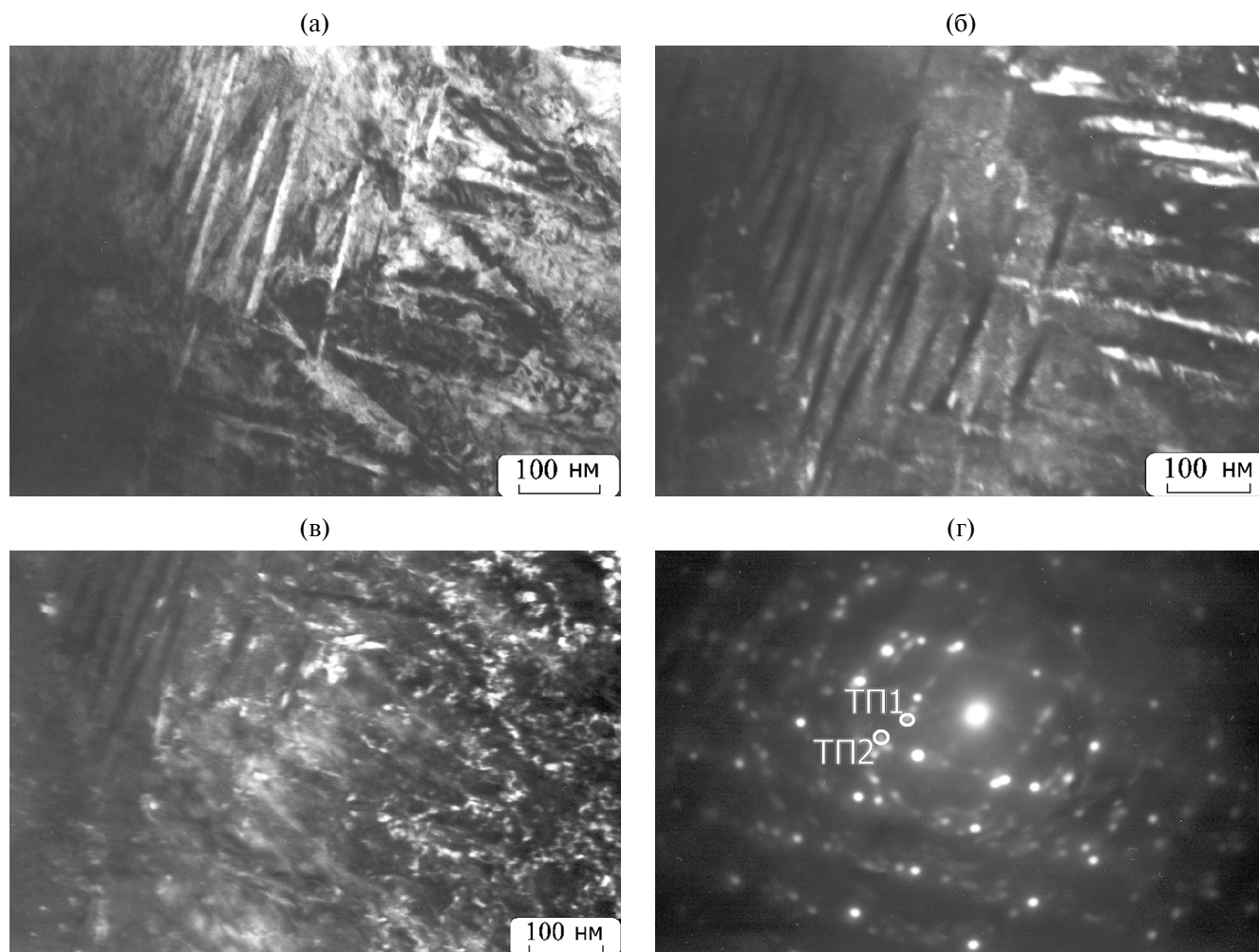


Рис. 6. Тонкая структура мартенсита в соседних микропакетах; а — светлопольное изображение; б, в — темнопольные изображения, полученные в рефлексах: б — ТП1 (002)_α; в — ТП2 (201)_ω; г — микроэлектронграмма.

логией кристаллитов наблюдаются равноосные зерна α -Zr размерами $\sim 50\text{--}70$ нм (рис. 8а, б). Формирование наноразмерных зерен подтверждается кольцевой микродифракцией (рис. 8в). Характерный неоднородный контраст внутри нанозерен свидетельствует о высоком уровне внутренних напряжений (рис. 8б). По морфологии такая структура похожа на структуру, образованную в результате фрагментации исходных зерен и динамической рекристаллизации α -Zr. Эти процессы реализуются вследствие релаксации упругих остаточных напряжений, создаваемых лазерно-индуцированной ударной волной.

Подводя итог описанию тонкой структуры поверхностного слоя обработанного лазером образца из сплава Zr–1%Nb, можно констатировать, что из-за неоднородного распределения температуры и давления на поверхности, обусловленного особенностями однократного прохождения луча лазера, наблюдается несколько

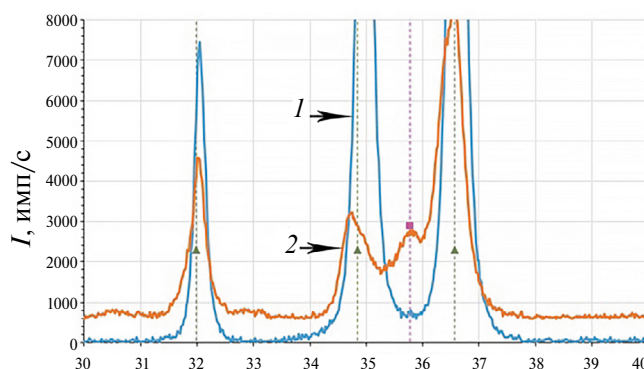


Рис. 7. Участок дифрактограммы исходного (1) и обработанного лазером (2) образцов. Штрихами показаны табличные значения углов отражения от плоскостей $\alpha(\alpha')$ — $\blacktriangle$, и ω -фаз — $\blacksquare$.

ко морфологических типов структур, образованных разными механизмами. В местах (кратерах), где происходит плавление с последующей сверх

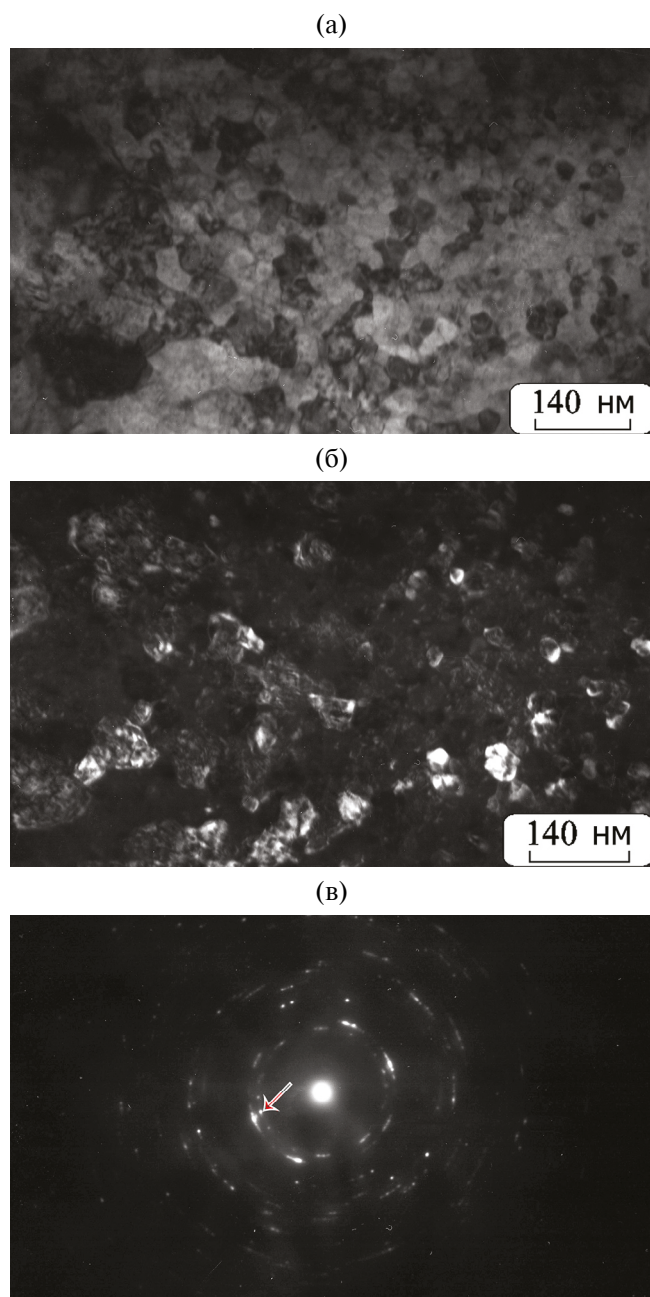


Рис. 8. Тонкая структура равноосных зерен α -Zr: а — светлопольное изображение; б — темнопольное изображение, полученное в рефлекс $(100)\alpha$ (указан стрелкой на бв); в — микроэлектроннограмма.

быстрой кристаллизацией, сдвиговым механизмом осуществляется полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$, и образуется пакетная пластинчатая структура. В некоторых пакетах реализуется две ориентировки пластин α -фазы, находящиеся в двойниковом соотношении, чередующиеся через одну. Подобная структура чистого Zr, однофазных Zr-сплавов и сплавов гафния описана в работах [25, 28].

В зонах поверхностного слоя с более низкой температурой доминирующими факторами становятся ударно-волновое воздействие и остаточные сжимающие напряжения, которые инициируют процессы фрагментации и динамической рекристаллизации с образованием равноосных нанозерен α -Zr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования тонкой структуры поверхностного слоя сплава Zr–1%Nb, модифицированного лазерной обработкой наносекундной длительности. Методами СЭМ и ПЭМ показано, что в результате лазерного воздействия происходит трансформация структуры и фазового состава сплава.

Подтверждена правильность высказанных ранее предположений, что при лазерном воздействии кратковременно достигались давления и температуры, достаточные для плавления сплава. Из-за кратковременности лазерного импульса формирование структуры происходит при сверхбыстром охлаждении материала, и, согласно диаграмме состояния Zr–Nb, в сплаве с 1%Nb реализуется по схеме $\alpha\text{Zr} \rightarrow L \rightarrow \beta\text{Zr} \rightarrow \alpha'\text{Zr}$. В частности, появление мартенсита свидетельствует, что температура поверхностного слоя достигала значений выше температуры полиморфного превращения, а затем, после прекращения ударного воздействия сдвиговым механизмом осуществлялся переход $\beta \rightarrow \alpha'$. Кроме того, под воздействием лазерно-индуцированных ударных волн в сплаве Zr–1%Nb происходит еще одно полиморфное превращение $\alpha' \rightarrow \omega$, приводящее к формированию нанозерен ω -фазы.

Все вышеперечисленные факторы внешнего воздействия на поверхностный слой приводят к формированию многоуровневой структуры: зерен среднего размера 1.7 мкм на макроуровне, пакетов пластин — двойников на мезоуровне и наноламелей мартенсита с нанозернами ω -фазы на микроуровне.

Установлено, что упрочнение поверхностного слоя в результате лазерной обработки обусловлено образованием дисперсной мартенситной структуры и наноразмерной ω -фазой.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИФМ УрО РАН (шифр “Структура” Г.р. № 122021000033-2) с использованием научного оборудования отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН и при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-79-30041 “Закономерности критичности в материалах с дефектами, разработка подходов по мониторингу и прогнозированию ресурса при широкодиапазонном силовом и энергетическом воздействии

(приложения в авиационном моторостроении)”. В рамках проекта РНФ были поставлены и сформулированы цели и задачи исследования, получены образцы сплава Э110, проведена обработка их поверхности наносекундными лазерными импульсами, проведено комплексное обсуждение всех полученных в работе результатов.

Авторы выражают благодарность Н.И. Талуц за участие в обсуждении результатов ПЭМ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
2. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 1997. 230 с.
3. Никулина А.В., Решетников Н.Г., Шебалдов П.В. Технология изготовления канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb, установленных в реакторах РБМК // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 1990. Вып. 2(36). С. 46–53.
4. Eroshenko A. Yu., Mairambekova A.M., Sharkeev Yu.P., Kovalevskaya Zh.G., Khimich M.A. Structure, phase composition and mechanical properties in bioinert zirconium-based alloy after severe plastic deformation // Letters Mater. 2017. T. 7. № 4. P. 469–472.
5. Тарараева Е.М., Муравьева Л.С., Иванов О.С. Строение и свойства сплавов для атомной энергетики. М.: Наука, 1973. 138 с.
6. Добромислов А.В. Определение границ области существования метастабильной ω -фазы в сплавах титана и циркония // ФММ. 2023. Т. 124. С. 1220–1230.
7. Павленко А.В., Добромислов А.В., Талуц Н.И., Малугина С.Н., Мокрушин С.С. Ударно-волновые свойства и деформационная структура технически чистого титана // ФММ. 2021. Т. 122. С. 851–858.
8. Кутсар А.Р., Герман В.Н., Носова Г.И. (альфа-омега) превращение в титане и цирконии в ударных волнах // ДАН СССР. 1973. Т. 213. № 1. С. 81–84.
9. Bickel G.A., Griffiths M., Douchant A., Douglas S., Woo O.T., Buyers A. Improved Zr-2.5Nb pressure tubes for reduced diametral strain in advanced CANDU reactors // American Society for Testing and Materials. Zirconium in the Nuclear Industry. 2010. V. 1529. P. 327–348.
10. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Механизм $\alpha \rightarrow \omega$ превращения в цирконии, титане и сплавах на их основе // ФММ. 1990. № 5. С. 108–115.
11. Song S.G., Gray G.T. III Microscopic and crystallographic aspects of retained omega phase in shock-loaded zirconium and its formation mechanism // Phil. Mag. A. 1995. V. 71. № 1. P. 275–290.
12. Козлов Е.А., Литвинов Б.В., Абакишин Е.А., Добромислов А.В., Талуц Н.И., Казанцева Н.В., Талуц Г.Г. Фазовые превращения и изменение структуры циркония при воздействии сферических ударных волн // ФММ. 1995. Т. 79. Вып. 6. С. 113–127.
13. Clauer A.H. Laser shock peening for fatigue resistance / In: Gregory JK, Rack HJ, Eylon D, editors. Surface performance of titanium. Warrendale (PA): TMS, 1996. P. 217–230.
14. Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В., Одинцова Г.В., Храмов Г.В. Исследование влияния обработки лазерными импульсами наносекундной длительности на микроструктуру и сопротивление усталости технически чистого титана // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 2. P. 15–19. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.02.51913.19025>
15. Song Shu, Yizhou Shen, Zonghui Cheng, Weibiao Xiong, Zhaoru He, Shuangshuang Song, Weilan Liu. Laser shock peening regulating residual stress for fatigue life extension of 30CrMnSiNi2A high-strength steel // Optics & Laser Technology. 2024. V. 169. P. 110094. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110094>
16. Banas G., Elsayed-Ali H.E., Lawrence F.V., Rigsbee J.M. Lasershock-induced mechanical and microstructural modification of welded maraging steel // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 2380–2384. <https://doi.org/10.1063/1.345534>
17. Zhou L., Li Y.H., He W.F., Wang X.D., Li Q.P. Laser Shock Processing of Ni-Base Superalloy and High Cycle Fatigue Properties // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 697–698. P. 235–238.
18. Zhang Hong, Yu Chengye. Laser shock processing of 2024-T62 aluminum alloy // Mater. Sci. Eng. A. 1998. V. 257. № 2. P. 322–327.
19. Montross C.S., Florea V., Swain M.V. Influence of coatings on sub-surface mechanical properties of laser peened 2011-T3 aluminum // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 1801–1807.
20. Kamkarrad H., Narayanswamy S., Tao X.S. Feasibility study of high-repetition rate laser shock peening of biodegradable magnesium alloys // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. V. 74. P. 1237–1245.
21. Li Zh.Y., Guo X.W., Yu Sh.J., Ning Ch.M., Jiao Y.J., Cai Zh.B. Influence of laser shock peening on surface characteristics and corrosion behavior of zirconium alloy // Mater. Characteriz. 2023. V. 206. P. 113387.
22. Ruschau J.J., John R., Thompson S.R., Nicholas T. Fatigue crack nucleation and growth rate behaviour of laser shock peened titanium // Int. J. Fatigue. 1999. V. 21. P. S199–S209. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(99\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(99)00072-9)
23. Hatamleh O. A comprehensive investigation on the effects of laser and shot peening on fatigue crack growth in friction stir welded AA 2195 joints // Int. J. Fatigue. 2009. V. 31. P. 974–988.
24. Черняева Т.П., Грицина В.М. Характеристики ГПУ-металлов, определяющие их поведение при механическом, термическом и радиационном

- воздействии // Вопр. атомной науки и техники. 2008. № 2. С. 15–27.
25. Lobanov M.L., Yarkov V. Yu., Pastukhov V.I. The Effect of Cooling Rate on Crystallographic Features of Phase Transformations in Zr-2.5Nb // Materials. 2023. V. 16. P. 1–14.
 26. Хлебникова Ю.В., Сазонова В.А., Родионов Д.П., Вильданова Н.Ф., Егорова Л.Ю., Калетина Ю.В., Солодова И.Л., Умова В.М. Формирование макро- и микроструктуры при превращении в монокристаллах циркония // ФММ. 2009. Т. 108. № 3. С. 267–275.
 27. Добромислов А.В. Влияние d-металлов на температуру полиморфного и (моно) эвтектоидного превращения в бинарных сплавах титана, циркония и гафния // ФММ. 2020. Т. 121. С. 516–172.
 28. Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П., Егорова Л.Ю., Суаридзе Т.Р. Кристаллографические особенности структуры α -фазы гафния и сплавов гафний–титан // Журнал технич. физики. 2019. Т. 89. № 1. С. 86–98.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.01.46968.86–18>
 29. Tang J., Yang H., Qian B., Zheng Y. TWIP-assisted Zr alloys for medical applications: Design strategy, mechanical properties and first biocompatibility assessment // J. Mater. Techn. 2023. V. 184. P. 32–42.
 30. Mehjabeen A., Song T., Xu W., Tang H.P., Qian M. Zirconium Alloys for Orthopaedic and Dental Applications // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 63–69.
 31. Petrova A.N., Brodova I.G., Astafiev V.V., Rasposienko D.Y., Kuryshv A.O., Balakhnin A.N., Uvarov S.V., Naimark O.B. Surface modification of the Zr–Nb alloy by nanosecond pulse laser processing // Phys. Met. Metal. 2024. V. 125. P. 625–633.
 32. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 2001. 570 с.
 33. Jamieson J.C. Crystal structure of titanium, zirconium, and hafnium at high pressure // Science. 1963. V. 140. № 3562. P. 72–73.
 34. Hatt B.A., Roberts J.A. The w-phase in zirconium base alloys // Acta Met. 1960. V. 8. № 8. P. 575–584.

THE EFFECT OF NANOSECOND LASER TREATMENT ON THE STRUCTURE AND HARDNESS OF THE Zr–1%Nb ALLOY

**A. N. Petrova¹, I. G. Brodova^{1,*}, D. Yu. Rasposienko¹, A. I. Valiullin¹, A. O. Kuryshv¹,
S. V. Afanasyev¹, A. N. Balakhnin², and O. B. Naimark²**

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

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

*e-mail: Ibrodova@mail.ru

Scanning and transmission electron microscopies are used to study the microstructure and phase composition of the surface layer of Zr–1% Nb alloy, which was subjected to treatment by nanosecond laser pulses. During laser treatment, a thin strengthened surface layer with the fine microstructure is found to form. The strengthening of the surface layer no less than 4 μm thick is proved to be due to the formed twin micropackets consisting of martensite nanolamellas and nano-sized ω -Zr phase.

Keywords: laser, zirconium alloy, surface, structure, hardness, phase composition

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 669.35

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННОГО СПЛАВА Cu–Cr–Zr

© 2024 г. А. И. Бодякова^{а, *}, Э. И. Чистюхина^а, М. С. Ткачев^а,
С. С. Малофеев^а, Р. О. Кайбышев^а

^аФГАОУ ВО НИУ “БелГУ”, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: bodyakova-ai@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г

После доработки 06.08.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Изучено влияние обработки трением с перемешиванием и последующего старения на микроструктуру и физико-механические свойства термоупрочняемого сплава Cu–0.3% Cr–0.5% Zr. Пластическая деформация в процессе обработки трением с перемешиванием приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен 0.5 мкм, распаду пересыщенного твердого раствора и выделению дисперсных частиц в зоне перемешивания. Показано, что старение сопровождается довыделением дисперсных частиц и развитием возврата в зоне обработки. Измельчение зеренной структуры и выделение частиц приводит к росту прочностных свойств и электрической проводимости в зоне перемешивания. Старение сопровождается дополнительным повышением проводимости без значительного снижения прочностных характеристик. Обсуждается влияние эволюции структуры в ходе обработки трением с перемешиванием и старения на свойства сплава Cu–Cr–Zr.

Ключевые слова: Cu–Cr–Zr-сплав, обработка трением с перемешиванием, микроструктура, механические свойства, электрическая проводимость

DOI: 10.31857/S0015323024110035, **EDN:** INFKOY

ВВЕДЕНИЕ

Низколегированные термоупрочняемые сплавы системы Cu–Cr–Zr вызывают большой научный интерес во всем мире благодаря сочетанию высокой электрической проводимости, термостойкости до 400–500°C и прочности [1]. В сплавах данной системы за счет обработки на пересыщенный твердый раствор с последующим старением удастся выделить мелкие дисперсные частицы Cr размером 2–5 нм, которые обеспечивают повышение прочности на 100–150 МПа и высокую электрическую и тепловую проводимость сплавов [2–8]. Дополнительное упрочнение достигается за счет формирования ультрамелкозернистой структуры с высокой плотностью дислокаций методами интенсивной пластической деформации, которая обеспечивает увеличение предела текучести до 600–700 МПа при снижении проводимости на 3–6 МСм/м [9–10].

Один из перспективных методов интенсивной пластической деформации — обработка трением с перемешиванием (ОТП) [11–13]. ОТП — это развитие идеи сварки трением с перемешиванием, которая заключается в соединении материалов в твердофазном пластическом состоянии благодаря вращающемуся сварочному инструменту и один из перспективных способов создания высокопрочных неразъемных соединений термоупрочняемых медных сплавов системы Cu–Cr–Zr [14–17]. В процессе ОТП вращающийся вокруг собственной оси инструмент, обычно состоящий из заплечиков большего диаметра и выступающего из них пина меньшего диаметра, внедряется в заготовку так, что поверхность заплечиков полностью прилегает к поверхности обрабатываемого материала. При этом происходит интенсивное тепловыделение за счет трения между заплечиками и обрабатываемым материалом. Разогретый материал становится пластичным и механически

перемешивается пином. Важно отметить, что материал во время процесса находится в твердофазном состоянии. Дальнейшее поступательное движение вращающегося инструмента позволяет обрабатывать некоторый объем изделий. Распределение температуры в обрабатываемом материале неоднородно, характеризуется сильным градиентом и зависит от диаметра заплечиков, а также параметров процесса, таких как скорость вращения инструмента и скорость подачи. Первая определяет максимальную температуру обработки, а скорость подачи — скорость разогрева и охлаждения материала. В случае Cu–Cr–Zr-сплавов пиковые температуры деформации, реализуемые в процессе ОТП в зоне перемешивания по режимам, обеспечивающим формирование сплошных бездефектных заготовок, составляют широкий интервал 400–700 °С [12, 16–18]. При этом типичные температуры старения данных сплавов соответствуют 400–500 °С [19–20]. Поэтому варьирование параметров обработки может приводить к изменению фазового состава за счет выделения или растворения дисперсных частиц вторых фаз. В процессе ОТП в зоне обработки реализуются огромные истинные деформации, которые могут достигать 5–15 [12]. Благодаря большим пластическим деформациям в зоне обработки происходит измельчение зерен, что положительно влияет на механические свойства [21–23]. Известно, что прочностные свойства материала в зоне перемешивания зависят от температурных условий деформации, которые определяют структуру, фазовый состав и морфологию частиц. Так, в условиях, когда температура в ядре

деформации достигает 600–700 °С, в результате обработки формируются относительно крупные частицы хрома размером около 50 нм, что приводит к падению твердости со 120 HV в исходном состоянии до 90 HV в зоне обработки [14, 15]. Отметим, что ОТП сплавов Cu–Cr–Zr может приводить к повышению твердости на 50% [24], а также повышению прочностных свойств до 700 МПа при электрической проводимости 43 МСм/м [18] в случае деформации при температурах 400–450 °С. ОТП способствует увеличению износостойкости и снижению скорости износа [24].

В работе [25] показано, что наиболее эффективной для повышения прочности и электрической проводимости последовательностью операций деформационно-термической обработки является следующая: обработка на пересыщенный твердый раствор → интенсивная пластическая деформация → старение. Интенсивную пластическую деформацию следует осуществлять при температурах ниже типичных температур старения 400–500 °С, чтобы препятствовать преждевременному распаду пересыщенного твердого раствора и огрублению дисперсных частиц. Однако этот подход недостаточно полно освещен в литературе, насколько это известно авторам. Поэтому целью работы является определение влияния ОТП и последующего старения на эволюцию микроструктуры термоупрочняемого Cu–Cr–Zr-сплава после обработки на пересыщенный твердый раствор и установление взаимосвязи микроструктурных изменений с физико-механическими свойствами.

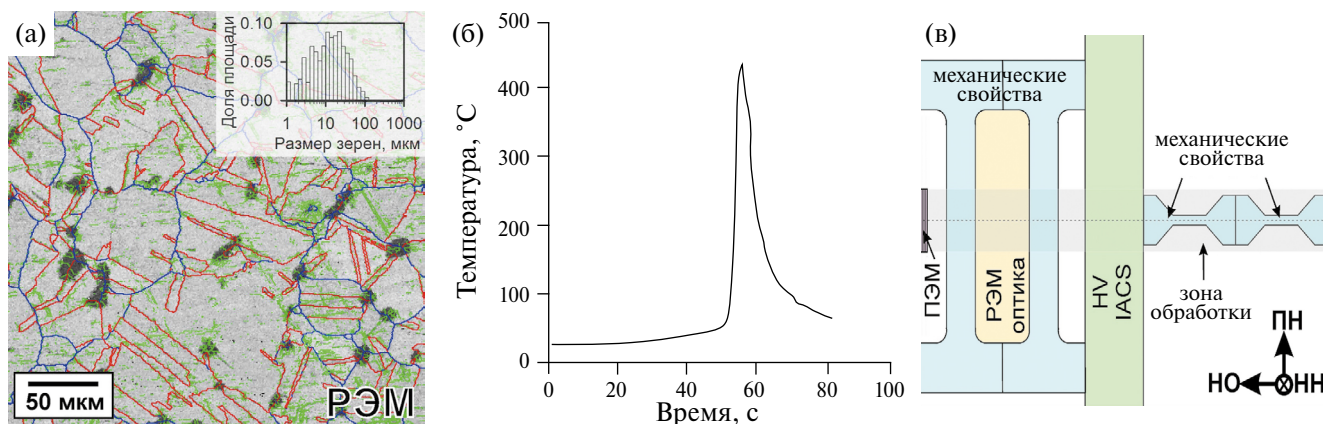


Рис. 1. (а) — исходная структура Cu–Cr–Zr-сплава после обработки на пересыщенный твердый раствор; (б) — термический цикл процесса ОТП; (в) — схема вырезки образцов для исследований. Малоугловые границы от 2° до 15° обозначены зелеными линиями, большеугловые границы более 15° — синими линиями, и двойниковые границы Σ3 — красными линиями (on line). Система координат: НО — направление обработки; ПН — поперечное направление; НН — направление нормали к плоскости обрабатываемых заготовок.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

В качестве материала исследования был выбран медный сплав Cu–0.3%Cr–0.5%Zr (вес.%). Пластины из сплава размером 70 мм×90 мм×3 мм были обработаны на пересыщенный твердый раствор (далее закалка) с выдержкой при температуре 920°C в течение 1 ч и охлаждением в воде. Твердость и электропроводность образцов после закалки составляла 70 HV и 20 МСм/м соответственно, размер зерен достигал 20–30 мкм (рис. 1а), плотность дислокаций $\sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$. ОТП проводили на установке AccuStir 1004 фирмы General Tool Company с использованием инструмента из карбида вольфрама, диаметр плоских плечиков которого составлял 12 мм, а диаметр сферического пина — 5 мм. Угол наклона инструмента к поверхности пластины — 2.5°, среднее осевое усилие в процессе сварки — 13 кН. Скорость вращения достигала 800 мин⁻¹, скорость подачи — 375 мм/мин. Скорость вращения и скорость подачи были подобраны таким образом, чтобы в процессе ОТП в зоне перемешивания обеспечить температуру близкую к температуре старения Cu–Cr–Zr-сплава при максимально высокой скорости охлаждения. В ходе ОТП проводили измерения температуры процесса на границе зоны перемешивания и зоны термического влияния с помощью термопар К-типа. Как видно из рис. 1б, максимальная температура деформации в процессе ОТП составляет около 440°C, что соответствует температуре старения Cu–Cr–Zr-сплава. После ОТП осуществляли старение при температуре 450°C в течение 1 ч с охлаждением в воде.

Образцы для исследований были вырезаны в соответствии с рис. 1в. Микроструктуру исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600, оснащенного приставкой для анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов. Строили карты распределения малоугловых (МУГ, границы от 2° до 15° зеленые линии), большеугловых (БУГ, границы более 15°, синие линии), и двойниковых границ Σ3 (красные линии) с помощью программного обеспечения TSL OIM™. Средний размер зерен определяли методом случайных секущих, плотность дислокаций — с помощью функции Kernel average misorientation с использованием программного обеспечения TSL OIM™ [26]. Тонкую структуру в зоне перемешивания оценивали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100. Объемную долю частиц $f_{\text{част}}$ оценивали по картинам ПЭМ, используя следующее соотношение [27]:

$$f_{\text{част}} = \frac{2N_s}{3\pi r^2}, \quad (1)$$

где N_s — число частиц на единицу площади, а r — средний радиус частиц, определенный по ПЭМ-фотографиям.

Образцы для РЭМ и ПЭМ вырезали таким образом, чтобы исследуемая поверхность была перпендикулярна направлению сварки. Образцы для РЭМ шлифовали с помощью шкурочек разной зернистости и подвергали электролитической полировке с использованием раствора, содержащего 25% HNO₃ и 75% CH₃OH, при напряжении 10 В и комнатной температуре. Образцы для ПЭМ вырезали из центральной части зоны перемешивания, утоняли до 150 мкм и полировали в том же электролите при температуре –20°C и напряжении 10 В на установке TenuPol-5 фирмы Struers.

Твердость образцов измеряли методом Викерса под нагрузкой 100 г с временем выдержки 10 с в центральной части поперечного сечения зоны обработки через каждые 0.3 мм на микротвердомере Wolpert 402 MVD. Электрическую проводимость определяли вихретоковым методом с помощью установки Константа К-6 с шагом 1 мм. Механические свойства определяли на испытательной машине Instron 5882 при комнатной температуре со скоростью деформирования 2 мм/мин. Рабочая часть образцов на растяжение, вырезанных поперек направления обработки, содержала все зоны обработки, а также зону основного материала, и составляла 25 мм. Рабочая часть продольных образцов, вырезанных в направлении ОТП, содержала только зону перемешивания, а ее длина составляла 6 мм. Длина l_0 и площадь поперечного сечения F_0 рабочей части образцов связаны следующим соотношением: $l_0 = 5.65 \times F_0^{0.5}$. Деформационное поведение изучали с использованием методики цифровой корреляции изображений в процессе растяжения с помощью программного обеспечения VIC-3D™. На образцы наносили контрастный узор, который позволял фиксировать распределение деформации по рабочей части образца с помощью высокоскоростной камеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Микроструктура Cu–Cr–Zr-сплава после ОТП и старения

Микроструктура, сформированная в сплаве Cu–Cr–Zr в результате обработки трением с перемешиванием, представлена на рис. 2. Можно выделить несколько характерных зон, отли-

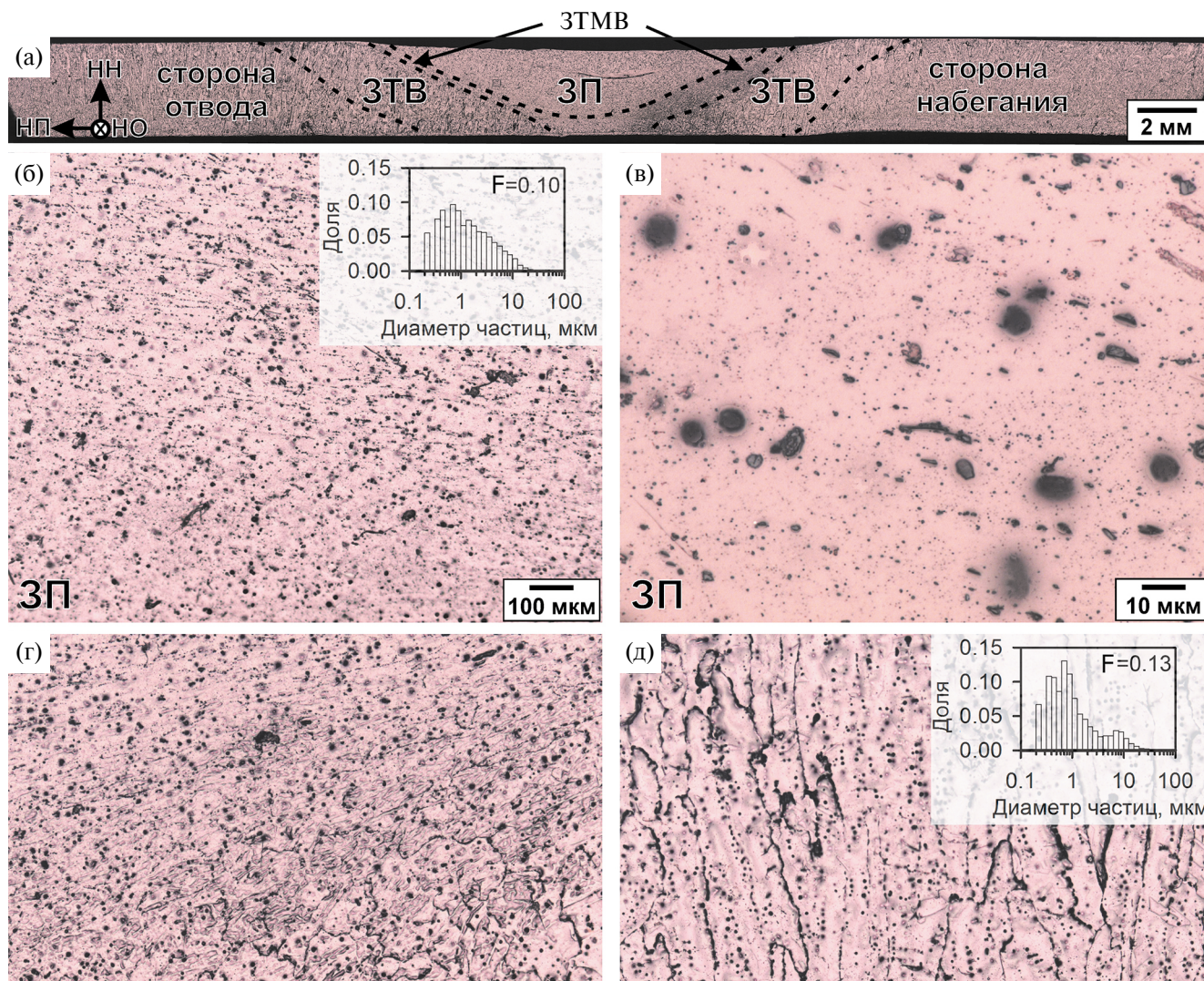


Рис. 2. Оптическая металлография Cu–Cr–Zr-сплава после ОТП: (а) общий вид зоны обработки; (б) и (в) зона перемешивания (ЗП); (г) зона термомеханического влияния (ЗТМВ) и (д) зона термического влияния (ЗТВ). На вставках на рис. 2б, д гистограммы распределения частиц по размерам. Система координат: НО — направление обработки; ПН — поперечное направление; НН — направление нормали к плоскости обрабатываемых заготовок.

чающихся микроструктурными особенностями: зону перемешивания (ЗП), материал в которой испытывал большие пластические деформации при повышенной температуре в результате перемешивания пином в процессе ОТП; зону термического влияния (ЗТВ), воздействие в которой ограничивалось только действием повышенных температур; и промежуточную зону — зону термомеханического влияния (ЗТМВ), которая в процессе обработки подвергалась воздействию пластической деформации и температур, значительно уступающих тем, что действовали в ЗП. Из результатов оптической металлографии можно установить, что основной материал заготовки содержит достаточно крупные первичные частицы размером около 10 мкм, которые, по-види-

мому, формировались на границе дендритов в процессе кристаллизации. ОТП привела к размыванию первичных частиц в зоне перемешивания и зоне термомеханического влияния. Наряду с крупными первичными частицами обнаружены дисперсные частицы размером около 1 мкм как в основном материале, так и в зонах обработки. Доля площади F , занимаемая частицами, снизилась после обработки, что может быть связано с их частичным растворением в процессе ОТП. В ЗТМВ наблюдается вытягивание исходных зерен в направлении течения материала вокруг сферического пина. Следует отметить, что структура в зоне термического влияния очень схожа со структурой, наблюдаемой в основном материале, из-за относительно невысокой температуры

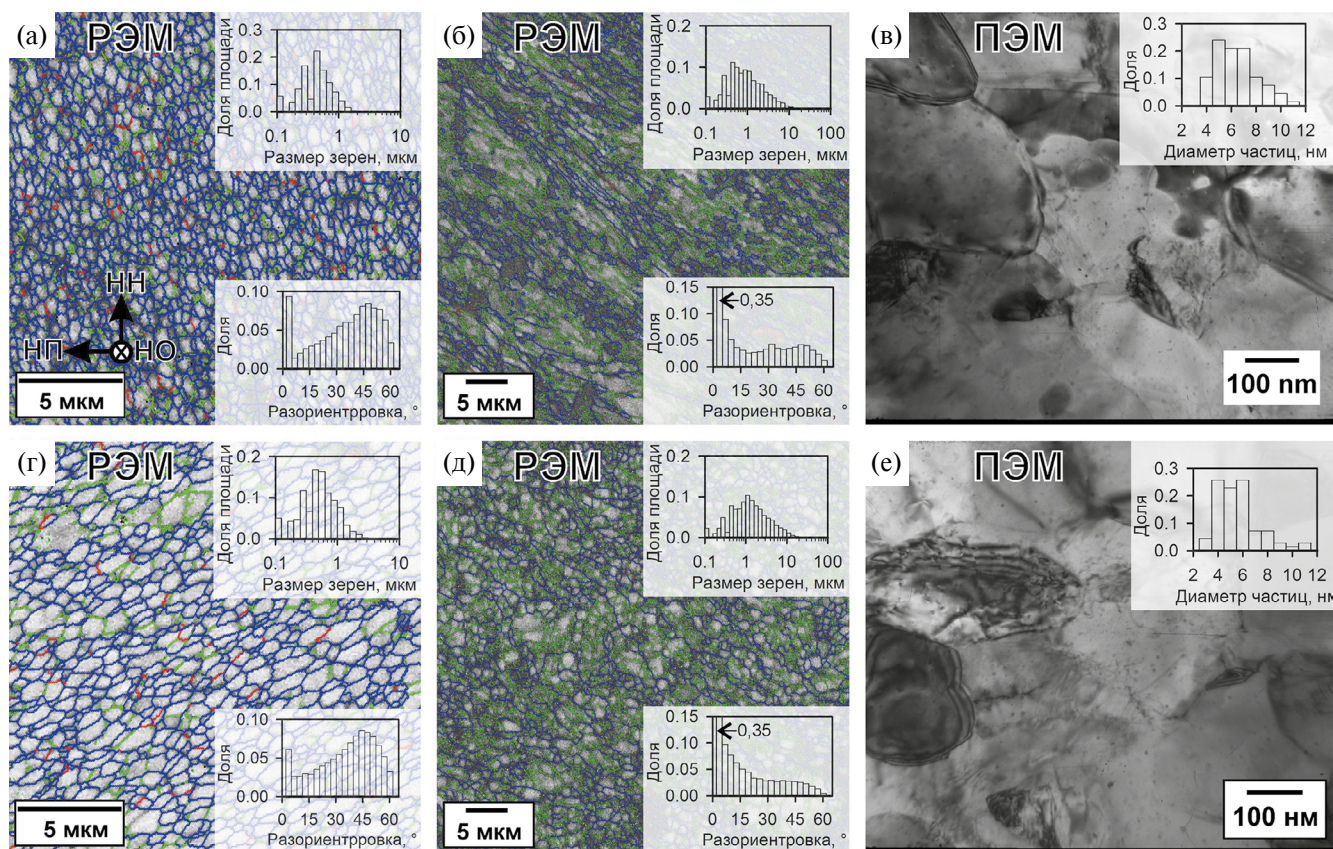


Рис. 3. Микроструктура Cu–Cr–Zr-сплава после ОТП (а–в) и старения (г–е): распределения границ кристаллитов в зоне перемешивания (а, г) и зоне термомеханического влияния (б, д) с гистограммами распределения зерен по размерам и кристаллитов по углам разориентировки, тонкая структура в зоне перемешивания (в, е) с гистограммами распределения частиц по размерам. Малоугловые границы от 2° до 15° обозначены зелеными линиями, большеугловые границы более 15° — синими линиями, и двойниковые границы $\Sigma 3$ — красными линиями (on line). Система координат: НО — направление обработки; ПН — поперечное направление; НН — направление нормали к плоскости обрабатываемых заготовок.

в процессе ОТП. В ЗТМВ формируется высокая плотность малоугловых границ (рис. 3). Многие границы имеют переменную разориентировку, наблюдаются также оборванные границы. При этом по мере приближения к ЗП доля большеугловых границ растет, так что в ЗП формируется однородная мелкозернистая структура со средним размером зерен 0.49 мкм и долей БУГ более 0.84 . Плотность дислокаций составляет около $1 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. В ЗП выделяются нанометровые дисперсные частицы средним размером 6 нм и объемной долей 0.00028 . Частицы формируются в результате распада пересыщенного твердого раствора под воздействием больших пластических деформаций при повышенной температуре в процессе ОТП и в момент остывания заготовки после обработки. Частицы равномерно распределены в объеме материала.

Наличие частиц вторых фаз различной морфологии эффективно препятствует развитию статической рекристаллизации при старении

образцов Cu–Cr–Zr-сплава после ОТП. Микроструктура сплава после старения выглядит идентично микроструктуре в деформированном состоянии. Средний размер зерен в ЗП составляет около 0.60 мкм , доля БУГ достигает 0.85 , однако наблюдается снижение плотности дислокаций до $8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. В процессе постдеформационного старения может происходить возврат, т. е. перераспределение свободных дислокаций, их адсорбция дислокационными границами, в результате чего происходит снижение плотности дислокаций, рост среднего угла разориентировки границ и трансформация части МУГ в БУГ. В процессе старения происходит доведение дисперсных частиц, о чем свидетельствует рост доли частиц размером $2\text{--}4 \text{ нм}$ на гистограммах распределения, снижение среднего диаметра частиц до 5 нм и рост их объемной доли до 0.00034 . Таким образом, постдеформационное старение приводит к полному распаду пересыщенного твердого раствора, сформированного в процессе

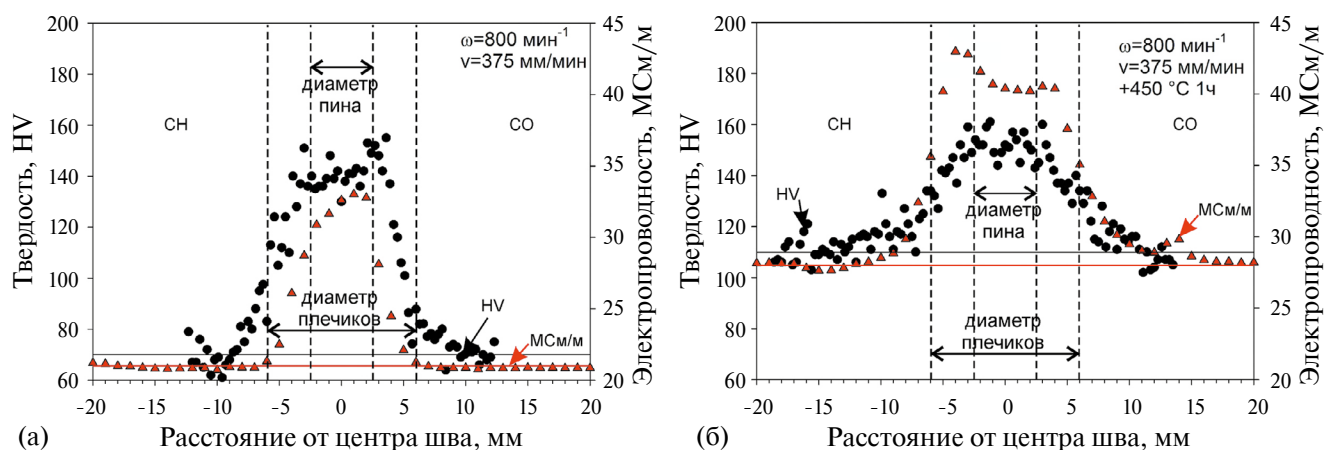


Рис. 4. Твердость (точки) и электропроводность (треугольники) сплава Cu–Cr–Zr после ОТП (а) и старения (б). Линиями обозначена величина свойств Cu–Cr–Zr-сплава после закалки или старения. СО — сторона отвода, СН — сторона набега.

закалки, при этом в ЗП сохраняется ультрамелкозернистая структура с повышенной плотностью дислокаций.

2. Твердость и электрическая проводимость Cu–Cr–Zr-сплава после ОТП и старения

Изменения структуры в процессе ОТП приводят к эволюции физико-механических свойств сплава Cu–Cr–Zr в зоне обработки. На рис. 4 представлены профили изменения твердости и электрической проводимости в образцах после обработки. ОТП приводит к двукратному увеличению твердости в ЗП до 140 HV, в то время как твердость основного материала идентична твердости в исходном состоянии и составляет примерно 70 HV. В ЗТМВ наблюдается постепенный рост твердости по мере приближения к ЗП. Несмотря на увеличение структурных дефектов в ЗП, таких как дислокации, границы зерен и наноразмерные частицы, на которых происходит рассеяние электронов при их движении, электрическая проводимость на 12 МСм/м выше проводимости основного материала.

Постдеформационное старение сопровождается ростом твердости и электрической проводимости как в основном, так и в обработанном материале. Прирост твердости в основном материале составляет около 40 HV, а в зоне перемешивания около 10–15 HV. Электрическая проводимость, как в зоне перемешивания, так и в основном материале увеличивается примерно на 9 МСм/м.

ОТП с последующим старением положительно влияет на физико-механические свойства медного сплава Cu–Cr–Zr. В ЗП твердость до-

стигает 150 HV при электрической проводимости 41 МСм/м.

3. Механические свойства Cu–Cr–Zr-сплава после ОТП и старения

Кривые “напряжение — относительное удлинение”, полученные при испытании поперечных образцов после ОТП, рабочая часть которых содержит все зоны ОТП, включая зону основного материала, представлены на рис. 5. ОТП закаленного Cu–Cr–Zr-сплава приводит к значительному упрочнению зоны обработки, так что при испытании она практически не деформируется, и деформация после достижения предела текучести локализуется в основном материале с обеих сторон от ЗП. Однако при приближении напряжений течения к пределу прочности деформация локализуется в зоне термического влияния со стороны напыла материала. Это хорошо согласуется с результатами измерения профиля микротвердости, где также наблюдается небольшое снижение твердости со стороны напыла вблизи зоны термического влияния (рис. 4). Кривые деформации типичны для закаленного Cu–Cr–Zr-сплава и характеризуются развитой стадией деформационного упрочнения. Предел текучести достигает 110 МПа, предел прочности 245 МПа, что соответствует прочностным свойствам закаленного сплава Cu–0.3%Cr–0.5%Zr [28]. При достижении около 13% относительного удлинения в одной из частей основного материала формируется шейка, в которой происходит разрушение. Отметим, что величины относительного удлинения не характеризуют истинную пластичность образца из-за протекания пластической деформации преимущественно в области основного материала,

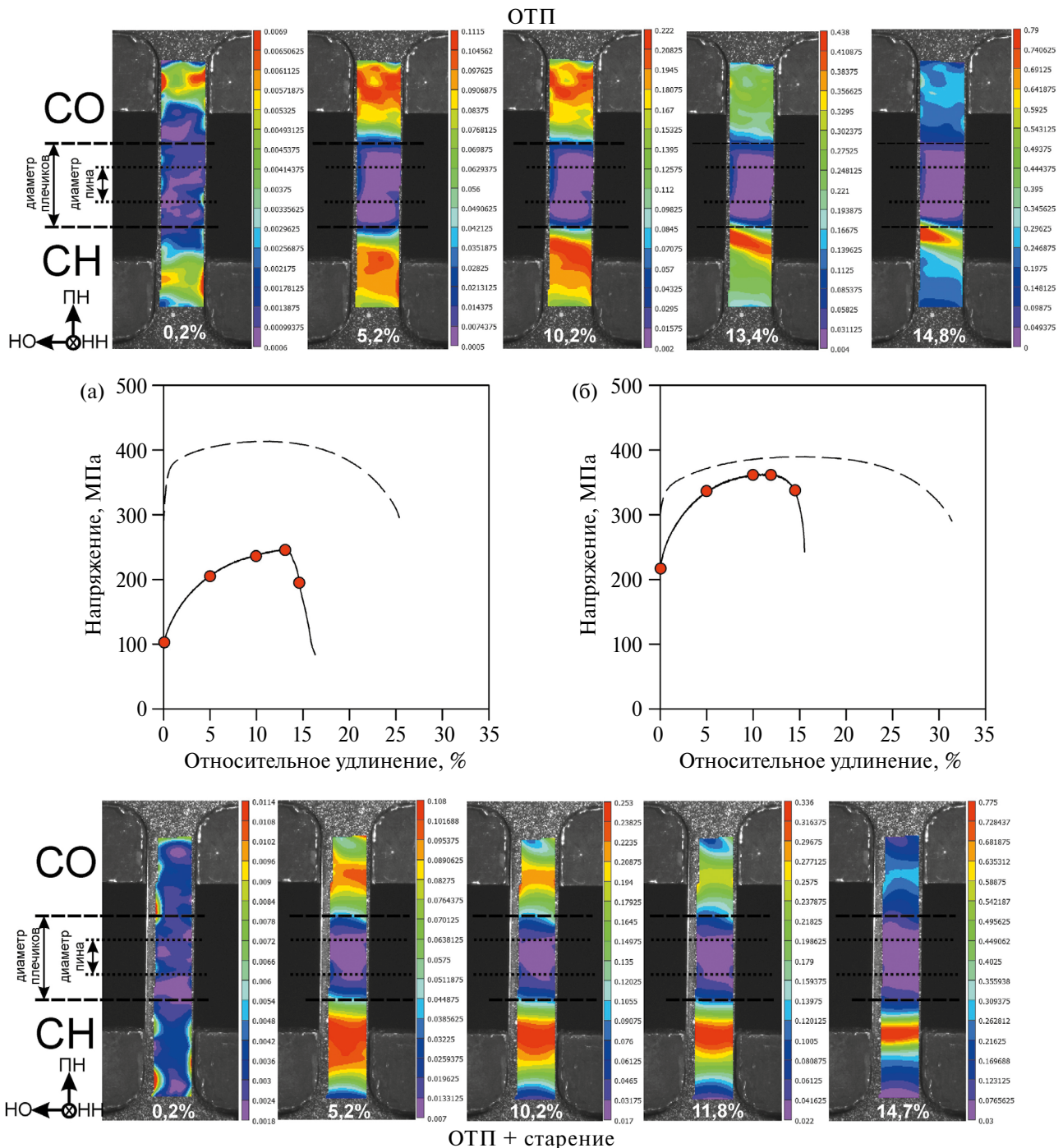


Рис. 5. Кривые “напряжение — относительное удлинение”, полученные при испытании Cu—Cr—Zr-сплава после ОТП (а) и старения (б), для образцов, содержащих основной материал (сплошные линии), и образцов, вырезанных из зоны перемешивания (пунктирные линии), с картами распределения истинной деформации в рабочей части образца. Точками на кривых отмечены участки, для которых представлены карты распределения деформации. СО — сторона отвода, СН — сторона набега. Система координат: НО — направление обработки; ПН — поперечное направление; НН — направление нормали к плоскости обрабатываемых заготовок.

тогда как ОТП-материал демонстрирует лишь упругую деформацию (рис. 5). Если уменьшить длину рабочей части на величину зоны ОТП-материала, то относительное удлинение до разрушения будет составлять 20%.

Постдеформационное старение не приводит к существенным изменениям в распределении деформаций при испытаниях на растяжение образцов с градиентной структурой. Пластическая деформация локализуется в зоне основного ма-

териала, однако напряжения течения после старения существенно выше, по сравнению с деформированным сплавом. Старение приводит к росту предела текучести до 235 МПа и предела прочности до 360 МПа, что может быть связано с выделением мелких дисперсных частиц в основном материале. Область равномерного удлинения немного уменьшается до примерно 12%, хотя общее удлинение до разрушения составляет, как и в случае сплава после ОТП, около 15%. Отметим, что полученные механические свойства образцов после ОТП и после ОТП со старением не характеризуют прочность зоны обработки, поскольку данная часть образца не принимала участия в деформации.

Для того чтобы изучить влияние ОТП на механические свойства исследуемого материала, были вырезаны продольные образцы, рабочая часть которых включала только зону перемешивания (рис. 1в). Характер кривых деформации продольных образцов типичен для сильнодеформированных структур: коэффициент деформационного упрочнения заметно снижается в сравнении с аналогичной характеристикой основного материала, величины предела текучести и предела прочности сближаются и составляют 330 МПа и 415 МПа, соответственно, пластичность достигает 26%. Старение сопровождается небольшим снижением предела текучести и предела прочности до 315 МПа и 390 МПа, соответственно, при относительном удлинении 32%.

ОТП с последующим старением закаленного низколегированного термоупрочняемого Cu–Cr–Zr-сплава позволяет сформировать ультрамелкозернистую структуру с наноразмерными дисперсными частицами и высокой плотностью дислокаций, что позволяет значительно упрочнить материал в зоне обработки при сохранении высоких проводящих характеристик сплава. Постдеформационное старение слабо влияет на прочностные свойства сплава, однако обеспечивает прирост проводимости и поэтому является неотъемлемым этапом деформационно-термической обработки. Оптимизация режимов ОТП в сторону снижения пиковой температуры деформации может позволить дополнительно упрочнить материал за счет снижения размера зерен, частиц и повышения плотности дислокаций.

ВЫВОДЫ

1. ОТП низколегированного термоупрочняемого Cu–Cr–Zr-сплава приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры в зоне перемешивания с размером зерен примерно 0.5 мкм и долей большеугловых границ 0.85. В

структуре формируется высокая плотность дислокаций порядка 10^{15} м^{-2} . ОТП приводит к выделению дисперсных частиц средним размером 6 нм и объемной долей 0.00028.

2. Постдеформационное старение приводит к развитию возврата. Наблюдается довыделение дисперсных частиц, средний размер которых составляет 5 нм, объемная доля 0.00035.

3. Измельчение зеренной структуры, повышение плотности дислокаций и выделение дисперсных частиц обеспечивает значительное упрочнение и повышение проводящих свойств в зоне обработки: предел текучести составляет 330 МПа, предел прочности 415 МПа, электрическая проводимость 32 МСм/м. Старение приводит к росту электрической проводимости Cu–Cr–Zr-сплава в зоне перемешивания до 41 МСм/м, однако сопровождается небольшим падением прочностных характеристик на 15–25 МПа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00628, <https://rscf.ru/project/24-29-00628/> с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murashkin M.Y., Sabirov I., Sauvage X., Valiev R.Z.* Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 1. P. 33–49.
2. *Morozova A., Mishnev R., Belyakov A., Kaibyshev R.* Microstructure and properties of fine grained Cu–Cr–Zr alloys after thermo-mechanical treatments // *Rev. Adv. Mater.* 2018. V. 54. № 1. P. 56–92.
3. *Chembarisova R.G., Sarkeeva E.A., Alexandrov I.V., Wei W.* Analysis of the effect of equal-channel angular pressing on the strength and electrical conductivity of low-alloyed alloys of the Cu–Cr–Zr system // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1431. № 1. P. 012065.
4. *Зельдович В.И., Добаткин С.В., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В., Насонов П.А.* Механические свойства и структура хромоциркониевой бронзы после динамического канально-углового прессования и последующего старения // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 1. С. 79–79.
5. *Purcek G., Yanar H., Demirtas M., Alemdag Y., Shangina D.V., Dobatkin S.V.* Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 649. P. 114–122.
6. *Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Бодякова А.И., Просвириин Д.В., Рыбальченко Г.В., Лукьянова Е.А., Юсупов В.С., Добаткин С.В.* Влияние ротационнойковки и последующего старения на структуру и ме-

- ханические свойства сплава Cu-0.5%Cr-0.08%Zr // VIII Всероссийская конференция по наноматериалам: Сборник материалов конференции. 2023. С. 210–211.
7. Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Bourgon J., Champion Y., Valiev R.Z. Nanostructured Cu–Cr alloy with high strength and electrical conductivity // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 19. P. 194301.
 8. Aksenov D.A., Faizova S.N., Faizov I.A. Hardening mechanisms contribution at nonmonotonic change of properties in the Cu-0.6 Cr-0.1 Zr alloy at high pressure torsion // Frontier Mater. Techn. 2022. № 3–1. P. 23–32.
 9. Miao Y., Gan C., Jin W., Wang M., Chen Y., Liu Z., Zhang Z. Effect of aging temperature on microstructure and softening property of the Cu–Cr–Zr–Nb alloy // J. Alloys Compd. 2024. V. 983. P. 173818.
 10. Xin Z., Bin Jiang Y., Wu Z.X., Tan F., Qiu W.T., Li J.H., Xia Z.R., Dai W., Li L.H., Xiao Z. Effect of cryogenic rolling and multistage thermo-mechanical treatment on the microstructure and properties of the Cu-0.4Cr-0.39Zn-0.1Mg-0.07Zr alloy // Mater. Character. 2024. V. 207. P. 113557.
 11. Thomas W.M., Nicholas E.D., Needham J.C., Murch M.G., Temple S.P., Dawes C.J. Improvements relating to friction welding. GB Patent Application № 9125978.8. 1991.
 12. Arora A., Zhang Z., De A., DebRoy T. Strains and strain rates during friction stir welding // Scr. Mater. 2009. V. 61. № 9. P. 863–866.
 13. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // Mater. Sci. Eng.: Rep. 2005. V. 50. № 1–2. P. 1–78.
 14. Макаров А.В., Лежнин Н.В., Котельников А.Б., Воннерук А.А., Коробов Ю.С., Валиуллин А.И., Волкова Е.Г. Восстановление стенок кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок из хромоциркониевой бронзы методом многопроходной сварки трением с перемешиванием // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2024. № 6. С. 66–83.
 15. Лежнин Н.В., Макаров А.В., Валиуллин А.И., Котельников А.Б., Воннерук А.А. Применение аддитивной технологии на основе сварки трением с перемешиванием для восстановления исходной геометрии изношенных плит кристаллизаторов МНЛЗ // Тяжелое машиностроение. 2023. Т. 12. С. 26–33.
 16. Sakthivel T., Mukhopadhyay J. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded copper // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 19. P. 8126–8129.
 17. Shen J.J., Liu H.J., Cui F. Effect of welding speed on microstructure and mechanical properties of friction stir welded copper // Mater. Des. 2010. V. 31. № 8. P. 3937–3942.
 18. Wang Y.D., Liu M., Yu B.H., Wu L.H., Xue P., Ni D.R., Ma Z.Y. Enhanced combination of mechanical properties and electrical conductivity of a hard state Cu–Cr–Zr alloy via one-step friction stir processing // J. Mater. Process. Technol. 2021. V. 288. P. 116880.
 19. Bodyakova A., Mishnev R., Belyakov A., Kaibyshev R. Effect of chromium content on precipitation in Cu–Cr–Zr alloys // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. № 27. P. 13043–13059.
 20. Фролова Н.Ю., Зельдович В.И., Хомская И.В., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В. Влияние старения и деформации на структуру и механические свойства хромоциркониевой бронзы // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2015. № 5. С. 99–108.
 21. Jha K., Kumar S., Nachiket K., Bhanumurthy K., Dey G.K. Friction Stir Welding (FSW) of Aged Cu–CrZr Alloy Plates // Metall. Mater. A. Trans. 2018. V. 49. P. 223–234.
 22. Surekha K., Els-Botes A. Development of high strength, high conductivity copper by friction stir processing // Mater. Des. 2011. V. 32. № 2. P. 911–916.
 23. Wang Y.D., Xue P., Liu F.C., Wu L.H., Zhang H., Zhang Z., Ni D.R., Xiao B.L., Ma Z.Y. Influence of processing innovations on joint strength improvements in friction stir welded high strength copper alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 872. P. 144983.
 24. Naik R.B., Reddy K.V., Reddy G.M., Kumar R.A. Development of high strength and high electrical conductivity Cu–Cr–Zr alloy through friction stir processing // Fusion Eng. Des. 2020. V. 161. P. 111962.
 25. Shangina D.V., Bochvar N.R., Morozova A.I., Belyakov A.N., Kaibyshev R.O., Dobatkin S.V. Effect of chromium and zirconium content on structure, strength and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloys after high pressure torsion // Mater. Lett. 2017. V. 199. P. 46–49.
 26. Calcagnotto M., Ponge D., Demir E., Raabe D. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. № 10–11. P. 2738–2746.
 27. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier. 2012. 635 p.
 28. Морозова А.И., Беяков А.Н., Кайбышев Р.О. Влияние температуры деформации на формирование ультрамелкозернистой структуры в термоупрочняемом Cu–Cr–Zr сплаве // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 67–73.

EFFECT OF FRICTION-STIR PROCESSING ON THE STRUCTURE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF A LOW-ALLOYED Cu–Cr–Zr ALLOY

A. I. Bodyakova^{1,*}, E. I. Chistyukhina¹, M. S. Tkachev¹, S. S. Malopfeev¹, and R. O. Kaibyshev¹

¹*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
“Belgorod State National Research University”, Belgorod, 308015 Russia*

**e-mail: bodyakova-ai@yandex.ru*

The effect of friction stir processing and subsequent aging on the microstructure and physicochemical properties of the thermally hardened Cu–0.3% Cr–0.5% Zr alloy has been studied. Plastic deformation under friction stir processing leads to the formation of an ultrafinely grained structure with an average grain size of 0.5 μm , the decomposition of a supersaturated solid solution, and the precipitation of disperse particles in the stir zone. It has been shown that aging is accompanied by the additional precipitation of disperse particles and the development of recovery in the zone of processing. The refinement of a granular structure and the precipitation of particles leads to an increase in the strength properties and electrical conductivity in the stir zone. Aging is accompanied by a surplus increase in conductivity without any significant decrease in strength characteristics. The effect of structural evolution under friction stir processing and aging on the Cu–Cr–Zr alloy properties is discussed.

Keywords: Cu–Cr–Zr alloy, friction stir processing, microstructure, mechanical properties, electrical conductivity

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'788:532.739.2

ВОДОРОД В ОЦК-СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА: AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. А. А. Мирзоев^{а,*}, А. В. Верховых^а, Д. А. Мирзаев^а

^аЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: mirzoevaa@susu.ru

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 03.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Захват атомов водорода дефектами кристаллической решетки различных фаз железа является важным фактором при теоретическом описании механизмов водородного охрупчивания в сталях. Дан краткий обзор проведенных нами исследований взаимодействия водорода с точечными дефектами и границами раздела фаз в ОЦК-сплавах железа с помощью расчетов из первых принципов. Рассмотрен захват атомов водорода легирующими примесями, а также вакансиями (Va) и вакансионными комплексами VaH_n , границами зерен (ГЗ) и межфазной границей феррит/цементит. Представлена иерархическая карта энергий захвата, связанных с распространенными дефектами кристаллической решетки, и идентифицированы наиболее привлекательные места захвата водорода. Рассмотрено влияние легирующих примесей V и Ti на взаимодействие H с ОЦК-железом.

Ключевые слова: *ab initio* расчет, водород, ОЦК-железо, границы зерен, вакансии, охрупчивание

DOI: 10.31857/S0015323024110048, **EDN:** INFETJ

ВВЕДЕНИЕ

В этом году исполняется 150 лет открытию Уильямом Джонсоном водородного охрупчивания (ВО) железа и сталей. В работе 1875 г. [1] Джонсон установил два важнейших вывода: охрупчивание связано с диффузионно-подвижным водородом, поэтому явление обратимо; чем прочнее сталь, тем больше она подвержена охрупчиванию. Таким образом, для борьбы с ВО необходим контроль количества диффузионного водорода. Этого можно добиться, предотвращая попадание водорода в металл за счет вакуумной выплавки и использования непроницаемых покрытий. Эти методы на какое-то время позволили решить проблему ВО сталей. Однако в последние годы проблема вновь стала актуальной из-за разработки сверхвысокопрочных сталей (предел прочности более 1000 МПа) для автомобилей [2], где вновь столкнулись с усталостным разрушением из-за ВО [3]. Второй причиной является необходимость перехода к “зеленой” энергетике и связанная с этим перекачка по магистральным трубопроводам водородсодержащих газов и жидкостей [4].

Современное понимание механизма водородного охрупчивания предполагает, что ато-

мы водорода мигрируют к центрам внутреннего напряжения и в конечном итоге вызывают рост и распространение трещин, приводящее к разрушению [5]. Несмотря на существование ряда предложенных механизмов ВО [6–10], общепризнанная теория деградации пока отсутствует. Наиболее используемыми стали две модели: декогезия, усиленная водородом (HEDE), и локализованная пластичность, усиленная водородом (HELP). Модель HEDE согласуется с данными эксперимента при использовании сталей в водородосодержащих водных и газообразных средах. В ее рамках было предложено несколько привлекательных мест декогезии, среди которых вершины микротрещин, межзеренные границы [11]. Модель HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) была впервые предложена Бичемом в 1972 году [12]. В этом механизме атомы водорода накапливаются вблизи вершины трещины. Это приводит к локальному снижению предела текучести, увеличивая подвижность дислокаций. Такое увеличение подвижности дислокаций в присутствии водорода наблюдали *in situ* просвечивающей электронной микроскопией [13]. Причина водородного охрупчивания конкретной стали зависит от многих факторов: условий

эксплуатации (приложенная нагрузка, содержание водорода) и микроструктуры стали (наличие карбидных выделений, размер зерна, наличие неравновесных фаз). В некоторых случаях обнаружено, что несколько механизмов могут действовать одновременно, приводя к синергетическому эффекту [14]. Однако во всех механизмах предполагается, что водород диффундирует к дефектам микроструктуры (поры, дислокации, границы зерен и фаз), где накапливается и способствует разрушению материала. Диффузионная подвижность и количество подвижного водорода могут быть резко снижены захватом водорода на ловушки. Водород может захватываться такими структурными дефектами, как примеси, дислокации, границы зерен и фаз и другие дефекты решетки. Будучи примесью внедрения, водород имеет низкую растворимость в железе и сталях, поэтому экспериментальное изучение микроскопических механизмов его взаимодействия с дефектами решетки металлов весьма трудоемко.

Теория функционала плотности дает возможность для изучения этой проблемы на атомном уровне и может оценить локализацию водорода на различных дефектах структуры и ее влияние на когезию в системе. За последние два десятилетия были предприняты значительные усилия в отношении исследования захвата атомов H в ОЦК-Fe [15–23]. Довольно полный обзор полученных результатов представлен в виде таблицы в работе [24]. Однако сделать однозначный вывод об иерархии энергий захвата довольно сложно, поскольку большинство приведенных результатов получено с использованием разных методов и подходов, что затрудняет количественное сравнение, а в некоторых случаях делает его невозможным. В недавних работах [25, 26] было проведено систематическое DFT-исследование захвата атомов H на различных дефектах ОЦК-Fe с использованием обобщенного градиента (GGA) для обменно-корреляционного функционала в рамках пакета VASP. Тем не менее значения энергий захвата атомов водорода,

полученные в рамках одного и того же метода, различаются на величину до 5 мРб, что в ряде случаев затрудняет количественную интерпретацию экспериментальных данных (например, данных термодесорбционной спектроскопии). Поэтому представляется необходимым провести уточнение предлагаемых значений. В данной работе мы приводим результаты аналогичного исследования, проведенного нами в последние годы [27–34], с использованием GGA приближения в полнопотенциальном пакете WIEN2k, который обеспечивает максимальную точность DFT-расчета [35]. Приведенные результаты позволяют получить более точную картину иерархии энергий захвата водорода различными типами ловушек в сталях на основе ОЦК-железа, а также могут быть использованы для оценки существующих теорий ВО, и интерпретации данных термодесорбционной спектроскопии.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для анализа сложной задачи воздействия водорода на ферритные ОЦК-стали необходимо по возможности ее упростить. Для этого рассмотрим разложение структуры стали на более простые элементы, такие как фазы, поверхности зерен и границы фаз (рис. 1). Типичными фазами, которые могут наблюдаться в составе ферритных сталей, являются феррит, мартенсит, аустенит и цементит. Кроме этих чистых фаз большое значение для водородного охрупчивания будут иметь границы между ними. Сами фазы также неоднородны и содержат большое количество структурных дефектов (легирующие элементы, вакансии, дислокации, границы зерен). Более того, при описании этих дефектов необходимо учитывать возможность различия их геометрических и химических конфигураций. При такой декомпозиции полный охват всех аспектов, показанных на рис. 1, требует огромного количества *ab initio* вычислений. В силу ограниченности ресурсов в данной работе мы рассмотрим лишь элементы, выделенные на рисунке жирным курсивом.

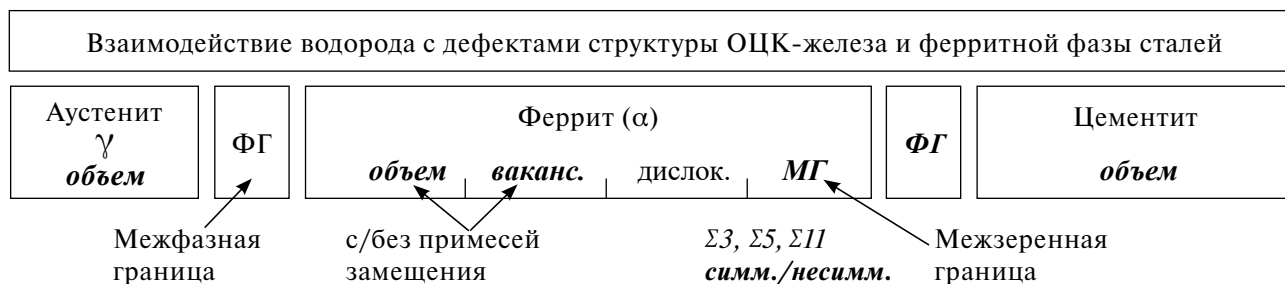


Рис. 1. Основные элементы дефектов структуры в ОЦК-сталях, которые необходимо учитывать, чтобы охватить проблему водородной деградации сталей. Рассмотренные в данной работе элементы выделены жирным курсивом.

Энергия взаимодействия атомов Н и С в ОЦК-Fe незначительно (0.09 эВ по данным [20]) и растворимость углерода в железе низкая. Это позволяет еще упростить проблему, используя для фаз сталей структуры-прототипы фаз чистого железа.

В наших расчетах ферритная фаза сталей моделируется объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой чистого железа, аустенит представлен гранецентрированным кубическим (ГЦК) железом, а мартенсит — объемноцентрированной тетрагональной структурой Fe. Должное внимание уделено описанию магнитной структуры рассматриваемых фаз. Ферритную фазу рассчитывали, как ферромагнетик с само-согласованным магнитным моментом $2.18 \mu_B$. Подобный магнитный момент наблюдали и в мартенсите. Полученный оптимизированный параметр ОЦК-решетки $a = 2.84 \text{ \AA}$ несколько меньше экспериментального значения ($2.886 \text{ \AA}$), что является известным недостатком современных обменно-корреляционных функционалов для железа. В наших расчетах для аустенита использована магнитная структура двойного антиферромагнитного слоя (AFMD), которая является хорошим и эффективным коллинеарным приближением основного ГЦК-состояния железа. Все вычисления проведены в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использована схема Монхорста–Пака. Радиус МТ-сферы R_{MT} для железа и водорода, соответственно, был равен 2.0 а.е. и 0.7 а.е., $E_{\text{cut}} = 400 \text{ эВ}$.

При моделировании точечных дефектов (вакансии, примесные атомы) использована суперячейка из 54 узлов ОЦК-решетки с периодическими граничными условиями. Оптимизация структуры включала релаксацию объема и внутренних координат до достижения силы на каждом атоме менее $0.02 \text{ эВ/\AA}$. Параметры моделирования подбирали так, чтобы погрешность расчетов не превышала 0.01 эВ/атом . Для поверхностных дефектов (границы зерен) размеры суперячейки выбирали в 48, 40 и 40 атомов для $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ соответственно, которые обеспечивали точность 0.01 эВ/атом . Увеличение размера ячейки давало незначительные изменения в энергии формирования ГЗ (около 0.01 Дж/м^2). Для каждого типа границы зерна оптимизировали длину суперячейки как вдоль, так и перпендикулярно границе, чтобы устранить напряжения, возникающие при ее образовании.

Затем проводили основную релаксацию атомов в суперячейке до достижения сил Хеллмана–Фейнмана на каждом атоме не более $0.01 \text{ эВ/\AA}$.

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В РАЗНЫХ ФАЗАХ

Объемные фазы Fe имеют два соответствующих типа межузельных позиций: октаэдрические позиции (ОП) и тетраэдрические позиции (ТП) (рис. 2). Энергия растворения атомов Н в этих междоузлиях представлена в табл. 1 вместе с экспериментальными результатами и результатами других расчетов. Наш анализ позволяет сделать следующие выводы: наиболее предпочтительное положение Н в ОЦК-Fe находится в ТП, тогда как в ГЦК и ГПУ Fe предпочтительнее ОП. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [36, 37].

Отметим, что энергия растворения наименьшая для ГЦК-Fe и наибольшая для ОЦК-Fe. Наличие деформации решетки существенно изменяет растворимость Н. Энергия растворения Н в феррите значительно снижается при изменении параметра решетки под действием приложенного гидростатического напряжения (рис. 3).

Приведенная зависимость полностью объясняет, почему энергия растворения Н снижается

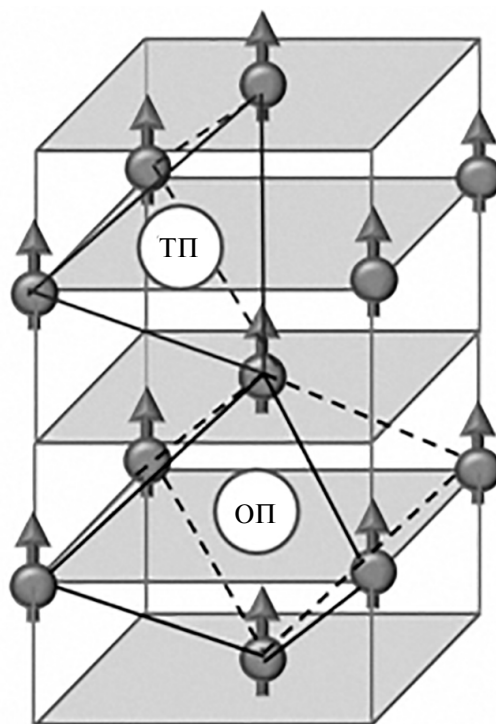


Рис. 2. Кристаллическая структура ОЦК-Fe с указанием магнитного упорядочения (ФМ) и положений межузельных позиций внедрения (тетрапор (ТП) и октапор (ОП)).

Таблица 1. Основные данные об энергии растворения и узлах внедрения водорода в различных фазах железа

	Энергия растворения водорода, эВ		
	ОЦК (ТП)	ГЦК (ОП)	ОЦТ (ТП)
Наш расчет	0.27	0.20	0.17–0.22 (для различной тетрагональности)
Эксп. [36, 37]	0.28	0.22	—

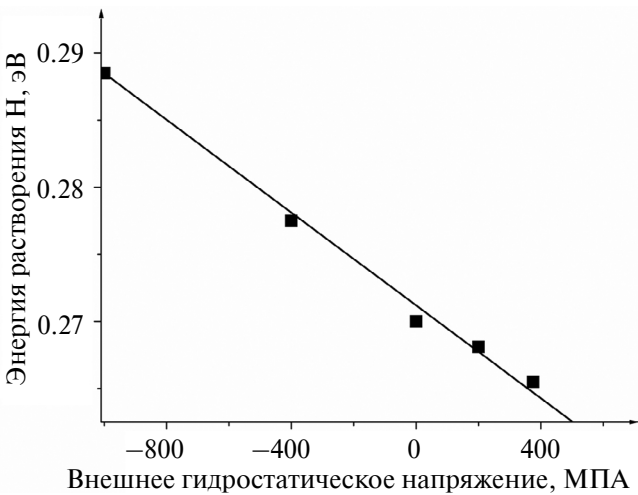


Рис. 3. Зависимость энергии растворения водорода в α-железе (ΔE_{sol}) от внешнего гидростатического напряжения (σ) [29].

в мартенсите, структура которого определяется растягивающим напряжением внедренного углерода (табл. 1).

Прежде чем перейти к изложению основных результатов моделирования взаимодействия водорода с дефектами структуры, хотелось бы сделать одно общее замечание. Как уже отмечали, глубокие ловушки локализуют атомы Н и уменьшают концентрацию диффузионно-подвижного водорода, тем самым снижая восприимчивость стали к водородному охрупчиванию. Важно дать точное определение термина глубокая ловушка. На рис. 4 приведена энергетическая схема, описывающая поведение атомов водорода в металле.

В контексте водородного охрупчивания, глубокой мы считаем ловушку, в которой захваченный водород не способен вернуться в решетку и стать диффузионно-подвижным в течение значительного времени. При таком подходе способ задания “глубины” ловушек в виде указания границы энергии их связи, которая отличает обратимые ловушки от необратимых, становится неопределенным. Действительно, задание определенной границы энергии захвата не учитывает временной и температурный фактор.

Термодинамическое равновесие между захваченным и свободно диффундирующим водородом

означает, что, когда концентрация последнего снижается, захваченный водород будет освобождаться из ловушек. Однако этот процесс зависит от температуры и интересующего нас временного промежутка. Поэтому ловушку с энергией связи 100 кДж/моль следует считать глубокой при комнатной температуре, но при достаточно высокой температуре и значительном сроке службы изделия она становится обратимой.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ЛОВУШКАМИ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

Основные виды ловушек для водорода и полученные нами оценки энергии связи (E_b) в сравнении с данными эксперимента приведены в табл. 2. Определение E_b показано на рис. 4. При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных следует учитывать, что радиационные эксперименты непосредственно дают E_b , тогда как термодесорбция дает комбинацию $E_b + E_a$, где E_a — энергия активации диффузии водорода (рис. 4). Кроме того существуют значительные неопределенности в измерении E_b для всех косвенных методов, поскольку большая часть теории применяется так, будто существует один тип ловушек, тогда как на практике реальный материал содержит множество ловушек и спектр энергий связи.

Далее мы кратко рассмотрим наиболее интересные особенности нескольких классов ловушек.

Взаимодействие водорода с вакансиями. Взаимодействие атомов водорода с вакансиями, вероятно, является наиболее важным фактором влияния точечных дефектов на водородное охрупчивание. Данные работы [16] свидетельствуют о том, что одиночная вакансия в ОЦК-железе способна удерживать до 6 атомов водорода. Энергия образования подобных комплексов ниже, чем суммарная энергия образования одиночной вакансии и изолированных внедренных в междоузлия атомов Н. Поэтому образование таких комплексов приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [38]. На рис. 5 представлены результаты расчетов энергии связи атома водорода с

Таблица 2. Данные по энергиям связи (захвата) E_b атомов водорода с ловушками в ферритных сталях. Феррит обозначен буквой “ α ”. Энергии связи округлены

Ловушка в α -Fe	E_b , эВ	Эксп., эВ
Вакансия в ФМ состоянии Fe	0.60	0.6 [38]
Вакансия в ПМ состоянии Fe	0.27	0.27 [38]
Комплекс “вакансия + V”	0.58	
Комплекс “вакансия + Ti”	0.59	
Дивакансия	0.28	
Примесь V	0.03	
Примесь Ti	0.09	
Примесь Y	0.22	
Примесь Zr	0.18	
Примесь Mg	0.13	
Примесь Pd	0.09	
Граница α /цементит	0.39	
Цементит	0.26	
Межзеренная граница $\Sigma 3(111)$	0.39	0.51 [39]
Межзеренная граница $\Sigma 5(310)$	0.43	
Межзеренная граница $\Sigma 5(210)$	0.81	

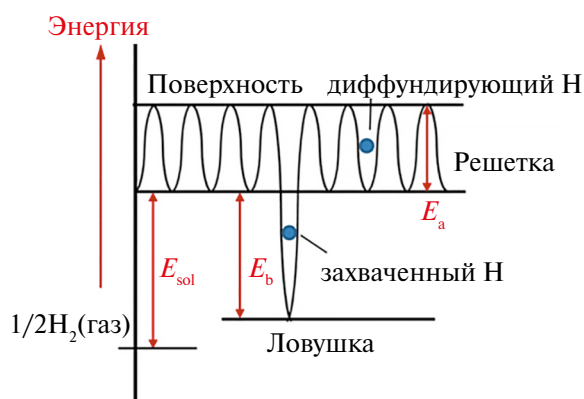


Рис. 4. Энергетическая схема поведения атома водорода в металле для пояснения понятий энергии растворения (E_s), энергии связи (захвата) с ловушкой (E_b) и энергии активации диффузии (E_a) в идеальной решетке.

комплексом VaH_n в зависимости от количества n атомов H в комплексе [27]. Оказывается, атомы H наиболее сильно захватываются в ферромагнитном железе пустой вакансией и вакансией, содержащей один атом водорода (энергия связи 0.60–0.62 эВ).

Энергия захвата атома водорода для $n > 2$ резко падает, что свидетельствует о возрастании отталкивающего взаимодействия между атомами водорода в комплексе. Данные рис. 5 показывают, что захват атомов H приводит к существенному снижению энергии образования вакансий и, следовательно, увеличению их концентрации. Для дальнейшего выяснения этого эффекта мы

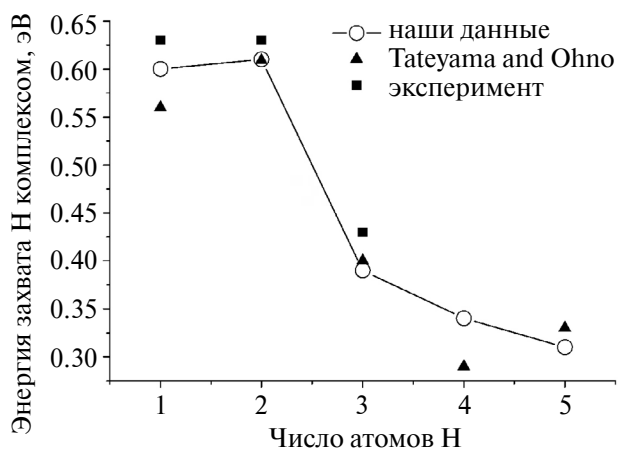


Рис. 5. Зависимость энергии связи атома водорода в комплексе VaH_n от числа атомов H: кружки — результаты нашего моделирования [27]; треугольники — результаты работы [16]; квадраты — экспериментальные данные [40].

рассмотрели открытую систему, в которой вакансионные комплексы разного состава VaH_n находятся в термодинамическом равновесии [27]. Результаты расчета доли связанных вакансионными комплексами атомов водорода в зависимости от температуры представлены на рис. 6. В парамагнитном состоянии энергия связи водорода вакансией значительно ниже и составляет 0.27 эВ [28].

В работе [34] было дополнительно рассмотрено влияние примесей V, Cr, Ti, Pd на взаимодействие водорода с вакансиями. Показано, что все

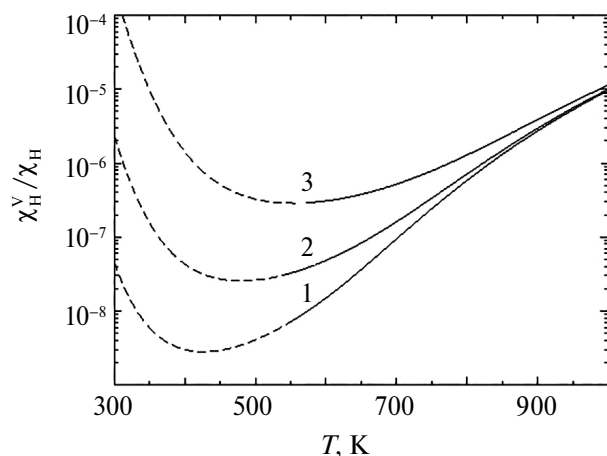


Рис. 6. Температурная зависимость доли атомов водорода, связанных с вакансиями x_H^V , при общей концентрации водорода x_H : 1 — 10^{-4} ; 2 — $3 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-3} .

указанные примеси связываются с вакансиями, при этом энергия связи Pd и Ti значительна и составляет 0.30 и 0.28 эВ, соответственно. Расчеты показали, что энергия связи возникающих комплексов Va—Me (Me = V, Cr, Ti, Pd) с водородом практически совпадает с энергией связи водорода с чистой вакансией. Установлено также, что атом водорода существенно слабее захватывается дивакансией (энергия связи 0.28 эВ) [30].

Взаимодействие с границами зерен. В соответствии с моделью декогезии, усиленной водородом (HEDE), присутствие водорода может ослабить связи атомов железа на границах зерен, что приведет к межзеренному охрупчиванию и, следовательно, к разрушению объемного материала. Были выбраны три границы зерен наклона $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$. Граница $\Sigma 3(111)$ является наиболее часто изучаемой и может рассматриваться в качестве модельной системы. Граница $\Sigma 5(310)$ имеет низкую энергию формирования в ОЦК-железе. Граница $\Sigma 5(210)$ менее изучена, но интересна из-за взаимного сдвига одного зерна относительно другого, который создает асимметрию в системе. Поэтому ее можно использовать как модель для асимметричных границ наклона в железе. На рис. 7 представлены расчетные значения энергии растворения водорода как функции расстояния от границы раздела зерен для трех исследованных границ [31]. Разность между энергиями растворения вблизи границы и в тетрапорах ОЦК-Fe (показана на рис. 7 штриховой линией) определяет значение энергии захвата.

Наблюдается сильное отличие зависимости энергии растворения водорода от расстояния до границы раздела зерен для ГЗ $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(310)$ и $\Sigma 5(210)$. Это связано с тем, что первые две гра-

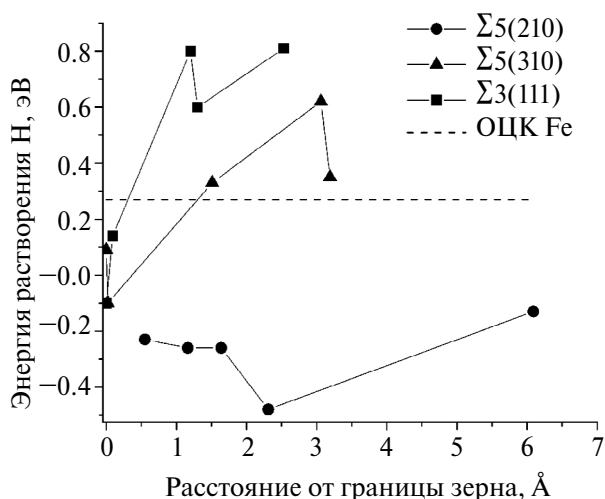


Рис. 7. Энергия растворения водорода как функция расстояния от границы раздела зерен для границ зерен $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 5(210)$ и $\Sigma 5(310)$ в ОЦК-Fe. Штриховые линии указывают энергии растворения Н в тетраэдрических позициях в ОЦК-Fe.

ницы являются симметричными, тогда как последняя — несимметрична. Разориентация сопрягающихся симметричных зерен $\Sigma 3(111)$ и $\Sigma 5(310)$ приводит к возникновению ступенчатых структур на границе. Пустоты между ступеньками содержат междоузлия внедрения водорода с пониженной энергией растворения. Именно в эти поры и происходит захват атомов водорода. В случае несимметричной границы $\Sigma 5(210)$ происходит сдвиг зерен с проскальзыванием ступенек и последующей релаксацией структуры. При этом плоскость границы не является предпочтительной для захвата атомов Н. Искажение формы междоузлий в приграничной структуре, по-видимому, приводит к росту объемов Вороного некоторых междоузлий. Как следствие, энергия растворения водорода в них оказывается ниже, чем в соответствующих объемных фазах.

В табл. 3 приведены максимальные значения энергии захвата и растворения для всех трех границ в сравнении с результатами работы [25].

Взаимодействие водорода с границей раздела феррит/цементит. Известно, что в поковках многих инструментальных перлитных сталей ВО практически никогда не наблюдается, даже при значительном содержании водорода. По этим причинам возникло предположение об адсорбции водорода на межфазных границах феррит/цементит, поскольку перлит — тонкопластинчатая ферритно-цементитная смесь. Существуют три типа ориентационных соотношений (ОС) между ферритом и цементом в перлите: Багаряцкого, Исайчева и Питча—Петча [41]. Для перлита, образующегося при малых переохлаждениях, доли трех этих ОС примерно равны, но

Таблица 3. Энергетические характеристики взаимодействия водорода с МГ: энергия растворения (ΔE_{sol}) и энергия связи (E_b)

Тип МГ	ΔE_{sol} , эВ		E_b , эВ	
	Наши результаты	[25]	Наши результаты	[25]
$\Sigma 5(310)$	−0.10	−0.13	0.43	0.44
$\Sigma 5(210)$	−0.48	—	0.81	
$\Sigma 3(111)$	−0.10	−0.19	0.39	0.46
Эксп. [39]	—		0.51	

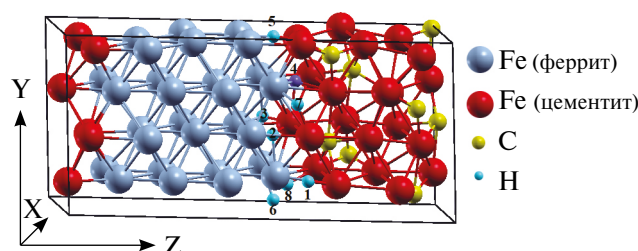


Рис. 8. Суперячейка для межфазной границы феррит/цементит. Цифрами обозначены позиции водорода на межфазной границе.

с понижением температуры превращения вероятность ОС Исайчева возрастает [42]. Поскольку наиболее интенсивный захват атомов водорода должен происходить именно в низкотемпературном тонкопластинчатом перлите с повышенной объемной плоскостью межфазных границ, то мы будем рассматривать ориентационное соотношение Исайчева. В качестве модели была построена суперячейка, содержащая 64 атома [32] (рис. 8).

В табл. 4 приведены значения энергий растворения и захвата атомов водорода на межфазной границе феррит/цементит в 8 позициях, отвечающих наиболее низкой энергии системы [32]. При рассмотрении энергии растворения атомов Н в цементите учтено, что в элементарной ячейке цементита есть три неэквивалентных тетраэдрических узла, а также октаэдрический узел. Энергии растворения атомов Н в тетрапорах намного выше, поэтому в табл. 4 в качестве основного приведено значение энергии растворения для октаэдрической поры, сравнимой с энергией растворения водорода в ОЦК-Fe.

Отметим, что полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными Каваками и Матсумия [43].

Влияние легирующих элементов. Легирующие элементы изменяют растворимость водорода в стальных фазах. Поэтому проведен систематический анализ их влияния на энергию растворения Н в ОЦК-фазе Fe [33]. Установлено, что при добавлении атомов Н не изменяются предпочтительные межузельные положения для всех рассмотренных элементов. Чаще всего, водород

предпочитает находиться в тетрапорах второго окружения относительно примесей, поскольку эта позиция является энергетически самой выгодной, однако в ряде случаев может захватываться и в более дальних окружениях [33]. Результаты расчета энергии растворения [45] атома водорода при нахождении в наиболее выгодном окружении примесей легирования представлены на рис. 9 как функция изменения электронной плотности внутри тетрапоры после внедрения в нее атома водорода.

В теории эффективной среды энергию внедрения атомов Н в металл принимают как энергию внедрения в гомогенный электронный газ плотности $\bar{n}_0$ — соответствующим образом взвешенное среднее значение электронной плотности в небольшой зоне вокруг протона, где возмущение, им создаваемое, велико [46]. Энергия внедрения атомов Н монотонно убывает с уменьшением плотности электронов, пока не достигнет минимума при оптимальной плотности $\bar{n}_0 = 0.012 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (прямая линия на рис. 9, взята из работы [46]). Можно принять, что изменение электронной плотности Δn в тетрапоре железа при помещении туда атома водорода примерно соответствует параметру $\bar{n}_0$. Сравнение наших результатов и данных [46] полностью подтверждает данное предположение. Поскольку плотность электронов вблизи ионов Fe намного выше, чем $\bar{n}_0$, то водород растворяется там, где плотность электронов самая низкая — в тетрапоре с плотностью $\bar{n}_0 \approx 0.018 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Введение примесей приводит к изменению плотности электронов в тетрапорах окружения, что и приводит к изменению энергии растворения.

Заметим, что многие представленные выше результаты согласуются с представлениями теории эффективной среды. Энергия связи атома водорода с дефектом равна разности энергий растворения водорода в чистом железе и в железе, содержащем дефект. Поскольку первое слагаемое есть константа, то фактор, уменьшающий энергию растворения атомов Н, будет приводить к увеличению энергии его захвата. В области вакансии электронный газ сильнее понижает свою плотность, чем внутри тетрапоры, поэтому она и обладает

Таблица 4. Энергетические характеристики взаимодействия водорода с межфазной границей феррит/цементит: энергия растворения (ΔE_{sol}) и энергия связи (E_b)

Узлы		ΔE_{sol} , эВ		E_b , эВ	
		Наши рез-ты	Другие авторы	Наши рез-ты	Другие авторы
Граница феррит / цементит	1	0.08		0.34	
	2	0.19		0.23	
	3	0.07		0.35	
	4	0.03		0.39	0.20 [25]
	5	0.16		0.26	0.40 [44]
	6	0.20		0.22	
	7	0.26		0.17	
	8	0.20		0.22	
Цементит		0.16	0.15 [25]	0.26	0.34 [44]
Эксп.		—		0.21–0.48 [43]	

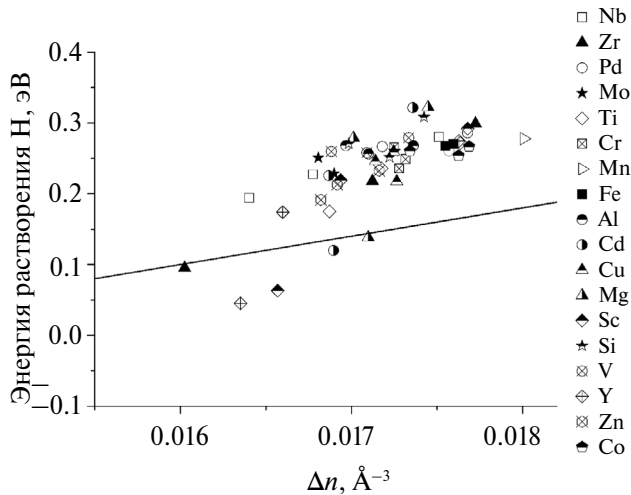


Рис. 9. Зависимость энергии растворения водорода вблизи различных примесей в матрице железа от изменения электронной плотности внутри тетраэдрической поры ОЦК-Fe, после внедрения в нее атома водорода. Прямая на рисунке соответствует изменению энергии атома водорода при погружении в однородный электронный газ в рамках теории эффективной среды (сплошная кривая из рис. 4 работы [46]).

столь высокой энергией связи с водородом [47]. Размещение внутри вакансии нескольких атомов Н приводит к росту плотности электронного газа. В результате энергия захвата начинает монотонно снижаться. Снижение энергии захвата дивакансией, по-видимому, означает, что внутри дивакансии достигается плотность электронов ниже, чем $\bar{n}_0$. В этом случае энергия погружения возрастает, что и объясняет понижение энергии связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы получены следующие результаты:

1. Захват атомов водорода при 0 К на всех типичных дефектах в ОЦК-Fe систематиче-

ски исследован в рамках программного пакета WIEN2k, наиболее точного из всех DFT-методик. Построенная иерархическая карта энергий захвата атомов водорода может быть использована для анализа экспериментов по растворимости и термодесорбции водорода в различных фазах стали.

2. Результаты пролили свет на возможные механизмы водородного охрупчивания в сталях. Показана возможность, образования дивакансий за счет объединения атомов Н и вакансий в комплексы. Слияние этих дефектов может привести к образованию пор в сталях.

3. Энергия захвата атомов Н на вакансиях, межзеренной границе и границе феррит/цементит выше, чем на точечных примесях и дивакансиях. При этом энергии захвата на каждом дефекте представляют собой не одно значение, а распределение энергий захвата. На примере вакансий показано, что энергия связи водорода с дефектом зависит от магнитного состояния Fe. В парамагнитном состоянии энергия связи заметно ниже.

4. Установлено, что изменение электронной плотности Δn в тетрапоре железа при помещении туда атома водорода близко по величине к параметру $\bar{n}_0$ в теории эффективной среды.

5. Показано, что энергия захвата атомов водорода на дефектах в ОЦК-железе будет тем больше, чем меньшее возмущение электронной плотности возникает при растворении водорода вблизи дефекта.

6. Обнаружено, что примеси ванадия и титана в ОЦК-Fe являются ловушками для атомов водорода. Они способны к связыванию с вакансиями, однако это не оказывает влияния на захват вакансией атома водорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант

№ 23-22-10039) <https://rscf.ru/project/23-22-10039/>, а также Правительства и Министерства образования и науки Челябинской области.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson W.H. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids // Proc. R. Soc. London. 1874. V. 23. P. 168–179.
2. Bouaziz O., Zurob H., Huang M. Driving force and logic of development of advanced high strength steels for automotive applications // Steel Research Intern. 2013. V. 84. № 10. P. 937–947.
3. Depover T., Escobar D.P., Wallaert E., Zermout Z., Verbeken K. Effect of hydrogen charging on the mechanical properties of advanced high strength steels // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 9. P. 4647–4656.
4. Laureys A., Depraetere R., Cauwels M., Depover T., Hertelé S., Verbeken K. Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation // J. Natural Gas Sci. Eng. 2022. V. 101. P. 104534.
5. Drexler A., Depover T., Leitner S., Verbeken K., Ecker W. Microstructural based hydrogen diffusion and trapping models applied to Fe–CX alloys // J. Alloys Comp. 2020. V. 826. P. 154057.
6. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов // М.: Металлургия, 1985. 216 с.
7. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion Rev. 2012. V. 30. № 3–4. P. 105–123.
8. Nagumo M. Fundamentals of hydrogen embrittlement // Singapore: Springer, 2016. 239 p.
9. Pundt A., Kirchheim R. Hydrogen in metals: microstructural aspects // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 555–608.
10. Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E. Hydrogen embrittlement understood // Metal. Mater. Trans. A. 2015. V. 46. P. 2323–2341.
11. Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X. Review of hydrogen embrittlement in metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention // Acta Metal. Sinica (English Letters). 2020. V. 33. P. 759–773.
12. Beachem C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) // Metal. Mat. Trans. B. 1972. V. 3. P. 441–455.
13. Sofronis P., Robertson I.M. Transmission electron microscopy observations and micromechanical/continuum models for the effect of hydrogen on the mechanical behaviour of metals // Phil. Mag. A. 2002. V. 82. № 17–18. P. 3405–3413.
14. Djukic M.B., Bakic G.M., Zeravcic V.S., Sedmak A., Rajicic B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion // Eng. Fracture Mechanics. 2019. V. 216. P. 106528.
15. Zhong L., Wu R., Freeman A.J., Olson G.B. Charge transfer mechanism of hydrogen-induced intergranular embrittlement of iron // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 21. P. 13938.
16. Tateyama Y., Ohno T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: an ab initio study // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 17. P. 174105.
17. Ma Y., Shi Y., Wang H., Mi Z., Liu Z., Gao L., Qiao L. A first-principles study on the hydrogen trap characteristics of coherent nano-precipitates in α -Fe // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 51. P. 27941–27949.
18. Di Stefano D., Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J., Mrovec M., Elsässer C. First-principles investigation of hydrogen interaction with TiC precipitates in α -Fe // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 18. P. 184108.
19. McEniry E. J., Hickel T., Neugebauer J. Hydrogen behaviour at twist {110} grain boundaries in α -Fe // Philosoph. Trans. Royal Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2017. V. 375. № 2098. P. 20160402.
20. Counts W.A., Wolverton C., Gibala R. First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects // Acta Mater. 2010. V. 58. № 14. P. 4730–4741.
21. Itakura M., Kaburaki H., Yamaguchi M., Okita T. The effect of hydrogen atoms on the screw dislocation mobility in bcc iron: A first-principles study // Acta Mater. 2013. V. 61. № 18. P. 6857–6867.
22. McEniry E. J., Hickel T., Neugebauer J. Ab initio simulation of hydrogen-induced decohesion in cementite-containing microstructures // Acta Mater. 2018. V. 150. P. 53–58.
23. Jiang D.E., Carter E.A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 6. P. 064102.
24. Bhadeshia H.K.D.H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels // ISIJ international. 2016. V. 56. № 1. P. 24–36.
25. Nazarov R., McEniry E., Hickel T., Yagodzinsky Y., Zermout Z., Mracze K. Hydrogen sensitivity of different advanced high strength microstructures (HYDRAMICROS) / European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Final report, Publications Office. 2015. 163.
26. Kholobina A.S., Pippin R., Romaner L., Scheiber D., Ecker W., Razumovskiy V.I. Hydrogen trapping in bcc iron // Materials. 2020. V. 13. № 10. P. 2288.
27. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Y., Verkhovalykh A.V. Hydrogen–vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics // Molecular Physics. 2014. V. 112. № 13. P. 1745–1754.
28. Mirzoev A.A., Mirzaev D.A., Verkhovalykh A.V. Hydrogen–vacancy interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations // Phys. Stat. Sol. (b). 2015. V. 252. № 9. P. 1966–1970.

29. *Rakitin M.S., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A.* First-principles and thermodynamic simulation of elastic stress effect on energy of hydrogen dissolution in alpha iron // *Russ. Phys. Journal*. 2018. V. 60. P. 2136–2143.
30. *Verkhoviykh A.V., Mirzoev A.A., Ruzanova G.E., Mirzaev D.A., Okishev K.Yu.* Interaction of hydrogen atoms with vacancies and divacancies in bcc iron / *Mater. Sci. Forum.* – Trans Tech Publications Ltd, 2016. V. 870. P. 550–557.
31. *Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Verkhoviykh A.V.* Ab initio modelling of the interaction of H interstitials with grain boundaries in bcc Fe // *Molecular Phys.* 2016. V. 114. № 9. P. 1502–1512.
32. *Mirzoev A.A., Verkhoviykh A.V., Okishev K.Y., Mirzaev D.A.* Hydrogen interaction with ferrite/cementite interface: Ab initio calculations and thermodynamics // *Molecular Physics*. 2018. V. 116. № 4. P. 482–490.
33. *Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Ракитин М.С.* Влияние легирования на термодинамические характеристики водорода в ОЦК-железе // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Серия: Metallurgy. 2016. Т. 16. № 4. С. 40–53.
34. *Урсаева А.В., Ракитин М.С., Рузанова Г.Е., Мирзоев А.А.* Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Серия: Математика. Механика. Физика. 2011. № 10 (227). С. 114–119.
35. *Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H.* Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences // *Comp. Phys. communications*. 2002. V. 147. № 1–2. P. 71–76.
36. *Гельд П.В., Рябов Р.А.* Водород в металлах и сплавах. М.: Metallurgy, 1974. 272 с.
37. *Danilkin S.A., Fuess H., Wipf H., Ivanov A., Gavriljuk V.G., Delafosse D., Magnin T.* Hydrogen vibrations in austenitic fcc Fe–Cr–Mn–Ni steels // *Europhysics Letters*. 2003. V. 63. P. 69.
38. *Iwamoto M., Fukai Y.* Superabundant vacancy formation in iron under high hydrogen pressures: thermal desorption spectroscopy // *Mater. Trans. JIM*. 1999. V. 40. P. 606–611.
39. *Ono K., Meshii M.* Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron // *Acta Metal. Mater.* 1992. V. 40. P. 1357–1364.
40. *Besenbacher F., Myers S.M., Nordlander P., Nordskov J.K.* Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. P. 1788–1794.
41. *Zhou D.S., Shiflet G.J.* Ferrite: cementite crystallography in pearlite // *Metal. Trans. A*. 1992. V. 23. P. 1259–1269.
42. *Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* Структура термически обработанной стали. М.: Metallurgy. 1994. 287.
43. *Kawakami K., Matsumiya T.* Ab-initio investigation of hydrogen trap state by cementite in bcc-Fe // *ISIJ international*. 2013. V. 53. P. 709–713.
44. *Takai K., Watanuki R.* Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high-strength steels // *ISIJ international*. 2003. V. 43. P. 520–526.
45. *Rakitin M.S., Mirzoev A.A.* Ab initio Simulation of Dissolution Energy and Bond Energy of Hydrogen with 3 sp, 3 d, and 4 d Impurities in bcc Iron // *Phys. Sol. State*. 2021. V. 63. P. 1065–1068.
46. *Myers S.M., Baskes M.I., Birnbaum H.K. et al.* Hydrogen interactions with defects in crystalline solids // *Rev. Mod. Physics*. 1992. V. 64. P. 559.
47. *Liu Y.L., Zhang Y., Zhou H.B., Lu G.H., Liu F., Luo G.N.* Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 172103.

HYDROGEN IN BCC-IRON ALLOYS: *AB INITIO* SIMULATION

A. A. Mirzoev^{1,*}, A. V. Verkhoviykh¹, and D. A. Mirzaev¹

¹South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: mirzoevaa@susu.ru

Trapping of hydrogen atoms by defects in the crystal lattice of various iron phases is an important factor in the theoretical description of the mechanisms of hydrogen embrittlement in steels. This paper provides a brief overview of our studies of the interaction of hydrogen with point defects and phase boundaries in BCC-iron alloys using ab initio calculations. The capture of hydrogen atoms by alloying impurities, as well as by vacancies (Va) and vacancy complexes VaH_n, grain boundaries (GBs), and the ferrite/cementite interphase boundary, is considered. A hierarchical map of trapping energies associated with common crystal-lattice defects is presented, and the most attractive sites for H traps are identified. The influence of V and Ti alloying impurities on the interaction of H with BCC iron is considered.

Keywords: *ab initio* calculation, hydrogen, bcc iron, grain boundaries, vacancies, embrittlement

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 548.4

ДИСЛОКАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

© 2024 г. М. Ю. Гуткин^{a, b, c, *}, А. Л. Колесникова^{a, b}, С. А. Красницкий^b, К. Н. Микаелян^a,
Д. С. Михеев^c, Д. А. Петров^a, А. Е. Романов^{b, d}, А. М. Смирнов^b, А. П. Чернаков^{a, d}

^aИнститут проблем машиноведения РАН, В.О., Большой пр-т, 61, Санкт-Петербург, 199178 Россия

^bУниверситет ИТМО, Кронверкский пр-т, 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^cСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

^dФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: m.y.gutkin@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

После доработки 23.07.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

Представлен краткий обзор теоретических моделей, описывающих дислокационные механизмы релаксации напряжений несоответствия в кристаллических наногетероструктурах пониженной размерности — в композитных наночастицах, нанопроволоках и нанослоях. Определены критические условия появления первых дислокаций несоответствия в таких наногетероструктурах. Рассчитана равновесная плотность распределения круговых призматических петель дислокаций несоответствия в нанопроволоках типа “ядро—оболочка”, хорошо соответствующая результатам экспериментальных наблюдений. Найдены энергетические барьеры для зарождения дислокаций несоответствия в композитных нанопроволоках с ядром в виде прямоугольной призмы и в композитных нанослоях с длинными призматическими включениями. Показано, что наименьшие барьеры возникают при испускании ребрами включений диполей частичных или полных дислокаций в зависимости от характерных размеров гетероструктуры. Предложены направления дальнейших исследований в этой области.

Ключевые слова: дислокации, напряжения несоответствия, наногетероструктуры, наночастицы, нанопроволоки, нанослой, теоретические модели

DOI: 10.31857/S0015323024110057, **EDN:** INEBJY

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные кристаллические наногетероструктуры — это основная составляющая приборов и устройств современных нано- и микроэлектроники, оптоэлектроники, фотоники, плазмоники и т.д. Их физические свойства и служебные характеристики сильно зависят от упругих деформаций несоответствия, вызванных различием параметров кристаллических решеток образующих их материалов. При определенных условиях происходит релаксация этих деформаций и вызванных ими механических напряжений путем образования различных де-

фектов [1–4], которые могут приводить к деградации свойств наногетероструктур. Чаще всего такая релаксация осуществляется за счет появления на границах раздела дислокаций несоответствия (ДН). Теоретические и экспериментальные исследования процессов релаксации с образованием ДН проводятся с середины XX века [5]. Однако до сих пор продолжается обсуждение вопросов об источниках, механизмах и критических условиях появления ДН в реальных кристаллических наногетероструктурах [2–4].

До начала 90-х годов XX в. в основном исследовали условия и механизмы образования ДН в плоских гетероэпитаксиальных структурах, вы-

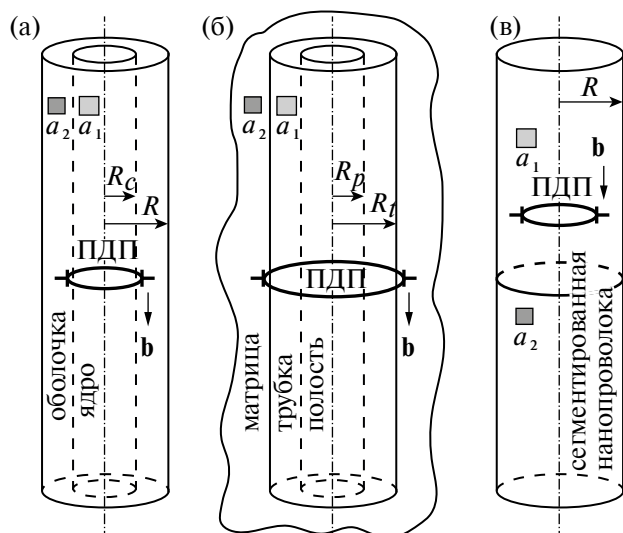


Рис. 2. Модели круговых призматических дислокационных петель (ПДП) в различных цилиндрических наногетероструктурах: в нанопроволоке типа “ядро–оболочка” (а), вокруг полости нанотрубки, внедренной в объемную матрицу (б), и у плоской поперечной границы раздела в сегментированной нанопроволоке (в). Здесь a_1 и a_2 — параметры решеток контактирующих материалов; R_p , R_c , R_i и R — радиусы поры, ядра, нанотрубки и нанопроволоки; b — вектор Бюргерса дислокационной петли.

упругом шаре [40] и в упругом цилиндре [41], найдены выражения для упругой энергии таких петель [40, 41] и для энергии их парного взаимодействия [41, 42]. Были рассчитаны также поля напряжений и энергия круговой ПДП, окружающей цилиндрическую полость в бесконечной упругой среде [43].

С помощью полученных решений были определены критические условия, необходимые для образования круговых петель ДН на границах раздела в композитных наночастицах и нанопроволоках типа “ядро–оболочка” с разными типами ядер. В частности, рассматривали критические условия формирования петель ДН в сплошных (рис. 1а) [44, 45] и полых (рис. 1б) [46] монокристаллических и в декаэдрических (рис. 1в) [47] сферических наночастицах. Для моделирования последних было использовано новое решение об упругих полях клиновой дисклинации в упругом шаре [48]. Исследованы случаи ядер в виде сплошного [44, 47] и полого [46] шара, а также в виде полушария (рис. 1г, д), опирающегося на экваториальную плоскость наночастицы [45]. В случае ядра в виде полушария рассмотрено также образование прямолинейной ДН в основании ядра вдоль диаметра наночастицы [49]. При этом использовано полученное недавно решение граничной задачи теории упругости о прямолинейной краевой дислокации в упругом шаре [50]. Показано, что

образование прямолинейной ДН в основании ядра может быть более предпочтительно, чем образование круговой петли ДН вокруг сферической части поверхности ядра, если радиус ядра больше ~ 0.9 радиуса наночастицы.

В случае нанопроволок рассматривали сплошные, свободно стоящие цилиндрические нанопроволоки типа “ядро–оболочка” (рис. 2а) [41] и нанотрубки, внедренные в упругую матрицу (рис. 2б) [43]. Все перечисленные выше модели [41–49] предполагали упругую однородность и изотропию композитных наночастиц и нанопроволок. Исследовать влияние различий в упругих модулях ядра и оболочки на критические условия образования петель ДН удалось пока только в рамках приближенных моделей [39].

На основе полученного недавно решения [51] граничной задачи теории упругости о полях напряжений несоответствия в аксиально-неоднородной нанопроволоке (рис. 2в) с плоской поперечной границей раздела в работе [52] впервые была построена модель релаксации этих напряжений за счет образования круговых ПДП на некотором удалении от этой границы. Были исследованы критические условия образования такой петли, найдены ее оптимальные радиус и расстояние до границы.

РАВНОВЕСНАЯ ПЛОТНОСТЬ ПЕТЕЛЬ ДИСЛОКАЦИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ

Помимо анализа критических условий появления первых петель ДН в последние годы изучали также вопрос о равновесной (оптимальной) плотности этих дефектов в неоднородных кристаллических наноструктурах. Ранее эту задачу решали для прямолинейных ДН в плоских гетероэпитаксиальных тонкопленочных системах [6, 13, 53, 54], для прямолинейных клиновых дисклинаций несоответствия в композитной нанопроволоке типа “ядро–оболочка” [25] и на плоской границе между пленкой и подложкой [55], и для цилиндрических квантовых точек, лежащих на оси неоднородной по составу пентагональной нанопроволоки [56, 57].

Так для композитной нанопроволоки типа “ядро–оболочка” была найдена равновесная плотность бесконечного периодического ряда петель ДН (рис. 3) [41], которая хорошо совпадает с результатами прямых экспериментальных наблюдений [58]. В частности, для нанопроволоки InAs–GaAs диаметром 100 нм с толщиной оболочки 15 нм и решеточным несоответствием 6.67–7.17% расчетные значения равновесного расстояния между петлями ДН составили 8.35–9.05 нм [41], а в эксперименте наблюдали рас-

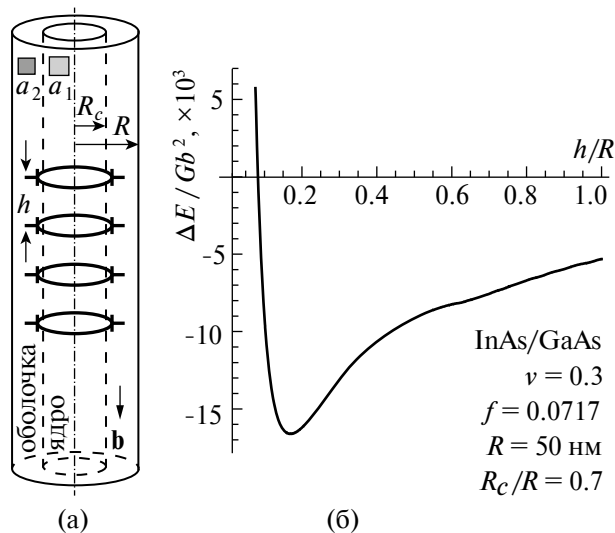


Рис. 3. Равновесное распределение петель ДН в нанопроволоке типа “ядро–оболочка”. (а) Модель периодического ряда петель ДН. (б) Зависимость изменения энергии нанопроволоки ΔE при образовании в ней периодического ряда петель ДН от приведенного расстояния h/R между петлями для нанопроволоки, состоящей из ядра InAs и оболочки GaAs с несоответствием $f = (a_1 - a_2)/a_1 = 0.0717$ [58]. Минимум на кривой соответствует равновесному расстоянию между петлями $h \approx 8.35$ нм (по данным работы [41]). Здесь a_1 и a_2 — параметры решеток материалов ядра и оболочки, R_c и R — радиусы ядра и оболочки, G и ν — модуль сдвига и коэффициент Пуассона, одинаковые для материалов ядра и оболочки, $\mathbf{b}$ — вектор Бюргерса петли ДН.

стояния 7.0–8.5 нм [58]. При этом показано, что образование равновесного ансамбля петель ДН в такой нанопроволоке приводит к понижению ее полной энергии на 31%.

Аналогичная задача исследована для композитной наночастицы с ядром в виде полушария, опирающегося на экваториальную плоскость наночастицы [59]. Показано, что с ростом величины несоответствия становится энергетически выгодным образование все большего количества петель ДН. Самыми неустойчивыми к их образованию оказались наночастицы, у которых радиус ядра равен 0.75 внешнего радиуса наночастицы.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ЗАРОЖДЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ

В перечисленных выше моделях не исследовали сам процесс образования первых ДН и не рассчитывали энергетические барьеры для их зарождения. В недавних работах [60, 61] были изучены возможные механизмы образования ДН, рассчитаны соответствующие энергетические барьеры, и из сравнения этих барьеров между собой сделаны заключения об относительной предпочтительности тех или иных механизмов релаксации.

Так, рассматривали образование прямолинейных ДН на границе раздела в композитном нанослое (рис. 4), содержащем нанопроволоку прямоугольного поперечного сечения [60]. Решение соответствующей граничной задачи теории упругости для включения в тонком слое было получено в работе [62]. На основе этого решения предполагали, что наиболее вероятным механизмом релаксации найденных в [62] напряжений несоответствия может быть испуска-

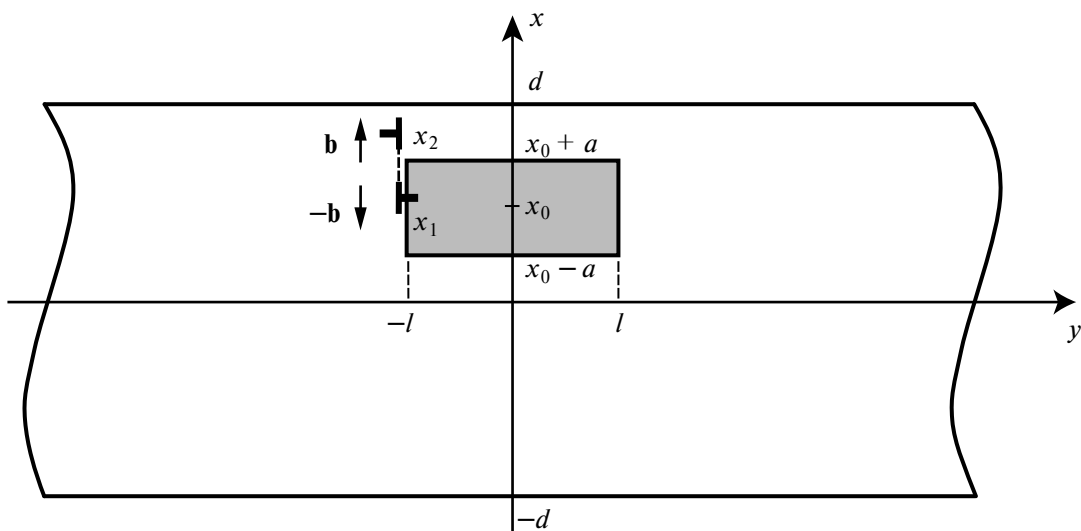


Рис. 4. Поперечное сечение включения в виде длинного параллелепипеда (нанопроволоки) с размерами $2l \times 2a$ в нанослое толщиной $2d$. Левое верхнее ребро нанопроволоки испускает диполь краевых дислокаций с векторами Бюргерса $\pm \mathbf{b}$, одна из которых скользит вдоль границы включения, занимает на ней равновесное положение x_1 и становится дислокацией несоответствия, а вторая скользит к свободной поверхности нанослоя и либо останавливается в равновесном положении x_2 , либо выходит на эту поверхность. Здесь (x, y) — декартова система координат в поперечном сечении нанопроволоки.

ние ребрами нанопроволоки диполей краевых дислокаций, полных или частичных, скользящих вдоль грани нанопроволоки, перпендикулярной поверхностям нанослоя. Для модельной гетероструктуры в виде нанопроволоки Ge в нанослое Si (несоответствие 4.2%) показано, что при этом одна из дислокаций диполя всегда должна занимать равновесное положение вблизи середины грани включения, превращаясь в ДН. Вторая дислокация, скользящая к поверхности нанослоя, в случае частичных дислокаций может оставаться внутри нанослоя или выходить на его поверхность в зависимости от значений параметров системы, а в случае полных дислокаций — всегда должна выходить на поверхность нанослоя.

В работе [61] рассмотрены разные механизмы образования прямолинейных ДН на границе раздела в композитной нанопроволоке с ядром в виде прямой призмы квадратного сечения: скольжение частичных (ЧДН) и полных (ПДН) дислокаций несоответствия со свободной цилиндрической поверхности оболочки нанопроволоки, переползание ПДН с этой поверхности и испускание ребром ядра диполей скользящих ЧДН и ПДН. Исходное напряженное состояние в такой гетероструктуре было рассчитано анали-

тически в виде бесконечных рядов [63]. Недавно было получено и решение этой задачи в явном виде [64]. Для каждого из перечисленных выше механизмов релаксации в [61] были найдены энергетические барьеры, которые сравнивали между собой при разных значениях геометрических параметров системы (рис. 5). В результате были определены наиболее вероятные сценарии образования дислокаций в модельной системе Au–Pd. Показано, что испускание ребром ядра диполей дислокаций энергетически более предпочтительно, чем зарождение отдельных дислокаций со свободной поверхности оболочки. В относительно тонких нанопроволоках более предпочтительно испускание диполей ЧДН, а в относительно толстых — испускание диполей ПДН. Найдены и изучены оптимальные (равновесные) положения ДН на границе ядра и оболочки. Показано, что оптимальное положение ПДН не зависит от геометрических параметров нанопроволоки — если ДН образуется, то всегда должна залегать в центре границы. Напротив, оптимальное положение ЧДН зависит как от энергии дефекта упаковки, так и от геометрических параметров нанопроволоки. В модельной системе Au–Pd ЧДН всегда должна залегать ближе к центру границы, но никогда не сможет его достичь. Чем толще нано-

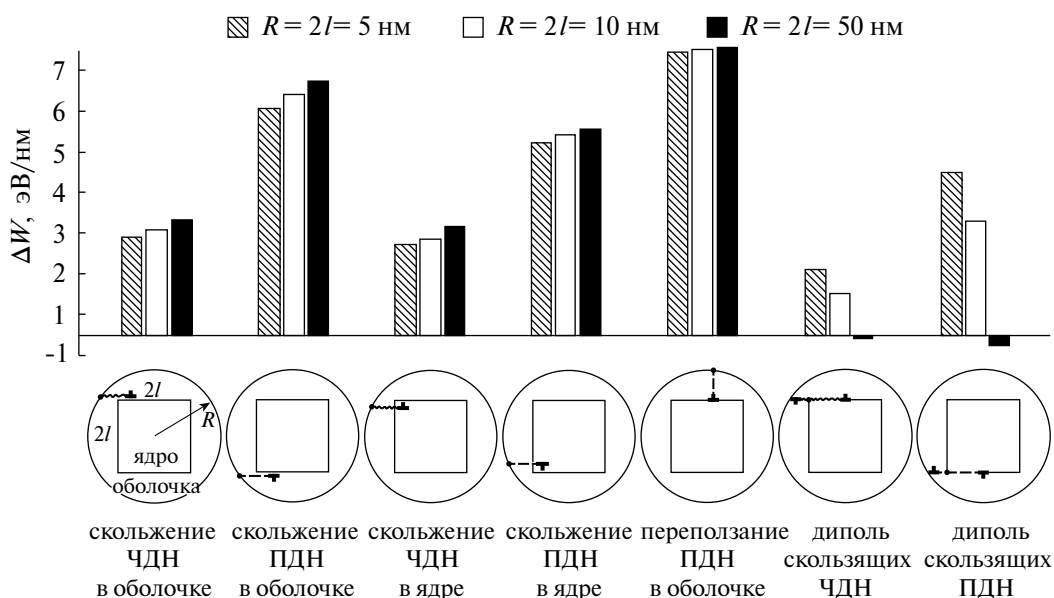


Рис. 5. Энергетические барьеры ΔW для разных механизмов зарождения дислокаций в модельной нанопроволоке Au–Pd радиусом 5, 10 и 50 нм (по данным работы [61]). Под гистограммой приведены схемы действия этих механизмов (слева направо): скольжение частичной дислокации несоответствия (ЧДН) с поверхности нанопроволоки вдоль границы раздела внутри оболочки, скольжение полной дислокации несоответствия (ПДН) с поверхности нанопроволоки вдоль границы раздела внутри ядра, скольжение ЧДН с поверхности нанопроволоки вдоль границы раздела внутри ядра, переползание ПДН с поверхности нанопроволоки к границе раздела, испускание ребром ядра диполя скользящих ЧДН, испускание ребром ядра диполя скользящих ПДН. Здесь R — радиус нанопроволоки, $2l$ — сторона квадратного сечения ядра.

проволока и оболочка, тем ближе к центру границы должна быть эта ЧДН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный краткий обзор показывает, что сочетание методов классической пространственной теории упругости и микромеханики дефектов позволяет адекватно описывать релаксацию напряжений несоответствия в рассмотренных кристаллических наногетероструктурах — композитных наночастицах, нанопроволоках и нанослоях.

Среди проблем, представляющих особый интерес в ближайшем будущем, можно отметить следующие направления исследований:

- 1) разработка моделей релаксации напряжений несоответствия в фасетированных нанопроволоках и наночастицах типа “ядро—оболочка”;
- 2) решение граничных задач теории упругости для определения полей напряжений несоответствия в неоднородных кристаллических наноструктурах с диффузными границами раздела;
- 3) разработка моделей релаксации напряжений несоответствия в неоднородных кристаллических наноструктурах с диффузными границами раздела.

Постановка и решение этих задач позволит получить новые результаты, которые, как ожидается, будут лучше отражать поведение дефектов, релаксацию напряжений и связанные с ней явления в реальных приборных наногетероструктурах.

Обзор подготовлен в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме НИР 124041100008-5 для ИПМаш РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Freund L.B., Suresh S.* Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. Cambridge: University Press, 2004. 750 p.
2. *Gutkin M. Yu., Kolesnikova A.L., Romanov A.E.* Nano-mechanics of stress relaxation in composite low-dimensional structures / Altenbach H., Öchsner A. (eds.) Encyclopedia of Continuum Mechanics. Springer, Berlin and Heidelberg. 2020. P. 1778–1799.
3. *Smirnov A.M., Krasnitskii S.A., Rochas S.S., Gutkin M. Yu.* Critical conditions of dislocation generation in core-shell nanowires: A review // Rev. Adv. Mater. Technol. 2020. V. 2. No. 3. P. 19–43.
4. *Романов А.Е., Колесникова А.Л., Гуткин М.Ю.* Внутренние напряжения и структурные дефекты в нанопроволоках // ПММ. 2022. Т. 86. № 4. С. 527–550.
5. *Frank F.C., van der Merwe J.H.* One-dimensional dislocations. I. Static theory // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 1949. V. 198. No. 1052. P. 205–216.
6. *Matthews J.W.* Defects associated with the accommodation of misfit between crystals // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. No. 1. P. 126–133.
7. *Matthews J.W.* Misfit dislocations / Nabarro F.R.N. (ed.) Dislocations in Solids. Amsterdam: North-Holland, 1979. V. 2. P. 461–545.
8. *Jesser W.A., van der Merwe J.H.* The prediction of critical misfit and thickness in epitaxy / Nabarro F.R.N. (ed.) Dislocations in Solids. Amsterdam: Elsevier, 1989. V. 8. P. 421–460.
9. *Nix W.D.* Mechanical properties of thin films // Metall. Trans. A. 1989. V. 20. No. 11. P. 2217–2245.
10. *Jain S.C., Willis J.R., Bullough R.* A review of theoretical and experimental work on the structure of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ strained layers and superlattices, with extensive bibliography // Adv. Phys. 1990. V. 39. No. 2. P. 127–190.
11. *Fitzgerald E.A.* Dislocations in strained layer epitaxy: theory, experiment, and applications // Mater. Sci. Rep. 1991. V. 7. No. 1. P. 87–142.
12. *Van der Merwe J.H.* Strain relaxation in epitaxial overlayers // J. Electron. Mater. 1991. V. 20. No. 10. P. 793–803.
13. *Gutkin M. Yu., Kolesnikova A.L., Romanov A.E.* Misfit dislocations and other defects in thin films // Mater. Sci. Eng. A. 1993. V. 164. Nos. 1–2. P. 433–437.
14. *Jesser W.A., Kui J.* Misfit dislocation generation mechanisms in heterostructures // Mater. Sci. Engng. A. 1993. V. 164. Nos. 1–2. P. 101–110.
15. *Beanland R., Dunstan D.J., Goodhew P.J.* Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy // Adv. Phys. 1996. V. 45. No. 2. P. 87–146.
16. *Jain S.C., Harker A.H., Cowley R.A.* Misfit strain and misfit dislocations in lattice mismatched epitaxial layers and other systems // Philos. Mag. A. 1997. V. 75. No. 6. P. 1461–1515.
17. *Vdovin V.I.* Misfit dislocations in epitaxial heterostructures: mechanisms of generation and multiplication // Phys. Stat. Sol. (a). 1999. V. 171. No. 1. P. 239–250.
18. *Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Чикичев С.И.* Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур // УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 689–715.
19. *Тхорик Ю.А., Хазан Л.С.* Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка, 1983. 304 с.
20. *Миљвидский М.Г., Освенский В.Б.* Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 160 с.
21. *Ayers J.E., Kujofsa T., Rago P., Raphael J.E.* Heteroepitaxy of semiconductors: Theory, growth, and characterization, 2nd edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 2017. 627 p.

22. Trusov L.I., Tanakov M. Yu., Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E. Relaxation of elastic stresses in overlaid microcrystals // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 114. Nos. 1–2. P. 133–140.
23. Gutkin M. Yu., Romanov A.E. Misfit dislocations in a thin two-phase heteroepitaxial plate // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1992. V. 129. No. 1. P. 117–126.
24. Gutkin M. Yu., Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Misfit dislocations in wire composite solids // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000. V. 12. No. 25. P. 5391–5401.
25. Sheinerman A.G., Gutkin M. Yu. Misfit disclinations and dislocation walls in a two-phase cylindrical composite // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2001. V. 184. No. 2. P. 485–505.
26. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Misfit dislocation loops in composite nanowires // *Phil. Mag.* 2004. V. 84. No. 20. P. 2103–2118.
27. Aifantis K.E., Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Nucleation of misfit dislocations and plastic deformation in core/shell nanowires // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. No. 30. P. 4731–4757.
28. Colin J. Prismatic dislocation loops in strained core-shell nanowire heterostructures // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. No. 5. Art. 054118.
29. Chu H.J., Wang J., Zhou C.Z., Beyerlein I.J. Self-energy of elliptical dislocation loops in anisotropic crystals and its application for defect-free core/shell nanowires // *Acta Mater.* 2011. V. 59. No. 18. P. 7114–7124.
30. Gutkin M. Yu., Kuzmin K.V., Sheinerman A.G. Misfit stresses and relaxation mechanisms in a nanowire containing a coaxial cylindrical inclusion of finite height // *Phys. Stat. Solidi B*. 2011. V. 248. No. 7. P. 1651–1657.
31. Ertekin E., Greaney P.A., Chrzan D.C., Sands T.D. Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. No. 11. Art. 114325.
32. Glas F. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. No. 12. Art. 121302.
33. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Misfit dislocations in nanocomposites with quantum dots, nanowires and their ensembles // *Adv. Phys.* 2006. V. 55. Nos. 7–8. P. 627–689.
34. Kavanagh K.L. Misfit dislocations in nanowire heterostructures // *Semicond. Sci. Technol.* 2010. V. 25. No. 2. Art. 024006.
35. Glas F. Strain in nanowires and nanowire heterostructures // *Semicond. Semimetals*. 2015. V. 93. P. 79–123.
36. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. Том II. Нанослойные структуры. СПб.: Янус, 2005. 352 с.
37. Гуткин М.Ю. Прочность и пластичность нанокомпозитов: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2011. 165 с.
38. Овидько И.А., Шейнерман А.Г. Механика нанопроволок и наноструктурных пленок. СПб.: Экслибрис-Норд, 2011. 181 с.
39. Gutkin M. Yu. Misfit stress relaxation in composite nanoparticles // *Int. J. Eng. Sci.* 2012. V. 61. Special Issue. P. 59–74.
40. Kolesnikova A.L., Gutkin M. Yu., Krasnitskii S.A., Romanov A.E. Circular prismatic dislocation loops in elastic bodies with spherical free surfaces // *Intern. J. Sol. Struct.* 2013. V. 50. No. 10. P. 1839–1857.
41. Chernakov A.P., Kolesnikova A.L., Gutkin M. Yu., Romanov A.E. Periodic array of misfit dislocation loops and stress relaxation in core-shell nanowires // *Int. J. Eng. Sci.* 2020. V. 156. Art. 103367.
42. Krasnitskii S.A., Smirnov A.M., Gutkin M. Yu. Pair interaction of coaxial circular prismatic dislocation loops in elastic solids with spherical surfaces // *Mater. Phys. Mech.* 2020. V. 44. No. 1. P. 116–124.
43. Kolesnikova A.L., Chernakov A.P., Gutkin M. Yu., Romanov A.E. Prismatic dislocation loops in crystalline materials with empty and coated channels // *Europ. J. Mech. – A/Solids*. 2022. V. 94. Art. 104612.
44. Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Красницкий С.А., Романов А.Е. Петли дислокаций несоответствия в композитных наночастицах типа ядро-оболочка // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 4. С. 695–702.
45. Gutkin M. Yu., Kolesnikova A.L., Mikheev D.S., Romanov A.E. Misfit stresses and their relaxation by misfit dislocation loops in core-shell nanoparticles with truncated spherical cores // *Europ. J. Mech. – A/Solids*. 2020. V. 81. Art. 103967.
46. Gutkin M. Yu., Kolesnikova A.L., Krasnitskii S.A., Romanov A.E., Shalkovskii A.G. Misfit dislocation loops in hollow core-shell nanoparticles // *Scripta Mater.* 2014. V. 83. No. 1. P. 1–4.
47. Krauchanka M. Yu., Krasnitskii S.A., Gutkin M. Yu., Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Circular loops of misfit dislocations in decahedral core-shell nanoparticles // *Scripta Mater.* 2019. V. 167. P. 81–85.
48. Kolesnikova A.L., Gutkin M. Yu., Proskura A.V., Morozov N.F., Romanov A.E. Elastic fields of straight wedge disclinations axially piercing bodies with spherical free surfaces // *Int. J. Sol. Struct.* 2016. V. 99. P. 82–96.
49. Петров Д.А., Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Романов А.Е. Критические условия образования прямолинейных дислокаций несоответствия в композитных наночастицах / Материалы LXVI Международной конференции “Актуальные проблемы прочности” (АПП-2023), 23–27 сентября, Зеленогорск. Санкт-Петербург, Россия. Издательство ВВМ, СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. С. 27.
50. Петров Д.А., Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Романов А.Е. Краевая дислокация в упругом шаре / XIII Всероссийский Съезд по теоретической и прикладной механике: сборник тезисов докладов в 4 томах, 21–25 августа 2023 г., Санкт-Петербург. Т. 4. Материалы симпозиумов и Исторической сессии. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. С. 501–503.
51. Romanov A.E., Kolesnikova A.L., Gutkin M. Yu. Elasticity of a cylinder with axially varying dilatational eigenstrain // *Int. J. Sol. Struct.* 2021. V. 213. P. 121–134.
52. Kolesnikova A.L., Chernakov A.P., Gutkin M. Yu., Romanov A.E. Misfit strain induced out-of-interface prismatic dislocation loops in axially inhomogeneous

- hybrid nanowires // *Extr. Mech. Lett.* 2022. V. 56. No. 10. Art. 101861.
53. *Владимиров В.И., Гуткин М.Ю., Романов А.Е.* Влияние свободной поверхности на равновесное напряженное состояние в гетероэпитаксиальных системах // *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1988. № 6. С. 46–51.
 54. *Гуткин М.Ю., Микаелян К.Н., Овидько И.А.* Равновесные конфигурации частичных дислокаций несоответствия в тонкопленочных гетеросистемах // *ФТТ.* 1998. Т. 40. № 11. С. 2059–2064.
 55. *Kolesnikova A.L., Ovid'ko I.A., Romanov A.E.* Misfit disclination structures in nanocrystalline and polycrystalline films // *Sol. State Phenom.* 2002. V. 87. P. 265–275.
 56. *Gutkin M. Yu., Panpurin S.N.* Spontaneous formation and equilibrium distribution of cylindrical quantum dots in atomically inhomogeneous pentagonal nanowires // *J. Macromol. Sci. Part B: Physics.* 2013. V. 52. No. 12. P. 1756–1769.
 57. *Гуткин М.Ю., Панпурин С.Н.* Равновесные ансамбли квантовых точек в пентагональных нанопроволоках неоднородного атомного состава // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 6. С. 1141–1147.
 58. *Popovitz-Biro R., Kretinin A., Von Huth P., Shtrikman H.* InAs/GaAs core-shell nanowires // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. No. 9. P. 3858–3865.
 59. *Михеев Д.С., Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Красницкий С.А., Романов А.Е.* Напряженно-деформированное состояние и механизмы его релаксации в сферической композитной наночастице с ядром в форме усеченного шара / XIII Всероссийский Съезд по теоретической и прикладной механике: сборник тезисов докладов в 4 томах. 21–25 августа 2023 г. Санкт-Петербург. Т. 4. Материалы симпозиумов и Исторической сессии. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. С. 489–491.
 60. *Mikaelyan K.N., Gutkin M. Yu., Borodin E.N., Romanov A.E.* Dislocation emission from the edge of a misfitting nanowire embedded in a free-standing nanolayer // *Int. J. Sol. Struct.* 2019. V. 161. P. 127–135.
 61. *Smirnov A.M., Krasnitckii S.A., Gutkin M. Yu.* Generation of misfit dislocations in a core-shell nanowire near the edge of prismatic core // *Acta Mater.* 2020. V. 186. P. 494–510.
 62. *Малышев К.Л., Гуткин М.Ю., Романов А.Е., Ситникова А.А., Сорокин Л.М.* Дислокационные модели и дифракционный контраст стержнеобразных дефектов в кремнии / Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР № 1109. Л.: Издательство ФТИ, 1987. 43 с.
 63. *Krasnitckii S.A., Smirnov A.M., Gutkin M. Yu.* Misfit stresses in a core-shell nanowire with core in the form of long parallelepiped // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 690. Art. 012022.
 64. *Krasnitckii S.A., Smirnov A.M., Gutkin M. Yu.* Misfit stress and energy in composite nanowire with polygonal core // *Intern. J. Eng. Sci.* 2023. V. 193. Art. 103959.

DISLOCATION MECHANISMS OF MISFIT STRESS RELAXATION IN CRYSTALLINE NANOHETEROSTRUCTURES

M. Yu. Gutkin^{1,2,3,*}, A. L. Kolesnikova^{1,2}, S. A. Krasnitckii², K. N. Mikaelyan¹, D. S. Mikheev³, D. A. Petrov¹, A. E. Romanov^{2,4}, A. M. Smirnov², and A. P. Chernakov^{1,4}

¹*Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178 Russia*

²*ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia*

³*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251 Russia*

⁴*Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: m.y.gutkin@gmail.com

A brief review of theoretical models describing the dislocation mechanisms of misfit stress relaxation in crystalline nanoheterostructures of lower dimension, such as composite nanoparticles, nanowires, and nanolayers is presented. The critical conditions for the appearance of the first misfit dislocations in such nanoheterostructures are determined. The equilibrium distribution density was calculated for the circular prismatic loops of misfit dislocations in core-shell nanowires and proved to be in good agreement with the results of experimental observations. Energy barriers have been found for the nucleation of misfit dislocations in composite nanowires with a core shaped as a rectangular prism and in composite nanolayers with long prismatic inclusions. The lowest barriers are shown to occur upon the emission of partial or perfect dislocation dipoles by the edges of inclusions, depending on the characteristic dimensions of a heterostructure. The directions of further studies in this area were proposed.

Keywords: dislocations, misfit stress, nanoheterostructures, nanoparticles, nanowires, nanolayers, theoretical models

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 532.739.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРБЕНИТРИДОВ В ТРУБНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ С Мо И Nb ПРИ НАГРЕВЕ ПОД ПРОКАТКУ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. И. И. Горбачев^{а,*}, В. В. Попов^а, Д. М. Хабибуллин^б, Н. В. Урцев^б

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

^бИсследовательско-технологический центр “Аусферр”, ул. Ломоносова, 11/1, Магнитогорск, 455000 Россия

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

Поступила в редакцию 27.06.2024 г.

После доработки 16.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

На основе CALPHAD-метода построено термодинамическое описание системы Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N и выполнены расчеты растворимости карбонитридов в аустените для низколегированных малоуглеродистых сталей с Mo и Nb. Проанализированы закономерности влияния состава сплава и температуры на состав и количество карбонитридных фаз, а также на концентрацию элементов в твердом растворе.

Ключевые слова: моделирование, термодинамика, низколегированные стали, растворимость, карбонитриды, CALPHAD-метод, фазовое равновесие

DOI: 10.31857/S0015323024110062, EDN: INDPWK

ВВЕДЕНИЕ

Возросшие требования к материалам для магистральных трубопроводов требуют применения сталей повышенной прочности [1]. Современные технологии производства и обработки трубных сталей классов прочности K60–K65 являются сложными и наукоемкими. Технологии должны обеспечивать управление структурообразованием на всех этапах производства стального проката, которые включают выплавку, кристаллизацию непрерывно литого сляба, нагрев под прокатку, выдержку в аустенитной области, стадии многопроходных черновой и чистовой горячей прокатки, разделенные междеформационными паузами, и контролируемое охлаждение полосы.

Низколегированные стали классов прочности K60–K65 содержат менее 0.08%С, ≤2.0 %Mn, карбонитридообразующие элементы (Nb, V, Ti) с суммарным содержанием менее 0.5% и ~0.2 %Mo (здесь и далее все указано в весовых процентах) [2–5].

Нагрев под прокатку и выдержка в аустенитной области являются одним из важных этапов, обеспечивающих формирование структуры, необходимой для получения требуемого комплекса свойств материала. При нагреве и последующей

выдержке происходит рост аустенитного зерна и частичное или полное растворение карбонитридных выделений. При этом нужно не допустить интенсивного роста аустенитного зерна при температуре нагрева под прокатку и одновременно обеспечить растворение карбонитридов.

Сдерживание роста аустенитного зерна при нагреве под прокатку обычно обеспечивают нитриды титана. Поэтому температура нагрева не должна превышать температуру растворения этих выделений. С другой стороны, в процессе нагрева необходимо обеспечить растворение карбонитридов ванадия и ниобия, сформировавшихся на предшествующих этапах технологического процесса. Их последующее выделение в процессе горячей деформации и дальнейшего охлаждения обеспечивает торможение рекристаллизации и дисперсионное упрочнение.

Кроме того, необходимо учитывать, что понижение температуры нагрева под прокатку обеспечивает снижение расхода энергоносителя и способствует снижению угара металла в печи, уменьшению толщины обезуглероженного слоя и степени вскрытия поверхностных дефектов.

Таким образом, при выборе температуры нагрева под прокатку нужно обеспечить сохра-

нение нитридов титана, сдерживающих рост аустенитного зерна, и практически полное растворение карбонитридов ванадия и ниобия.

Получить надежную информацию о растворимости карбонитридов в стали конкретного химического состава можно в результате термодинамических расчетов, и затем на основе этой информации выбрать оптимальную температуру нагрева под прокатку. Такой подход использовался, например, в работе [6] при выборе оптимальной температуры нагрева под прокатку в условиях стана 5000 ОАО ММК.

В настоящей работе ставилась задача выполнить термодинамические расчеты растворимости карбонитридов в стали 06Г2МБ, производимой на Магнитогорском металлургическом комбинате. Структура и свойства этой стали подробно исследованы в работах [4, 5, 7, 8]. Полученные здесь результаты могут быть полезны при выборе оптимального состава стали и температуры нагрева под прокатку.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Описание строилось на основе CALPHAD-метода [9]. При проведении расчетов были учтены только конденсированные фазы, для описания которых применялась подрешеточная модель Хиллerta–Стаффонсона [10], обобщенная Агреном и Сандманом для нескольких подрешеток [11].

В настоящей работе в качестве базовых были взяты системы Fe–V–Nb–Ti–C–N и Fe–M–V–Nb–Ti–C–N (M = Al, Cr, Mn, Ni или Si), использованные, соответственно, в [12, 13] для исследования карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях. Чтобы выполнить расчеты для сталей типа 06Г2МБ, описание было дополнено параметрами с Mo.

При составлении описания системы Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N, которое моделирует указанные стали, использовалось удобное свойство CALPHAD-метода, которое позволяет аддитивным образом собирать описание системы большего порядка из описаний ее подсистем. При этом в целях совместимости отбирались только те термодинамические оценки, которые опирались на базу данных SGTE для чистых элементов [14], уже давно ставшей стандартом де-факто.

В литературе представлено не так уж много термодинамических оценок систем с Mo, которые можно было бы использовать для построения описания систем, моделирующих стали типа 06Г2МБ. Одна из самых свежих статей — 2014 г. [15] — посвящена системе Fe–Mo. Но интерметаллидные фазы, параметры для которых, в ос-

новном, и предложены в [15], могут появляться лишь при количестве Mo в сплаве более 5 ат. % (по крайней мере, в равновесии с аустенитом). Поэтому описание, предложенное в [15], не представляет интереса в рамках настоящей работы. Однако в [15] можно отметить параметр L для жидкой фазы:

$$L_{\text{Fe,Mo}}^{\text{Liq}} = -11712 + 2.917T, \quad (1)$$

который был получен с учетом актуальной экспериментальной информации и может быть полезен при проведении термодинамических расчетов в сталях. Однако как параметры для жидкой, так и для других фаз из [15] к настоящему времени еще не прошли проверку на совместимость с описаниями других подсистем данных сталей, поэтому, по-видимому, к ним пока следует относиться осторожно.

Поскольку в низколегированных сталях типа 06Г2МБ образование интерметаллидов вряд ли возможно, при проведении расчетов для таких сталей — с количеством Mo менее 1% — более важны параметры для различных карбидных и нитридных фаз, чем для интерметаллидов. В системе Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N молибден может самостоятельно формировать карбиды — η , ξ и sph-фазы, а также входить в состав карбидов и карбонитридов с ГЦК- и ГПУ-структурой.

В 1992 г. по системе Fe–Cr–Mo–C почти одновременно вышли две работы — Хиллerta Киу [16] и Киу [17], в которых, в том числе, представлены параметры для карбидов, содержащих Mo. Обе опираются на описания подсистем Fe–Cr–Mo из [18] и Fe–Mo–C из [19]. В настоящей работе была использована оценка, предложенная в [17], так как в ней (как отмечается самим автором [17]) учитываются некоторые экспериментальные данные, которые были проигнорированы в [16].

К настоящему времени единственная оценка параметров для системы Mo–N предложена в [20]. Однако несмотря на то, что эта работа уже относительно старая, оценка, представленная там, к настоящему времени неоднократно использовалась в составе описаний систем большего порядка, и, таким образом, достаточно хорошо себя зарекомендовала. В настоящей работе термодинамические параметры для подсистемы Mo–N были взяты нами из [20].

Молибден может взаимодействовать с другими элементами, будучи в твердом растворе, а также в составе комплексных карбонитридов. Поэтому, чтобы уточнить поведение системы с Mo, описание было дополнено соответствующими параметрами. Так, параметры для подсистемы Ti–Mo–C–N были взяты из [21] (в литературе встречаются и другие оценки для различных систем, включающих Mo и Ti, но только в [21]

предложены параметры для фаз с ГЦК-решеткой) и для подсистемы Mo–Nb–C — из [22]. В [23] предложено описание системы Nb–Si–Mo, однако от него пришлось отказаться, так как оно опирается на другой набор параметров для Mo–Nb, нежели в [22].

Таким образом, при проведении расчетов, помимо твердых растворов, учитывалась возможность образования следующих фаз:

- карбонитридов с ГЦК-структурой. Подрешеточная формула $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Si}, \text{Ti})_1(\text{C}, \text{N}, \text{Va})_1$, где Va — структурные вакансии;
- карбонитридов с ГПУ-структурой. $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Si}, \text{Ti})_1(\text{C}, \text{N}, \text{Va})_{0.5}$;
- η -карбид. $(\text{Mo}, \text{Nb})_1(\text{C}, \text{Va})_1$;
- ξ -карбид. $(\text{Fe}, \text{Mo})_3(\text{C})_1$;
- sph-карбид. $(\text{Mo})_1(\text{C})_1$;
- M_6C . $(\text{Fe})_2(\text{Mo})_2(\text{Fe}, \text{Mo})_2(\text{C})_1$;
- M_{23}C_6 . $(\text{Fe}, \text{Mn})_{20}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mo})_3(\text{C})_6$;
- M_7C_3 . $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mo})_7(\text{C})_3$;
- Mo_3C_2 . $(\text{Mo})_3(\text{C})_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнялись с помощью программы IMP Equilibrium [24], реализованной на основе алгоритма [25]. Целью расчетов являлось исследование растворимости вторых фаз при нагреве

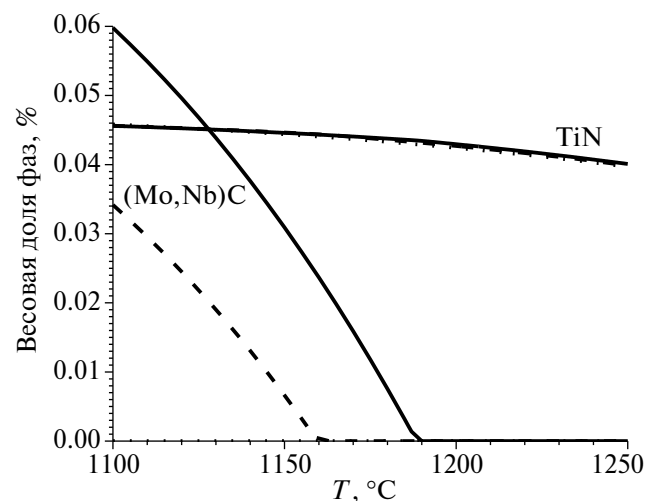


Рис. 1. Расчетная зависимость доли фаз от температуры для различного содержания Nb в стали 06Г2МБ. Пунктир — 0.3% Nb, штриховая линия — 0.5% Nb, сплошная — 0.7% Nb.

Таблица 1. Состав стали 06Г2МБ

C	Mn	Mo	N	Nb	Si	Ti	Fe
0.06	1.5	0.2	0.006	0.05	0.1	0.02	Ост.

и выдержке сталей типа 06Г2МБ в аустенитной области.

Предварительные оценки показали, что большинство элементов, кроме Nb и Ti, в пределах элементного состава данной стали не оказывает существенного влияния на ее фазовый состав. Однако Ti в данной стали является нормируемой примесью, а не легирующим элементом, поэтому исследование его влияния на фазовый состав в рамках настоящей работы не представляет большого интереса, и при проведении расчетов оценивалась только степень влияния Nb. Расчеты были проведены для усредненного (типичного) состава стали (табл. 1), а также в диапазоне концентрации Nb от 0.03 до 0.07 %. Результаты расчетов приведены на рис. 1–3.

Из результатов расчетов следует, что при нагреве под прокатку сталей типа 06Г2МБ в равновесии с аустенитом присутствуют лишь две карбонитридные фазы с ГЦК-решеткой. Одна из них по составу близка к TiN (на графике так и обозначена), а вторая — примерно соответствует $(\text{Mo}_{0.17}\text{Nb}_{0.83})\text{C}$ (на графике обозначена “(Mo,Nb)C”). Никакие другие фазы в этом температурном интервале не образуются.

TiN присутствует в стали вплоть до 1250°C, в то время как (Mo, Nb)C полностью растворяется в интервале 1100–1200°C в зависимости от состава стали.

Чем больше в стали Nb, тем больше его в аустените, тем большее количество (Mo, Nb)C и

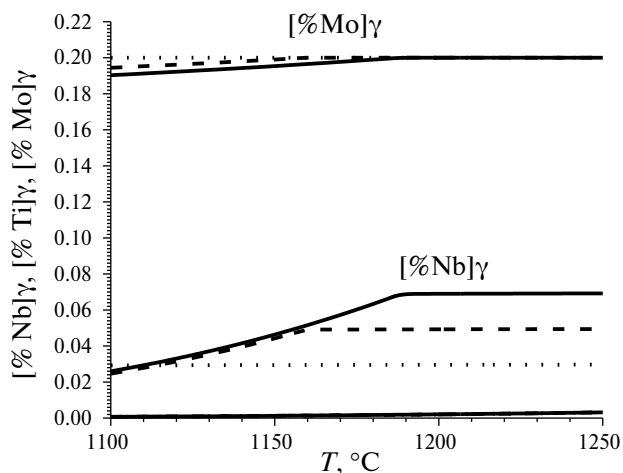


Рис. 2. Расчетная зависимость количества Mo, Nb и Ti в аустените от температуры для различного содержания Nb в стали 06Г2МБ. Пунктир — 0.3% Nb, штриховая линия — 0.5% Nb, сплошная — 0.7% Nb.

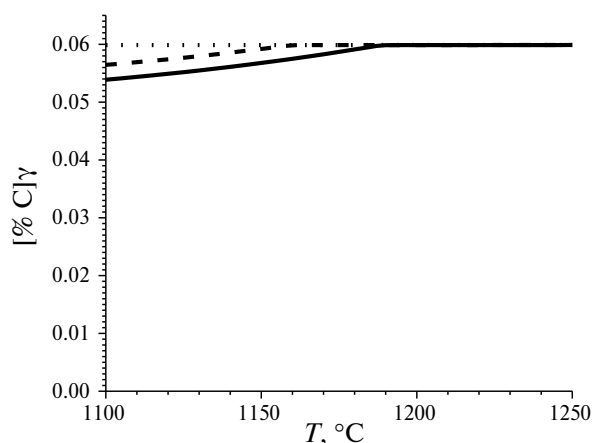


Рис. 3. Расчетная зависимость количества С в аустените от температуры для различного содержания Nb в стали 06Г2МБ. Пунктир — 0.3% Nb, штриховая линия — 0.5% Nb, сплошная — 0.7% Nb.

тем при более высокой температуре происходит растворение (Mo,Nb)C. На количество TiN и Ti в твердом растворе Nb влияет слабо.

Молибден, хоть и входит в заметном количестве в состав одной из карбонитридных фаз, по большей части находится в твердом растворе. Марганец и кремний тоже практически не связываются в карбонитриды и остаются в твердом растворе. Так как углерод преимущественно связывается только в (Mo, Nb)C, при полном растворении данной фазы его количество в аустените (как видно из рис. 3) соответствует такому во всем сплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе CALPHAD-метода построено термодинамическое описание системы Fe—Mn—Mo—Nb—Si—Ti—C—N, моделирующее низколегированные стали с Nb и Mo типа 06Г2МБ, и рассчитана зависимость фазового состава стали 06Г2МБ от температуры и количества легирующих элементов для нагрева под прокатку. Показано, что в исследованном интервале составов и температур в равновесии с аустенитом могут сосуществовать фазы, близкие по составу к TiN и (Mo_{0.17}Nb_{0.83})C. Проведенные расчеты показывают, что оптимальной температурой нагрева под прокатку для данной стали является ~ 1200°C, поскольку при этой температуре нитриды титана, сдерживающие рост аустенитного зерна, практически не растворяются, а фаза на основе карбида ниобия растворяется полностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Функция” № 122021000035-6).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пышминцев И.Ю., Смирнов М.А. Структура и свойства сталей для магистральных трубопроводов. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2019. 242 с.
2. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Салганик В.М. Основные структурные факторы упрочнения низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей после контролируемой прокатки // Митом. 2009. № 1. С. 41–45.
3. Урцев В.Н., Корнилов В.Л., Шмаков А.В., Краснов М.Л., Стеканов П.А., Платов С.И., Мокишин Е.Д., Урцев Н.В., Счастливцев В.М., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. Формирование структурного состояния высокопрочной низколегированной стали при горячей прокатке и контролируемом охлаждении // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1335–1344.
4. Danilov S.V., Urtsev N.V., Maslennikov K.B., Urtsev V.N., Lobanov M.L. Influence of structural and textural states of low-carbon steels on the cracking resistance of tube products // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2315. P. 030006.
5. Lobanov M.L., Khotinov V.A., Urtsev V.N., Danilov S.V., Urtsev N.V., Platov S.I., Stepanov S.I. Tensile Deformation and Fracture Behavior of API-5L X70 LinePipe Steel // Materials. 2022. V. 15. P. 501.
6. Салганик В.М., Шмаков А.В., Попов В.В. Радиональные режимы контролируемой прокатки на стане 5000 трубной заготовки с пониженной температурой // Сталь. 2009. № 10. С. 47–50.
7. Лобанов М.Л., Данилов С.В., Струин А.О., Бородин М.Д., Пышминцев И.Ю. Структурная и текстурная наследственность при g↔a-превращениях в малоуглеродистой низколегированной трубной стали // Вестник южноуральского государственного университета. 2016. Т. 16. № 2. С. 46–54.
8. Платов С.И., Краснов М.Л., Урцев Н.В., Данилов С.В., Лобанов М.Л. Структурно-текстурные состояния штрипсов стали 06Г2МБ после контролируемой термомеханической обработки // Митом. 2020. № 1. С. 56–61.
9. Lukas H.L., Fries S.G. and Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, 2007. 324 p.
10. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scand. 1970. V. 24. № 10. P. 3618–3626.
11. Sundman B., Agren J. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications // J. Phys. Chem. of Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297–301.
12. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамические расчеты карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях с V, Nb и Ti // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 74–81.
13. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Расчеты влияния легирующих добавок (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях // ФММ. 2016. Т. 117. № 12. С. 1277–1287.
14. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // Calphad. 1991. V. 15. No. 4. P. 317–425.

15. *Rajkumar V.B., Hari Kumar K.C.* Thermodynamic modeling of the Fe–Mo system coupled with experiments and *ab initio* calculations // *J. Alloys Compounds*. 2014. V. 611. P. 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.030>.
16. *Hillert M., Qiu C.* A reassessment of the Fe–Cr–Mo–C system // *JPE*. 1992. V. 13. P. 512–521. <https://doi.org/10.1007/BF02665764>
17. *Qiu C.* An analysis of the Cr–Fe–Mo–C system and modification of thermodynamic parameters // *ISIJ International*. 1992. V. 32. № 10. P. 1117–1127. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.1117>
18. *Andersson J.O., Lange N.* An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mo system // *Metall Trans A*. 1988. V. 19. P. 1385–1394. <https://doi.org/10.1007/BF02674012>
19. *Andersson J.O.* A thermodynamic evaluation of the Fe–Mo–C system // *Calphad*. 1988. V. 12. № 1. P. 9–23. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90025-9)
20. *Frisk K.* A thermodynamic evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems // *Calphad*. 1991 V. 15. № 1. P. 79–106. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90028-I](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90028-I)
21. *Chung H.-J., Shim J.-H., Lee D.N.* Thermodynamic evaluation and calculation of phase equilibria of the Ti–Mo–C–N quaternary system // *J. Alloys Compounds*. 1999. V. 282. № 1–2. P. 142–148. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00711-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00711-7)
22. *Zhang C., Peng Y., Zhou P., Zhang W., Du Y.* Thermodynamic assessment of the C–Nb–Mo system over the entire composition and temperature ranges // *Calphad*. 2015. V. 51. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.09.001>
23. *Geng T., Li Ch., Zhao X., Xu H., Du Zh., Guo C.* Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Mo system // *Calphad*. 2010. V. 34. № 3. P. 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.003>
24. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2011618874 / IMP Equilibrium. 15.11.2011.
25. *Понов В.В., Горбачев И.И.* Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета // *ФММ*. 2004. Т. 98. № 4. С. 11–21.

SOLUBILITY STUDY OF CARBONITRIDES IN LOW-ALLOY PIPE STEELS WITH Mo AND Nb AT HEATING FOR ROLLING BASED ON THERMODYNAMIC CALCULATIONS

I. I. Gorbachev^{1,*}, V. V. Popov¹, D. M. Khabibulin², and N. V. Urtsev²

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

²*Research and Technology Center “Ausferr”, Magnitogorsk, 455000 Russia*

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

Based on the CALPHAD method, a thermodynamic description of the Fe–Mn–Mo–Nb–Si–Ti–C–N system has been constructed, and the solubility of carbonitrides in austenite has been calculated for API 5L low-alloy low-carbon steels with Mo and Nb. The patterns of influence of alloy composition and temperature on the composition and amount of carbonitride phases, as well as on the concentration of elements in the solid solution have been analyzed.

Keywords: modeling, thermodynamics, low-alloy steels, solubility, carbonitrides, CALPHAD method, phase equilibrium

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 536.912

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. Р. М. Кичигин^а, П. В. Чирков^{а, *}, А. В. Караваев^а, В. В. Дремов^а

^аРоссийский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский Научно-Исследовательский
Институт Технической Физики им. академика Е.И. Забабахина, Снежинск, 456770 Россия

*e-mail: chirkovpv@vniitf.ru

Поступила в редакцию 20.07.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

Осуществлен выбор и верификация моделей межатомного взаимодействия для молекулярно-динамического моделирования кристаллизации из расплава применительно к бинарным системам со значительным отличием температур солидуса и ликвидуса на примере сплавов Cu–Ni и Mo–Ni. Выполнена верификация используемых потенциалов на основе термодинамических расчетов равновесных параметров плавления и по доступным экспериментальным данным. Определены условия образования, характеристики и особенности эволюции кристаллической структуры в процессе затвердевания бинарных систем и сплавов со значительным отличием температур солидуса и ликвидуса. Проведены крупномасштабные атомистические расчеты перераспределения компонент бинарного сплава Mo–Ni при его кристаллизации из расплава.

Ключевые слова: бинарные сплавы, Cu–Ni, Mo–Ni, солидус, ликвидус, классическая молекулярная динамика, межатомные потенциалы взаимодействия

DOI: 10.31857/S0015323024110074, **EDN:** IMJWES

ВВЕДЕНИЕ

Механические и инженерные характеристики конструкционных материалов в значительной мере определяются микроструктурой материала: наличием инородных включений, структурой дефектов кристаллической решетки и т.п. Именно условия, в которых происходит процесс затвердевания, оказывают существенное влияние на фазовый состав, зеренную структуру, плотность дефектов и другие микроскопические параметры. При затвердевании бинарных систем и сплавов могут проявляться дополнительные особенности роста кристаллической фазы, связанные с отличием температур солидуса и ликвидуса, отличиями базовых кристаллических структур, эвтектидными распадами.

Одним из эффективных современных расчетно-теоретических методов детального исследования процессов кристаллизации материалов на микроуровне является атомистическое моделирование [1–4]. Классическая Молекулярная Динамика (КМД) для описания взаимодействия между частицами оперирует межатомными полуэмпирическими потенциалами и

способна включать в расчет до нескольких миллиардов атомов при использовании массового распараллеливания на современных суперкомпьютерах, позволяя тем самым моделировать различные, достаточно представительные с точки зрения описания реальных физических явлений и процессов, системы. Однако в отличие от первопринципных методов атомистического моделирования используемые в КМД потенциалы межатомного взаимодействия содержат ряд параметров, которые подбираются из условия наилучшего воспроизведения в расчетах экспериментальных данных и результатов первопринципных расчетов. Для моделирования металлов и металлических сплавов наибольшее распространение получили потенциалы межатомного взаимодействия, построенные на основе моделей погруженного атома (EAM — Embedded Atom Model и MEAM — Modified Embedded Atom Model) [5–7]. В последние несколько лет бурное развитие получил подход по разработке потенциалов для КМД с использованием алгоритмов машинного обучения. В таком подходе потенциалы для описания межатомных взаимодействий строятся не в виде физически обоснованной

функциональной зависимости и подбора параметров для нее, а в виде набора (часто весьма большого) простых дескрипторов. Построенный таким образом потенциал с помощью алгоритмов машинного обучения параметризуется в основном с учетом результатов первопринципных расчетов (используются энергетические, силовые характеристики моделируемых ансамблей и отдельных частиц), а также наборов имеющихся целевых экспериментальных данных. Использование таких многопараметрических машинно-обученных потенциалов позволяет с высокой точностью приближать результаты КМД-расчетов к первопринципным, при этом возможно проводить расчеты для намного больших по размерам систем [8–14].

Расчетно-теоретическое исследование кинетики фазового перехода, механизмов и особенностей формирования микроструктуры при затвердевании бинарных систем со значительным отличием температур солидуса и ликвидуса является главной целью настоящей работы. Было рассмотрено две бинарные металлические системы: Cu–Ni и Mo–Ni, принципиально отличающиеся видом фазовой диаграммы. КМД-расчеты проведены с помощью программного комплекса LAMMPS [16]. Анализ структуры виртуальных образцов и визуализация результатов выполнены с применением средств программного комплекса визуализации OVITO [17, 18]. Для определения типа атомной структуры использован метод Polyhedral Template Matching (PTM) [19].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Широко известно, что результаты, получаемые в КМД-моделировании, в значительной мере зависят от выбора используемой в конкретных расчетах модели межатомного взаимодействия, т.н. межатомного потенциала. Особенно сильно это проявляется в случае, когда необходимо корректное воспроизведение свойств различных фаз, а также кривых равновесия между ними. Корректное и подробное описание термодинамики и, в частности, фазового поведения многокомпонентных систем является одной из основных задач классической молекулярной динамики и служит важным критерием, позволяющим оценивать “качество” используемых потенциалов межатомного взаимодействия.

Для определения температуры плавления выполнен расчет термодинамических потенциалов Гиббса для кристалла и расплава методом неравновесного термодинамического интегрирования, реализация которого для LAMMPS была представлена в [20]. Суть данного метода

заключается в выполнении непрерывного перехода во время КМД-расчета от модельного гамильтониана, описываемого рассматриваемым межатомным потенциалом в состоянии с известным термодинамическим потенциалом [21]. Для кристаллических фаз удобно выполнять переход в состояние, описываемое гармоническим кристаллом Эйнштейна, а для расплавов — в идеальный газ. Процесс непрерывного изменения потенциала взаимодействия не является термодинамически обратимым, однако, как было показано в работе [20], при должном выборе времени перехода можно уменьшить расчетные погрешности до уровня менее 1 мэВ/атом. В настоящей работе для достижения данного уровня точности расчета свободной энергии использовали расчетные суперячейки из 108 000 атомов для Cu и Ni в ГЦК и жидкой фазах, а для Mo размеры систем составляли 128 000 атомов. Время перехода от исследуемого потенциала к модельному гамильтониану во всех расчетах составляло 200 пс с шагом интегрирования по времени 1 фс.

Система Cu–Ni является безэвтектидной бинарной системой с неограниченной растворимостью компонент друг в друге при повышенных температурах (выше 640 К) [22]. И чистая медь, и чистый никель при нулевом давлении во всем диапазоне температур вплоть до плавления имеют ГЦК-кристаллическую структуру. Температура плавления чистой меди при атмосферном давлении составляет 1357 К, чистого никеля — 1728 К [23]. Наибольшая разница температур солидуса и ликвидуса наблюдается для состава 50/50 и составляет ~50 К. Для КМД-моделирования сплавов Cu–Ni был использован межатомный ЕАМ-потенциал [24]. Для целей настоящей работы особенно важно, чтобы потенциал хорошо воспроизводил свойства жидкостей при температурах, близких к температуре плавления. В табл. 1 представлены температура плавления $T_{пл}$, скрытая теплота плавления $\Delta H_{пл}$, а также плотности расплава и ГЦК-фазы для Cu, Ni. Видно, что использованный потенциал ЕАМ Cu–Ni неплохо воспроизводит экспериментальные данные [23] для чистых компонент.

Из-за отличия базовых кристаллических структур (ОЦК для Mo и ГЦК для Ni), сильно отличающихся температур плавления чистых фаз молибдена (2896 К) и никеля (1728 К), а также ограниченной растворимости никеля в молибдене (~ 2 ат. %) сплавы молибдена с никелем (до 50 ат. % Ni) демонстрируют эвтектидный распад с очень большой разностью температур солидуса и ликвидуса [22]. Поэтому данная бинарная система очень интересна для КМД-моделирования с точки зрения описания особенностей микро-

Таблица 1. Параметры фазового перехода кристалл–расплав в системе Cu–Ni и Mo–Ni. Сравнение результатов КМД-расчетов с экспериментальными данными [23], $T_{пл}$ — температура плавления, $\Delta H_{пл}$ — скрытая теплота плавления, $\Delta V_{пл}/V_{ТВ}$ — изменение объема при плавлении, $\rho_{пл}^{ТВ}$ и $\rho_{пл}^{ж}$ плотности твердой фазы и жидкости в точке плавления

Металл	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/кг}$	$\Delta V_{пл}/V_{ТВ}, \%$	$\rho_{пл}^{ТВ}, \text{кг/м}^3$	$\rho_{пл}^{ж}, \text{кг/м}^3$
Cu (эксп.)	1358	204	+4.5	8361	8000
Ni (эксп.)	1728	298	+4.1	8100	7850
Mo (эксп.)	2890	378	+6.2	9665	9100
Cu (EAM)	1386	194	+4.86	8424	8043
Ni (EAM)	1756	302	+5.16	8392	7980
Mo (SNAP)	3415	570	+8.6	9578	8819
Ni (SNAP)	1763	385	+6.77	8308	7781

структуры жидкости и формирования микро-структуры кристаллов при затвердевании.

При выборе потенциала межатомного взаимодействия для системы Mo–Ni с ОЦК-решеткой (на фазовой диаграмме со стороны молибдена) наш выбор пал на недавно разработанный потенциал SNAP (Spectral Neighbor Analysis Potential) [25, 26]. Данный потенциал относится к потенциалам, полученным методом машинного обучения. Для системы Mo–Ni были проведены расчеты параметров плавления для чистых элементов, результаты которых представлены в табл. 1. Температура плавления для молибдена оказалась завышена относительно экспериментальных данных на 525 K (18%), в то время как для никеля $T_{пл}$ воспроизводится достаточно точно. Полученные данные наглядно демонстрируют тот факт, что температура плавления материала является достаточно сложной физической величиной, определяемой динамикой атомов в различных фазах. Кроме того, неточность расчета наблюдаемых характеристик с помощью машинно-обучаемых потенциалов может быть обусловлена оптимизацией параметров первопринципных расчетов (выбор обменно-корреляционных функционалов, псевдопотенциалов, параметров обрезки и т.п.). Поэтому, несмотря на достаточно сложный вид рассматриваемого потенциала и большое количество данных первопринципных расчетов, использованных при оптимизации, воспроизвести такие свойства вещества, как точки фазовых превращений, оказывается невозможно без дополнительной подгонки параметров.

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Для определения кривых солидуса и ликвидуса для интересующих нас бинарных систем воспользуемся методом CMI (Compositional Moving

Interface), предложенным в работах [27, 28]. Суть данного метода заключается в возможности определения равновесных концентраций компонент сплава в жидкости и в кристаллической фазе при определенной температуре по отсутствию движения межфазной границы кристалл/жидкость. Рассмотрим алгоритм расчета кривых солидуса и ликвидуса на примере бинарного сплава Cu–Ni. В настоящей работе для расчета использовали относительно небольшие системы размером $12 \times 12 \times 60$ элементарных ячеек, содержащих 34 560 атомов. Контроль давления и температуры осуществляли при помощи термостата и баростата Нозье–Гувера [29, 30]. В начальный момент времени создается двухфазная система, которая состоит полностью из более тугоплавкого компонента (чистого никеля в данном случае) и в твердой, и в жидкой фазах (рис. 1а). Далее в системе случайным образом осуществляли замену атомов никеля на атомы меди с различными концентрациями меди в жидкости и в кристалле. Такие системы с добавленными атомами меди термализовались при интересующей нас температуре, и далее на протяжении 0.5 нс в них контролировали смещение границы кристалл/жидкость. Значения равновесных концентраций меди в жидкости и в кристалле определяли по отсутствию смещения границы на протяжении всего времени моделирования. Отсутствие движения гарантирует, что концентрация меди в кристалле и жидкости не изменяется в результате плавления или роста кристалла. На рис. 1 представлены три возможных варианта поведения межфазной границы кристалл/жидкость в результате моделирования, соответствующие различным перераспределениям атомов меди между жидкостью и кристаллом: б — рост кристалла (недостаток меди в расплаве), в — плавление кристалла (избыток меди в расплаве), г — граница неподвижна, концентрации меди и никеля в кристалле и расплаве находятся в равновесном состоянии. Моделируя

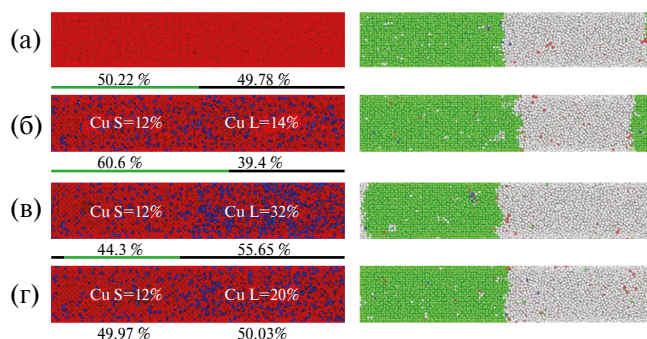


Рис. 1. Схема определения равновесных концентраций веществ в расплаве и ГЦК-кристалле для бинарных систем с помощью СМІ-метода на примере Cu–Ni при температуре $T = 1700$ К. В левой колонке показаны атомы никеля (красным) и меди (синим), в правой колонке — структуры образцов (зеленым цветом — ГЦК-кристалл, серым — жидкость). Строки: а — двухфазная система в начальный момент моделирования; б — рост кристалла при недостатке меди в расплаве; в — плавление кристалла при избытке меди в расплаве; г — граница кристалл/жидкость находится в равновесии.

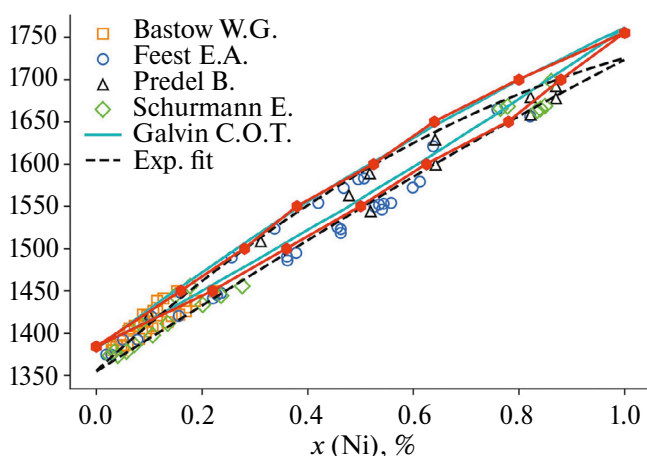


Рис. 2. Бинарная фазовая диаграмма (линии солидуса и ликвидуса) для бинарного сплава Cu–Ni: красная линия с закрашенными шестиугольниками — расчет СМІ-методом (настоящая работа), остальными маркерами показаны результаты экспериментов [31–34]; штриховая линия — аппроксимация совокупности экспериментальных данных; бирюзовые линии — результаты расчетов линии солидуса и ликвидуса СМІ-методом из работы [28].

с шагом в 0.25 – 2 % по концентрациям, мы можем определить такие концентрации, когда смещение межфазной границы не происходит, что и будет соответствовать концентрациям на линиях солидуса и ликвидуса при интересующей нас фиксированной температуре.

С использованием СМІ-метода были определены фазовые диаграммы рассматриваемых бинарных систем. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма бинарного сплава Cu–Ni, рассчитанная СМІ-методом, и известные экспериментальные

данные по положению линий солидуса и ликвидуса [31–34]. Полученные результаты с высокой точностью воспроизводят результаты экспериментов. Данная методика позволяет с приемлемой точностью рассчитывать фазовые диаграммы бинарных сплавов даже с относительно небольшой разницей температур солидуса и ликвидуса.

Для бинарной системы Mo–Ni кроме расчета СМІ-методом был проведен альтернативный расчет по определению линий солидуса и ликвидуса. Предлагаемый нами метод расчета параметров равновесия кристалл/жидкость в двухкомпонентных сплавах более затратный по сравнению с СМІ-методом с точки зрения вычислений, но при этом позволяет в значительной степени симитировать процессы, происходящие при кристаллизации бинарных систем в реальных экспериментах. Для этого использовали систему, состоящую из ~ 270 000 атомов (размером ~ $50 \times 10 \times 10$ нм). На первом этапе подготавливали двухфазную систему с межфазной границей кристалл/жидкость. Концентрацию никеля в жидкости задавали равной 14 ат. %, при этом кристалл в начальный момент представлял собой чистый молибден (рис. 1а). Систему поддерживали при нулевом давлении и температуре $T = 2800$ К с использованием термостата Нозье–Гувера [29, 30]. Естественно, что при таких параметрах (давление, температура, концентрации элементов в жидкости и кристалле) такое состояние является неравновесным. Данная температура значительно ниже температуры плавления чистого молибдена (табл. 1) и, соответственно, начинается рост кристаллической фазы. При движении границы часть атомов никеля попадает в растущий ОЦК-кристалл, а часть остается в жидкости. При этом в растущий ОЦК-кристалл встраивается столько атомов никеля, сколько может в нем раствориться при данной температуре (~ 3 %). Избыток никеля остается в расплаве. Так как доля кристалла в системе постепенно увеличивается, то повышается концентрация никеля в расплаве. Процесс движения межфазной границы прекращается, когда концентрация никеля в расплаве достигает равновесного значения, соответствующего точке на линии ликвидуса при данной температуре. На рис. 3 показаны снимки системы на различные моменты моделирования, начиная с начального момента времени $t = 0$, когда в системе есть только “затравка” ОЦК-кристалла из чистого молибдена, до момента остановки межфазной границы ОЦК-кристалл/жидкость $t = 19$ нс, когда в кристалле и жидкости достигаются равновесные концентрации никеля, соответствующие линиям солидуса и ликвидуса. В левом столбце на рис. 3 синим цветом показаны атомы, образующие ОЦК-кристалл, серым — атомы расплава. В правом столбце на рис. 3

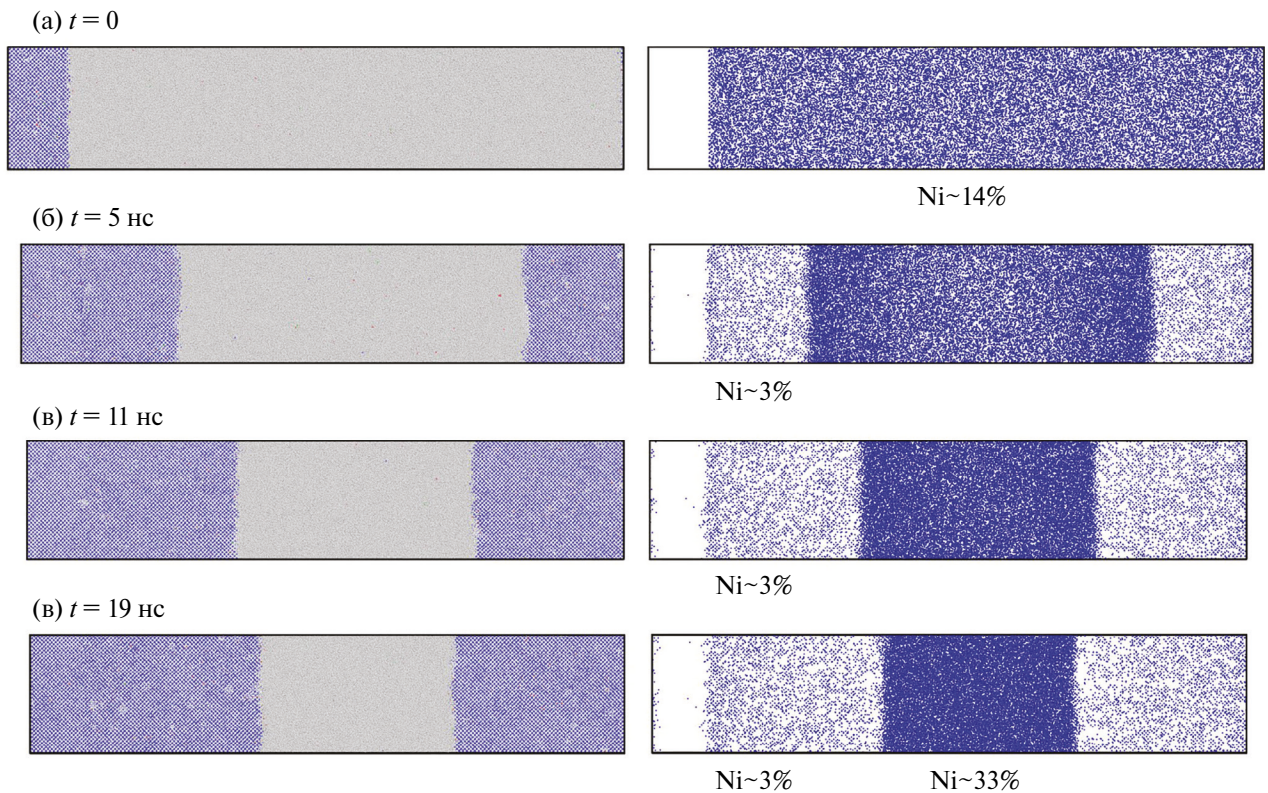


Рис. 3. Движение границы ОЦК-кристалл/жидкость (колонка слева — синим цветом показан ОЦК-кристалл, серым — расплав) и концентрация никеля (колонка справа — синим цветом показаны атомы никеля, атомы молибдена не показаны) в образце на различные моменты времени: а — начало расчета $t = 0$; б — момент времени $t = 5$ нс; в — момент времени $t = 11$ нс; г — момент окончания расчета, соответствующий $t = 19$ нс.

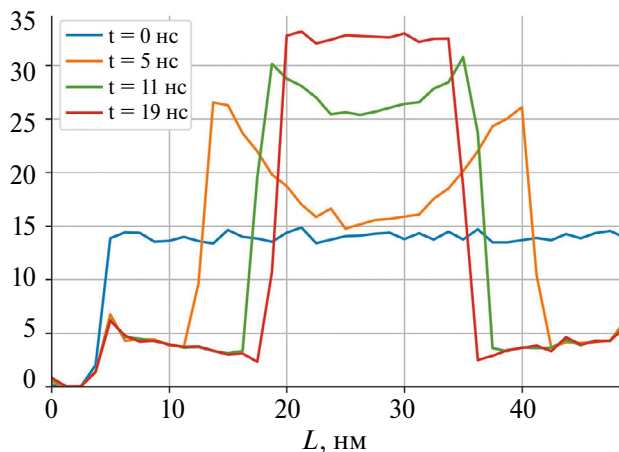


Рис. 4. Профили концентрации никеля в системе вдоль наиболее длинного направления перпендикулярно границе раздела кристалл—жидкость на моменты времени, представленные на рис. 3.

синим цветом показаны атомы никеля, атомы молибдена в правой колонке не показаны. Визуально хорошо видно, что концентрация атомов никеля заметно меняется и в кристалле она устанавлива-

ется на каком-то уровне, при этом избыток атомов никеля вытесняется в расплав.

Количественно это результат по перераспределению атомов никеля между ОЦК-кристаллом и жидкостью более ярко показан на рис. 4. Здесь показаны профили концентрации никеля в системе в те же моменты времени. Локальные пики концентрации на профилях на границе ОЦК-кристалл/жидкость возникают в силу того, что скорость движения межфазной границы оказывается выше, чем скорость направленной диффузии никеля в расплаве. Изменение концентрации никеля в кристалле молибдена от $\sim 5\%$ до $\sim 2.5\%$ связано с уменьшением скорости роста кристалла, как видно на рис. 4, и направленная диффузия никеля в расплаве начинает “успевать” устанавливать равновесную концентрацию на фронте. При полной остановке движения межфазной границы в ее окрестности достигается равновесие концентраций никеля в ОЦК-кристалле и расплаве. Эти равновесные значения концентраций соответствуют точкам на линиях солидуса и ликвидуса при данной температуре.

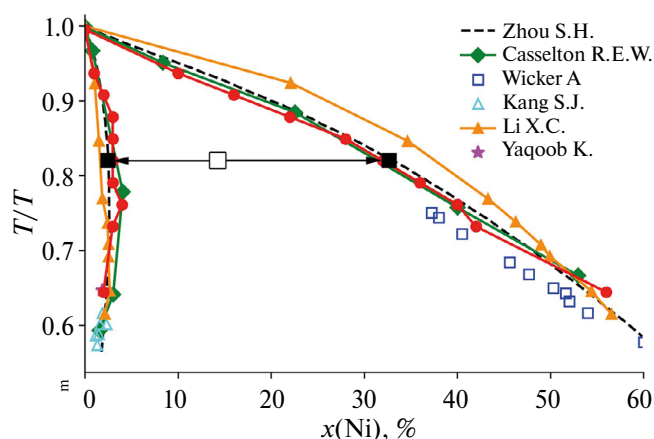


Рис. 5. Бинарная фазовая диаграмма (линии солидуса и ликвидуса) для системы Mo–Ni: штриховая линия — результаты термодинамических расчетов методикой CALPHAD [35], символы — экспериментальные данные [36–39], оранжевая линия — результаты КМД моделирования со SNAP потенциалом, полученные в работе [26], красная линия — КМД-расчет СМІ-методом (настоящая работа), черный незакрашенный квадрат — начальная концентрация никеля в расплаве, черные закрашенные квадраты — равновесные концентрации никеля в ОЦК-кристалле и расплаве, полученные методом роста кристалла.

Результаты расчетов линий солидуса и ликвидуса для бинарной системы Mo–Ni СМІ методом представлены на рис. 5. Можно видеть, что используемый SNAP-потенциал количественно достаточно точно воспроизводит фазовую диаграмму, полученную с помощью термодинамических расчетов по методике CALPHAD [35], и согласуется с результатами экспериментов из работ [36–39]. На рис. 5 представлены также результаты моделирования СМІ-методом со SNAP-потенциалом, полученные в работе [26]. Черными закрашенными квадратными маркерами обозначены равновесные концентрации, полученные в результате моделирования движения межфазной границы кристалл/жидкость, предложенными нами методом. Можно видеть, что результаты КМД-расчетов предложенным нами методом и СМІ-методом для одного и того же межатомного потенциала практически совпадают.

ПРЯМОЕ КРУПНОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БИНАРНОГО СПЛАВА ЗА СЧЕТ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

В настоящем разделе приводятся результаты крупномасштабного КМД-моделирования перераспределения компонент бинарного сплава Mo–

Ni при его кристаллизации из расплава в квазидвумерной геометрии, т.е. в такой постановке, где размер вдоль одного направления значительно меньше вдоль двух других. В КМД-расчете со SNAP-потенциалом использована система с размерами $\sim 51 \text{ нм} \times 51 \text{ нм} \times 5.1 \text{ нм}$ в периодических граничных условиях во всех направлениях, состоящая из 819 200 атомов. Как и в предыдущем разделе, среднее содержание никеля в системе задавали равным 14 ат. %. С помощью термостата и баростата Нозье–Гувера [29, 30] в системе поддерживали требуемую температуру и давление, близкое к нулю. На начальном подготовительном этапе система была прогрета значительно выше температуры плавления молибдена и получен расплав с равномерным распределением атомов никеля в нем. Далее система была термализована при нулевом давлении и температуре $T = 2800 \text{ К}$. В расплаве были искусственно созданы три относительно небольших ($\sim 2.5 \text{ нм}$ в диаметре) квазисферических зародыша ОЦК-фазы чистого молибдена (рис. 6). Так как выбранные параметры системы (температура и концентрация никеля в расплаве) находятся на фазовой диаграмме значительно ниже линии ликвидуса, то зародыши чистого ОЦК-молибдена начинают постепенно расти. Из-за значительного отличия линий солидуса и ликвидуса при их росте происходит перераспределение компонент сплава, подобно тому, как это было в квазидвумерном случае. При достижении равновесия концентраций компонент в кристалле и в расплаве, соответствующих значениям концентраций на линиях солидуса и ликвидуса при данной температуре, рост кристаллитов прекращается. На рис. 6 представлены состояния системы (показаны только атомы никеля, причем в закристаллизовавшихся областях содержание никеля заметно ниже) на разные моменты времени (разные этапы роста ОЦК-кристаллитов).

На рис. 6 видно, как происходит перераспределение никеля, а также замедление роста кристаллитов. Если в первые 2 нс расчета кристаллиты быстро увеличиваются в размерах, то с 6-й по 10-ю наносекунду их размеры практически не меняются. На рис. 6 также видны локальные области повышенной концентрации Ni, непосредственно прилегающие к поверхностям раздела расплава и кристаллитов (рис. 7а). Эти области повышенной концентрации образованы “лишним” никелем, который не растворился в растущих ОЦК-зернах и не успел из-за медленной по сравнению со скоростью роста зерна диффузии перераспределиться в расплаве. Изначально зерна растут равномерно во все стороны, однако при “встрече” двух растущих зерен повышенные концентрации никеля пе-

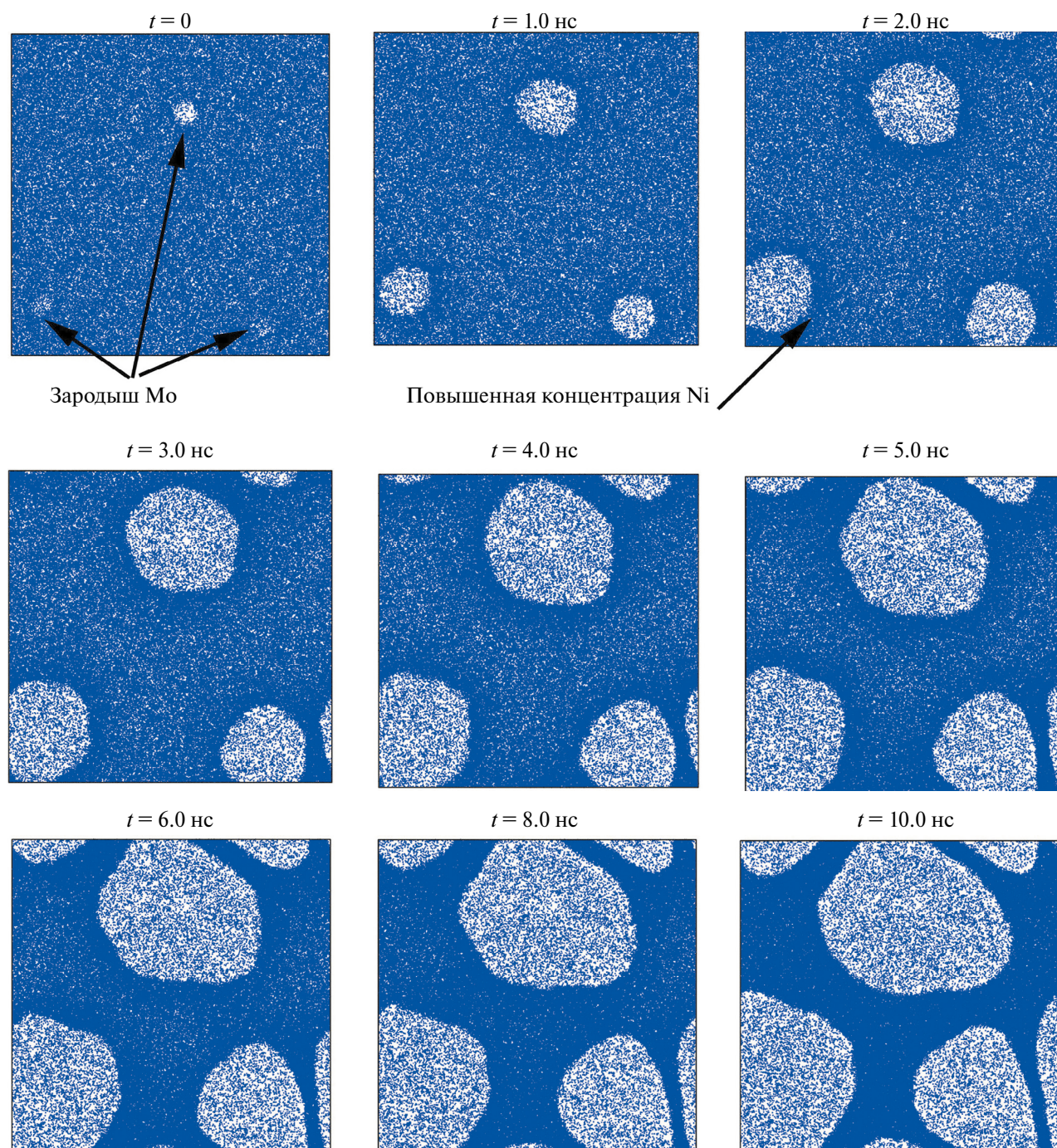


Рис. 6. Состояния системы (показаны только атомы никеля; в закристаллизовавшихся областях содержание никеля заметно ниже) на разные моменты времени (разные этапы роста ОЦК-структуры) КМД-моделирования роста ОЦК-кристаллитов в сплаве Мо с 14 ат. % Ni при температуре $T = 2700$ К.

ред их межфазными границами “не дают” зернам расти навстречу друг другу. При этом рост кристаллитов продолжается в других направлениях, в которых “лишним” атомам Ni есть куда диффундировать. По истечении времени после окончания роста кристаллитов области повышенного содержания никеля перед границами

раздела кристалла и жидкости рассасываются за счет диффузии, и концентрация никеля в расплаве выравнивается (рис. 76), достигая равновесного значения на линии ликвидуса при данной температуре. Таким образом, при скоростях кристаллизации, сравнимых со скоростями перераспределения примесей, возможны флукту-

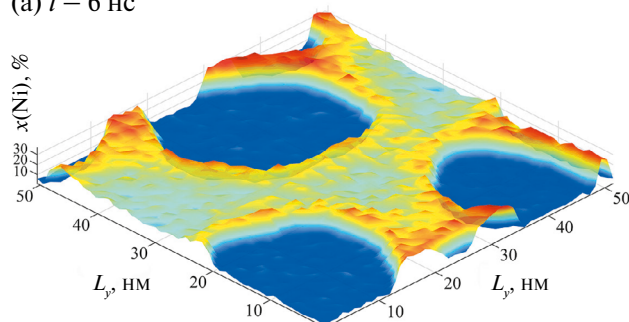
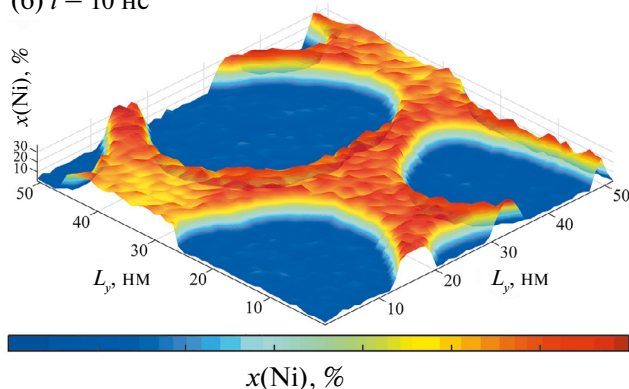
(а) $t = 6$ нс(б) $t = 10$ нс

Рис. 7. Профиль концентрации никеля в моделируемом образце сплава Мо с 14 ат. % Ni при росте кристаллитов на момент времени (а) $t = 6$ нс и (б) $t = 10$ нс.

ации концентрации примесей вдоль нормали к фронту кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе при помощи атомистического моделирования методом классической молекулярной динамики исследован процесс кристаллизации в бинарных системах. Были рассмотрены две бинарные металлические системы — безэвтектидная Cu—Ni и эвтектидная Mo—Ni со значительной областью сосуществования фаз. Показано, что метод СМІ (Compositional Moving Interface) позволяет проводить расчет фазовых диаграмм в обеих системах с требуемой точностью.

В системах со значительным отличием температур солидуса и ликвидуса на фронте кристаллизации наблюдается перераспределение компонент, что приводит к флуктуациям концентрации. Предложенный нами метод роста кристалла для расчета параметров равновесия кристалл/жидкость в двухкомпонентных сплавах более затратный по сравнению с СМІ-методом с точки зрения вычислений, но при этом он позволяет непосредственно моделировать

процессы, происходящие при кристаллизации бинарных систем в реальных экспериментах, в частности, ликвацию.

Работа выполнена при поддержке гранта № МТ-96 программы исследований ЕОТП Росатома. Авторы также выражают благодарность В.С. Дубу за ценные замечания и обсуждение данной работы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dremov V.V., Chirkov P.V., Karavaev A.V. Molecular dynamics study of the effect of extended ingrain defects on grain growth kinetics in nanocrystalline copper // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 934.
2. Ivanov I.A., Dub V.S., Karabutov A.A., Cherepetskaya E.B., Bychkov A.S., Kudinov I.A., Gapeev A.A., Krivilyov M.D., Simakov N.N., Gruzd S.A., Lomaev S.L., Dremov V.V., Chirkov P.V., Kichigin R.M., Karavaev A.V., Anufriev M. Yu., Kuper K.E. Effect of laser-induced ultrasound treatment on material structure in laser surface treatment for selective laser melting applications // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 23501.
3. Karavaev A.V., Chirkov P.V., Kichigin R.M., Dremov V.V. Atomistic simulation of hardening in bcc iron-based alloys caused by nanoprecipitates // Comp. Mat. Sci. 2023. V. 225. P. 112383.
4. Mahata A., Zaeem M.A., Baskes M.I. Understanding homogeneous nucleation in solidification of aluminum by molecular dynamics simulations // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 26. P. 025007.
5. 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.
6. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 2727.
7. Baskes M.I., Johnson R.A. Modified embedded atom potentials for HCP metals // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 1994. V. 2. P. 147.
8. Bartók A.P., Payne M.C., Kondor R., Csányi G. Gaussian Approximation Potentials: The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons // Phys. Rev. Lett. 2010. 104. P. 136403.
9. Bartók A.P., Kondor R., Csányi G. On representing chemical environments // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 184115.
10. Deringer V.L., Bartók A.P., Bernstein N., Wilkins D.M., Ceriotti M., Csányi G. Gaussian process regression for materials and molecules // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 10073–10141.
11. Thompson A.P., Swiler L.P., Trott C.R. Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials // J. Comp. Physics. 2015. V. 285. P. 316–330.

12. *Shapeev A.V.* Moment Tensor Potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials // *Multiscale Model. Simul.* 2016. V. 14. P. 1153–1173.
13. *Podryabinkin E.V., Shapeev A.V.* Active learning of linearly parametrized interatomic potentials // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 140. P. 171–180.
14. *Wang H., Zhang L., Han J., Weinan E.* DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // *Comput. Phys. Comm.* 2018. V. 228. P. 178–184.
15. *Zuo Y., Chen C., Li X., Deng Z., Chen Y., Behler J., Csányi G., Shapeev A.V., Thompson A.P., Wood M.A., Ong S.P.* Performance and cost assessment of machine learning interatomic potentials // *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. P. 731–745.
16. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Nguyen T.D., Trung D.* LAMMPS — a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
17. *Stukowski A., Albe K.* Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.
18. *Stukowski A.* Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals // *J. Metals.* 2014. V. 66. P. 399–407.
19. *Larsen P.M., Schmidt S., Schiotz, J.* Robust structural identification via polyhedral template matching // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 24. P. 055007.
20. *Freitas R., Asta M., de Koning M.* Nonequilibrium free-energy calculation of solids using LAMMPS // *Comp. Mat. Sci.* 2016. V. 112. P. 333–341.
21. *de Koning M., Antonelli A.* Einstein crystal as a reference system in free energy estimation using adiabatic switching // *Phys. Rev. E* 1996. V. 53. P. 465–474.
22. *Okamoto H.* Phase diagrams for binary alloys // *ASM international, Materials Park, OH.* 2000. 356 p.
23. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочное издание. М.: Металлургия, 1989. 385 с.
24. *Sheng H.W., Kramer M.J., Cadieu A., Fujita T., Chen M.W.* Highly optimized Embedded-Atom-Method potentials for fourteen fcc metals // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 134118.
25. *Li X.-G., Hu C., Chen C., Deng Z., Luo J., Ong S.P.* Quantum-accurate spectral neighbor analysis potential models for Ni–Mo binary alloys and fcc metals // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. P. 094104.
26. *Chen C., Deng Z., Tran R., Tang H., Chu I.-H., Ong S.P.* Accurate force field for molybdenum by machine learning large materials data // *Phys. Rev. Mat.* 2017. V. 1. P. 043603.
27. *Galvin C.O.T., Burr P.A., Cooper M.W.D., Fossati P.C.M., Grimes R.W.* Using molecular dynamics to predict the solidus and liquidus of mixed oxides (Th, U)O₂, (Th, Pu)O₂ and (Pu, U)O₂ // *J. Nuc. Mat.* 2020. V. 534. P. 152127.
28. *Galvin C.O.T., Grimes R.W., Burr P.A.* A molecular dynamics method to identify the liquidus and solidus in a binary phase diagram // *Comp. Mat. Science.* 2021. V. 186. P. 110016.
29. *Nose S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 511.
30. *Hoover W.G.* Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31. P. 1695.
31. *Bastow B.D., Kirkwood D.H.* Solid/liquid equilibrium in the copper–nickel–tin system determined by microprobe analysis // *J. Institute of Metal.* 1971. V. 99. P. 277.
32. *Feest E.A., Doherty R.D.* The Cu–Ni equilibrium phase diagram // *J. Institute of Metal.* 1971. V. 3. P. 102.
33. *Predel B., Mohs R.* Thermodynamische Untersuchung flüssiger Nickel–Kupfer–Legierungen // *Archiv für das Eisenhüttenwesen.* 1971. V. 42. P. 575.
34. *Schurmann E., Schultz E.* Untersuchungen zum Verlauf der Liquidus und Solidus linien in den Systemen Kupfer–Mangan und Kupfer–Nickel // *International Journal of Materials Research.* 1971. V. 62. P. 758.
35. *Zhou S.H., Wang Y., Jiang C., Zhu J.Z., Chen L.-Q., Liu Z.-K.* First-principles calculations and thermodynamic modeling of the Ni–Mo system // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 39. P. 288.
36. *Casselton R.E.W., Hume-Rothery W.* The equilibrium diagram of the system molybdenum–nickel // *J. Less-Common Met.* 1964. V. 7. P. 212–221.
37. *Wicker A., Allibert C., Driole J., Bonnier E.* Etude d'équilibres de phases dans les systèmes Ni–Nb–Mo, Ni–Nb et Ni–Mo // *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences: Sér. C.* 1971. V. 271. P. 273.
38. *Kang S.-J., Song Y.-D., Kaysser W.A., Hofmann H.* Determination of Mo solidus in the Mo–Ni system by electrolytic phase separation method // *Intern. J. Mater. Research.* 1984. V. 75. P. 86.
39. *Yaqoob K., Joubert J.-M.* Experimental investigation of the Mo–Ni–Re system // *J. All. Comp.* 2013. V. 559. P. 101.

ATOMISTIC SIMULATION OF SPECIFICITIES OF MICROSTRUCTURE FORMATION IN BINARY SYSTEMS

R. M. Kichigin¹, P. V. Chirkov^{1, *}, A. V. Karavaev¹, and V. V. Dremov¹

*¹Russian Federal Nuclear Center—Zababakhin All-Russian Research Institute
of Technical Physics, Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia*

**e-mail: chirkovpv@vniitf.ru*

The selection and verification of interatomic interaction models for molecular dynamics simulation of crystallization from a melt is carried out in relation to binary systems with a significant difference in solidus and liquidus temperatures, using the example of Cu–Ni and Mo–Ni alloys. The potentials used were verified based on thermodynamic calculations of equilibrium melting parameters and on available experimental data. The conditions for the formation, characteristics, and features of the evolution of the crystal structure in the course of solidification of binary systems and alloys with a significant difference in the solidus and liquidus temperatures are determined. Large-scale atomistic calculations of the redistribution of components of a Mo–Ni binary alloy in the course of its crystallization from a melt were carried out.

Keywords: binary alloys, Cu–Ni, Mo–Ni, solidus, liquidus, classical molecular dynamics, interatomic interaction potentials

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.4, 539.25

МИКРОСТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ, ДИССИПАЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, НИОБИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. Ю. П. Шаркеев^{a, b}, Е. В. Легостаева^a, А. Ю. Ерошенко^{a, *}, Н. А. Лугинин^{a, b},
А. И. Толмачев^a, П. В. Уваркин^a

^aИнститут физики прочности и материаловедения, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: eroshenko@ispms.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 24.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

Обобщены результаты исследования микроструктуры, физико-механических характеристик, процессов диссипации и накопления энергии при растяжении в техническом титане и в сплавах Ti–45Nb, Mg–2.9Y–1.3Nd в крупнокристаллическом и ультрамелкозернистом состояниях. Выявлено, что субструктурное упрочнение в ультрамелкозернистом техническом титане приводит к изменению деформационного и теплового поведения, особенно на начальной стадии деформирования. Установлено, что дисперсионное упрочнение наночастицами ω -фазы для сплава Ti–45Nb и интерметаллидом Mg₂₄Y₅, выделениями β -, β' - и $\beta 1$ -фаз для сплава Mg–2.9Y–1.3Nd снижает влияние ультрамелкозернистой структуры на закономерности накопления и диссипации энергии при растяжении на начальной стадии деформирования.

Ключевые слова: титан BT1-0, сплавы Ti–45Nb и Mg–2.9Y–1.3Nd, ультрамелкозернистая структура, деформация, диссипация и накопление энергии

DOI: 10.31857/S0015323024110086, EDN: IMIVIM

ВВЕДЕНИЕ

Прогнозирование долговечности конструкционных материалов и разработка методов ее повышения является важнейшей задачей, которая находит практическое применение в различных областях материаловедения. Особенно это касается разработки новых ультрамелкозернистых (УМЗ) металлов и сплавов с улучшенным комплексом функциональных характеристик для медицины и техники.

Перспективным направлением в медицинском материаловедении является разработка биоинертных сплавов на основе титана, циркония и ниобия с низким модулем упругости. Это сплавы систем Ti–Nb, Zr–Nb, Ti–Nb–Ta, Ti–Nb–Sn, Ti–Nb–Hf, Ti–Nb–Zr–Sn, Ti–Nb–Ta–Sn, Ti–Nb–Ta–Zr, а также магниевые сплавы, содержащие редкоземельные (РЗМ или rare earth, RE) металлы, такие как Y, Nd, Gd, Ce, Dy и др. [1]. Модуль упругости “чистого” титана и

среднепрочных титановых сплавов находится в пределах 100–120 ГПа, что значительно выше модуля упругости костной ткани (10–40 ГПа). Содержание ниобия в сплаве системы Ti–Nb до 40–45 мас. % приводит к стабилизации β -фазы и уменьшению модуля упругости до 55–60 ГПа [2]. Для магниевых сплавов модуль упругости может составлять 40–45 ГПа, что наиболее близко к значениям модуля упругости костной ткани.

Однако в ряде случаев достигаемый уровень прочностных свойств указанных сплавов не всегда отвечает необходимым требованиям, что ограничивает их применение в медицинской практике. Применение различных деформационных обработок, в том числе методами интенсивной пластической деформации (ИПД), такими как экструзия, кручение под давлением, РКУ-прессование, *abc*-ковка и т. д. позволяет значительно повысить прочностные свойства сплавов на основе титана, ниобия и магния. При ИПД в структуре

металлов и сплавов формируется УМЗ-состояние, которое характеризуется большой объемной долей неравновесных границ зерен, высокой концентрацией точечных и линейных дефектов на границах зерен и в теле зерен, в частности высокой плотностью дислокаций [3].

Значительное повышение прочностных свойств при ИПД для УМЗ-металлов и сплавов связано с субструктурным дислокационным упрочнением, зернограницным упрочнением, дисперсионным упрочнением, и в меньшей степени твердорастворным упрочнением. Основным механизмом упрочнения в УМЗ и наноматериалах является субструктурное упрочнение [3]. Зернограницное упрочнение описывает взаимосвязь между размером зерна и прочностными характеристиками в соответствии с соотношением Холла–Петча [4].

Для успешного практического применения УМЗ-материалов необходимо понимание процессов пластической деформации, происходящих при различных видах нагружения, поскольку они определяют процессы деградации и разрушения реальных изделий во время эксплуатации. Известно, что деформирование материалов сопровождается диссипацией механической энергии в тепловую энергию, а также в накапливаемую энергию пластической деформации [5]. Одним из методов исследования процессов теплообразования при деформировании является метод инфракрасной (ИК) термографии [6]. В работе [6] впервые были опубликованы экспериментальные результаты, свидетельствующие о накоплении энергии, связанной с пластической деформацией нержавеющей стали, и изменении температуры при деформировании, зафиксированной инфракрасной камерой. Позднее данный метод был использован многими исследователями для оценки процессов диссипации и накопления энергии при пластической деформации сталей, алюминиевых и титановых сплавов и др., в основном в крупнокристаллическом (КК) состоянии [5–8]. В то же время работ, в которых исследуются процессы деформационного теплообразования в УМЗ-металлах и сплавах с использованием метода ИК-термографии, не так много.

В работе обобщены результаты изучения микроструктуры, физико-механических характеристик, диссипации и накопления энергии при растяжении в титане ВТ1-0 и в сплавах Ti–45Nb, Mg–2.9Y–1.3Nd в КК- и УМЗ-состояниях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были выполнены сравнительные исследования технического титана (ВТ1-0), сплава Ti–45 мас. % Nb (Ti–45Nb) и магниевово-

го сплава Mg–2.9 мас. % Y–1.3 мас. % Nd (Mg–2.9Y–1.3Nd). УМЗ-состояние в титане ВТ1-0 и в сплаве и Ti–45Nb было сформировано комбинированным методом ИПД, который включал свободное *abc*-прессование и многоходовую прокатку в ручьевых валках [9]. Для получения оптимальных механических свойств сплав Mg–2.9Y–1.3Nd подвергали деформационной обработке экструзией до суммарной деформации $\epsilon=1.3$ [10]. Для формирования КК-состояния применяли рекристаллизационный отжиг образцов в УМЗ-состоянии.

Микроструктуру и фазовый состав образцов исследовали с помощью оптической (микроскоп Carl Zeiss Axio Observer, Германия), просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JEM 2100, Акисима, Япония). Средний размер элементов структуры (зерна, субзерна, фрагменты) рассчитывали методом секущей. Микротвердость измеряли по Виккерсу на микротвердомере Duramin 5 (Struers, Дания) при нагрузке 0.98 Н.

Механические испытания на одноосное растяжение плоских образцов с постоянной скоростью деформации 0.01 с^{-1} выполняли на испытательной машине (Instron VHS 40/50–20, Великобритания). Измерительная тепловизионная система FLIR SC 7700M была использована для измерения температурного поля на поверхности образцов, определения образования шейки в процессе деформирования, что позволило получить температурные $\Delta T(\epsilon_{\text{true}})$ и истинные деформационные $\sigma_{\text{true}}(\epsilon_{\text{true}})$ кривые, а также оценить диссипацию и накопление энергии при растяжении [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения микроструктуры титана ВТ1-0 и сплавов Ti–45Nb, Mg–2.9Y–1.3Nd в КК- и УМЗ-состояниях. Микроструктура титана ВТ1-0 в КК-состоянии представлена зернами равноосной формы, в теле зерен наблюдаются хаотически расположенные дислокации (рис. 1а). Идентификация микродифракции выявила наличие ГПУ-решетки, соответствующей титану α -модификации. Средний размер зерна составил 20 ± 12 мкм.

ИПД приводит к измельчению зерен и формированию зеренно-субзеренной структуры в титане (рис. 1б, 1г). На светлопольном изображении в большом количестве присутствуют контура экстинкции (рис. 1б, показаны стрелками), которые локализованы, в основном, по границам субзерен и фрагментов. На микродифракционной картине наблюдается большое коли-

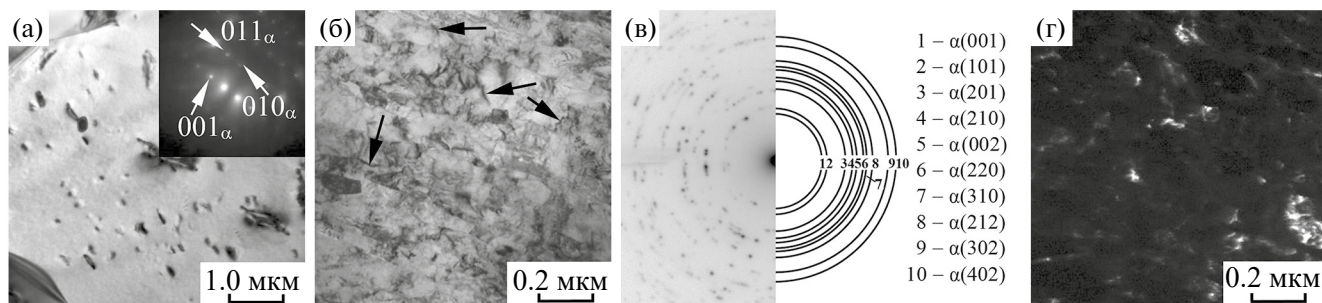


Рис. 1. Электронно-микроскопические светлопольные (а, б) с соответствующими микродифракционными картинами (а, в) и темнопольное (г) изображения структуры титана в КК- (а) и УМЗ- (б, в, г) состояниях.

чество точечных рефлексов, расположенных по окружностям, с типичным азимутальным размытием, что указывает на присутствие малоугловых разориентаций на границах субзерен (рис. 1в).

Микродифракционный анализ титана BT1-0 в УМЗ-состоянии подтвердил наличие фазы α -Ti (ГПУ-решетка). Средний размер элементов структуры УМЗ-титана BT1-0 (зерна, субзерна и фрагменты) составил 0.2 ± 0.1 мкм.

На рис. 2 приведена микроструктура сплава Ti–45Nb в КК- и УМЗ-состояниях. В КК-состоянии микроструктура представлена матричными субзернами β -фазы, дисперсно-упрочненными наноразмерной ω -фазой (рис. 2а). Идентификация микродифракционной картины показала наличие рефлексов высокой интенсивности от основной β -фазы твердого раствора титана и ниобия (ОЦК-решетка) и рефлексы низкой интенсивности от выделений ω -фазы с гексагональной примитивной решеткой (ГП-решетка). На темнопольном изображении, полученном в рефлексе ω -фазы, в объеме β -зерна наблюдаются наноразмерные частицы эллипсоидной формы ω -фазы с размерами 10–20 нм. Средний размер зерна β -фазы составил 45 ± 14 мкм.

В результате ИПД в сплаве Ti–45Nb формируется УМЗ-структура (рис. 2б, 2г). Характер структуры зеренно-субзеренный. При расшифровке микродифракционной картины (рис. 2в) были выявлены группы рефлексов от трех фаз: рефлексы высокой интенсивности от твердого раствора β -титана и ниобия (ОЦК-решетка), рефлексы низкой интенсивности от α -фазы (ГПУ-решетка) и рефлексы от ω -фазы (ГП-решетка). Методом рентгеноспектрального микроанализа было выявлено наличие в структуре субзерен β -фазы с высоким содержанием ниобия, близким к его концентрации в исходном состоянии (40–45 мас. %), и субзерен α -фазы с низким содержанием ниобия (4–10 мас. %). Средний размер элементов структуры β -фазы, α -фазы и ω -фазы в УМЗ-сплаве Ti–45Nb соот-

ветственно был равен 0.2 ± 0.1 мкм, 50 ± 8 нм и 15 ± 5 нм.

Изображения микроструктуры сплава Mg–2.9Y–1.3Nd в КК- и УМЗ-состояниях представлены на рис. 3. Сплав Mg–2.9Y–1.3Nd в КК-состоянии состоит из основной матричной фазы α -Mg (ГПУ-решетка) и четырех типов включений: интерметаллидных частиц $Mg_{24}Y_5$ (ОЦК-решетка), метастабильных выделений β' -фазы ($Mg_{12}NdY$, орторомбическая решетка), β_1 -фазы (Mg_3NdY , ГЦК-решетка) и равновесной β -фазы ($Mg_{14}Nd_2Y$, ГЦК-решетка), рис. 3а, 3б.

Средний размер зерна α -фазы в продольном и поперечном сечениях исходного образца не отличается и составляет 35 ± 16 мкм. Частицы $Mg_{24}Y_5$ имеют форму неправильных многогранников и размеры от 0.2 до 2.1 мкм. Кроме того, внутри и по границам матричных зерен также присутствуют выделения β -фазы, глобулярные выделения β' -фазы и пластины β_1 -фазы. Выделения β -фазы преимущественно локализуются по границам зерен в виде сетки толщиной до 0.8–2.0 мкм. Средний размер глобул β' -фазы равен 0.30 ± 0.04 мкм. Длина и ширина пластин β_1 -фазы находятся в пределах 1.1–6.2 мкм и 0.4–1.1 мкм соответственно.

После экструзии в сплаве Mg–2.9Nd–1.3Y наблюдается измельчение микроструктуры. Наблюдаются два типа структурных элементов: более крупные зерна с размерами 10–25 мкм и более мелкие зерна с размерами 0.5–2.0 мкм, которые образуют текстурированные “полосы”. Доля УМЗ-зерен в объеме составила 50%. Средний размер крупных зерен составил 17 ± 6 мкм, а мелких зерен — 1.0 ± 0.8 мкм (рис. 3в).

Линейные размеры интерметаллидных частиц $Mg_{24}Y_5$, β -фазы, β_1 - и β' -фаз также уменьшаются. Размер частиц $Mg_{24}Y_5$ находится в диапазоне 0.3–0.7 мкм. Средний размер толщины сетки выделений β -фазы составляет 0.35 ± 0.15 мкм. Средний размер глобул β' -фазы равен 0.25 ± 0.04 мкм. Длина и ширина пластин β_1 -фазы находятся в пределах 0.06–0.32 мкм и 0.03–0.04 мкм соответственно (рис. 3г).

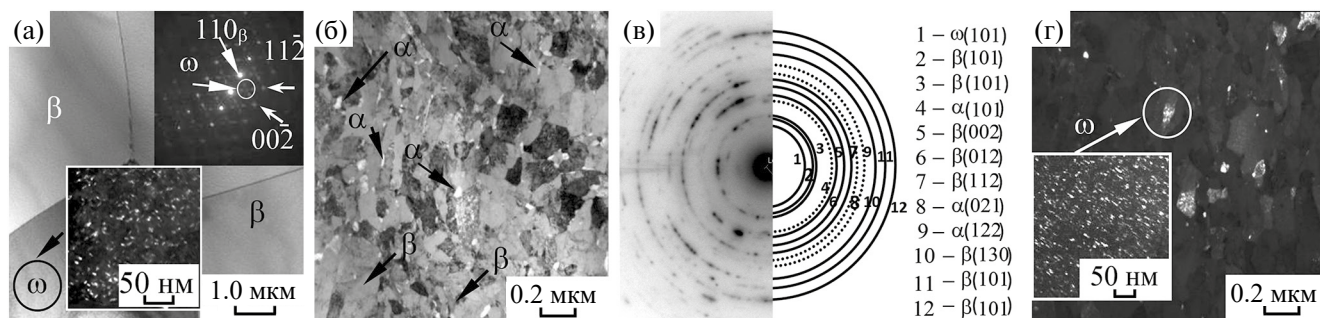


Рис. 2. Электронно-микроскопические светлопольные (а, б) с соответствующими микродифракционными картинами (а, в) и темнопольное (г) изображения структуры сплава Ti–45Nb в КК- (а) и УМЗ- (б, в, г) состояниях; на рис. 2в пунктирной линией выделены кольца, соответствующие ГПУ-фазе.

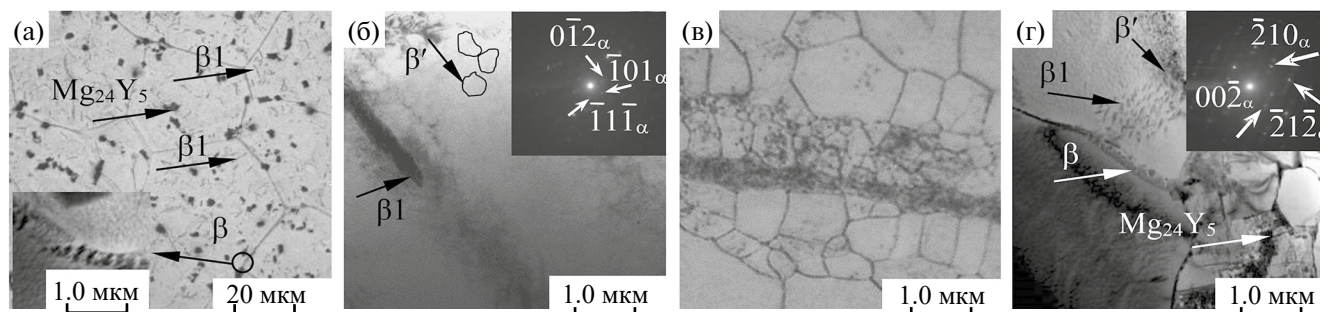


Рис. 3. Оптические (а, в) и электронно-микроскопические светлопольные (б, г) с соответствующими микродифракционными картинами (б, г) изображения структуры сплава Mg–2.9Nd–1.3Y в КК-(а, б) и УМЗ- (в, г) состояниях.

Таким образом, применение комбинированного метода ИПД титана BT1-0 и сплава Ti–45Nb способствует формированию УМЗ-структуры со средним размером структурных элементов, равным 0.2 мкм. Экструзия сплава Mg–2.9Y–1.3Nd приводит к формированию мелкозернистого состояния, в котором доля УМЗ-элементов структуры (с размерами 0.5–2.0 мкм) составляет около 50% от объема.

В табл. 1 приведены параметры структурно-фазового состояния и механические характеристики титана BT1-0, сплавов Ti–45Nb и Mg–2.9Y–1.3Nd в КК- и УМЗ-состояниях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что измельчение зерна в процессе ИПД титана BT1-0 и сплава Ti–45Nb сопровождается повышением условного предела текучести, предела прочности и микротвердости в 1.3–1.6 раз, и, соответственно, снижением пластичности при растяжении в 3–4 раза.

Формирование УМЗ-структуры в сплаве Mg–2.9Y–1.3Nd в процессе экструзии приводит к повышению вышеперечисленных прочностных характеристик в 1.5 раза, а также увеличению пластичности в 1.8 раз, что обусловлено, в первую очередь, сложным фазовым составом.

Также более высокую пластичность УМЗ-магниевого сплава можно объяснить эволюцией дислокационной субструктуры и формировани-

ем текстуры в результате деформационной обработки, которая была исследована в работе [12].

На рис. 4 приведены истинные деформационные (рис. 4а, 4г), температурные кривые (рис. 4б, 4д) и зависимости коэффициента деформационного упрочнения (рис. 4в, 4е) для образцов титана BT1-0 (кривые 1), сплавов Ti–45Nb (кривые 2) и Mg–2.9Y–1.3Nd (кривые 3) в КК-(рис. 4а–4в) и УМЗ (рис. 4г–4е) состояниях. На кривых $\sigma_{true}(\epsilon_{true})$ для исследуемых сплавов в области образования “шейки” имеет место значительный рост истинного напряжения течения (рис. 4а). При этом кривая $\sigma_{true}(\epsilon_{true})$ для титана BT1-0 в КК-состоянии имеет восходящую параболическую ветвь (рис. 4а), а кривая $\sigma_{true}(\theta)$ — ниспадающую ветвь с коэффициентом θ , равным 5 ГПа (рис. 4в).

На кривых $\Delta T(\epsilon_{true})$ при деформировании титана в КК-состоянии, наблюдается короткая стадия с постоянной температурой до $\epsilon_{true} \sim 0.01$, затем рост ΔT имеет линейный характер и перед разрушением достигает 45°C (рис. 4б).

Важной отличительной особенностью деформационного поведения титана BT1-0 с УМЗ-структурой является постоянство температуры до $\epsilon_{true} \sim 0.04$, что свидетельствует о его способности эффективно задействовать структурный канал поглощения тепловой энергии при

Таблица 1. Параметры структурно-фазового состояния и механические характеристики титана ВТ1-0, сплавов Ti–45Nb и Mg–2.9Y–1.3Nd в КК- и УМЗ-состояниях

Материал / состояние	<i>D</i> , мкм	Фазовый состав, тип решетки	$\sigma_{0.2}$, ГПа	σ_b , ГПа	ϵ , %	<i>H</i> _μ , ГПа
ВТ1-0 (КК-состояние)	20	α- фаза Ti (ГПУ-решетка)	0.27	0.4	23	1.8
ВТ1-0 (УМЗ-состояние)	0.2	α- фаза Ti (ГПУ-решетка)	0.87	1.1	6	2.8
Ti–45Nb (КК- состояние)	45 0.015	β-фаза (Ti, Nb) (ОЦК-решетка) ω-фаза Ti (ГП- решетка)	0.35	0.7	18	2.3
Ti–45Nb (УМЗ-состояние)	0.2 0.015 0.050	β-фаза (Ti, Nb) (ОЦК-решетка) ω-фаза Ti (ГП-решетка) α-фаза Ti (ГПУ-решетка)	0.42	1.2	6	3.1
Mg–2.9Y–1.3Nd (КК-состояние)	35 1.8 1.8 0.3 1.1–6.2 ¹ и 0.4–1.1 ²	α-Mg (ГПУ-решетка) Mg ₂₄ Y ₅ (ОЦК-решетка) β-фаза (Mg ₁₄ Nd ₂ Y, ГЦК-решетка) β'-фаза (Mg ₁₂ NdY, орторомбическая решетка) β1-фазы (Mg ₃ NdY, ГЦК-решетка)	0.15	0.23	12	0.86
Mg–2.9Y–1.3Nd (УМЗ-состояние)	17 (крупные зерна) 1 (текстурированные полосы) 0.62 0.35 0.25 0.06–0.32 ¹ и 0.03–0.04 ²	α-Mg (ГПУ-решетка) Mg ₂₄ Y ₅ (ОЦК-решетка) β-фаза (Mg ₁₄ Nd ₂ Y, ГЦК-решетка) β'-фаза (Mg ₁₂ NdY, орторомбическая решетка) β1-фазы (Mg ₃ NdY, ГЦК-решетка)	0.22	0.34	21	1.2

D — средний размер элементов структуры, $\sigma_{0.2}$ — условный предел текучести, σ_b — предел прочности, ϵ — максимальная пластическая деформация до разрушения, *H*_μ — микротвердость, ^{1,2} — длина и ширина элементов структуры соответственно.

деформации (рис. 4г, 4д). В процессе дальнейшей деформации УМЗ-титана температура стремительно возрастает и перед разрушением в зоне образования “шейки” достигает Δ*T*~50°С, что сопровождается перегибом на кривой Δ*T*(ϵ_{true}) (рис. 4д). При этом для УМЗ-титана коэффициент деформационного упрочнения θ перед разрушением резко становится отрицательным и равен (–10) ГПа (рис. 4е). Это свидетельствует о локальном разупрочнении УМЗ-титана перед разрушением.

Другая картина наблюдается при деформации сплавов Ti–45Nb и Mg–2.9Y–1.3Nd. Дисперсионное упрочнение наночастицами ω-фазы и формирование α-фазы в сплаве Ti–45Nb и интерметаллидной фазы Mg₂₄Y₅ и β-, β'- и β1-фаз в сплаве Mg–2.9Y–1.3Nd снижает влияние УМЗ-структуры на деформационное и температурное поведение на начальном этапе деформирования.

Независимо от структурного состояния исследуемых сплавов, наблюдается стадия с постоянной температурой до ϵ_{true} ~0.03–0.05 (рис. 4б, 4д).

Перед разрушением Ti–45Nb температура резко поднимается до Δ*T*~40°С, как для КК-состояния, так и для УМЗ-состояния (рис. 4б, 4д).

Разрушение сплава Mg–2.9Y–1.3Nd с КК-структурой происходит мгновенно, о чем свидетельствует очень резкое повышение температуры на ~15°С (рис. 4б). В то время как для сплава Mg–2.9Y–1.3Nd в УМЗ-состоянии рост Δ*T* имеет практически линейный характер, а перед разрушением происходит подъем температуры до ~10°С, что сопровождается перегибом на кривой Δ*T*(ϵ_{true}). Кроме того, коэффициент деформационного упрочнения θ перед разрушением сплавов становится отрицательным, он равен (–1.5) и (–20) ГПа для Ti–45Nb, (–5) ГПа и (–1.5) ГПа для Mg–2.9Y–1.3Nd соответственно в КК- и УМЗ-состояниях (рис. 4в, 4е). Это свидетельствует о локальном разупрочнении материала перед разрушением.

На рис. 5 приведены зависимости энергий от истинной деформации, а именно, удельной работы пластической деформации (*A*_р), удельного количества выделившейся теплоты (*Q*), удель-

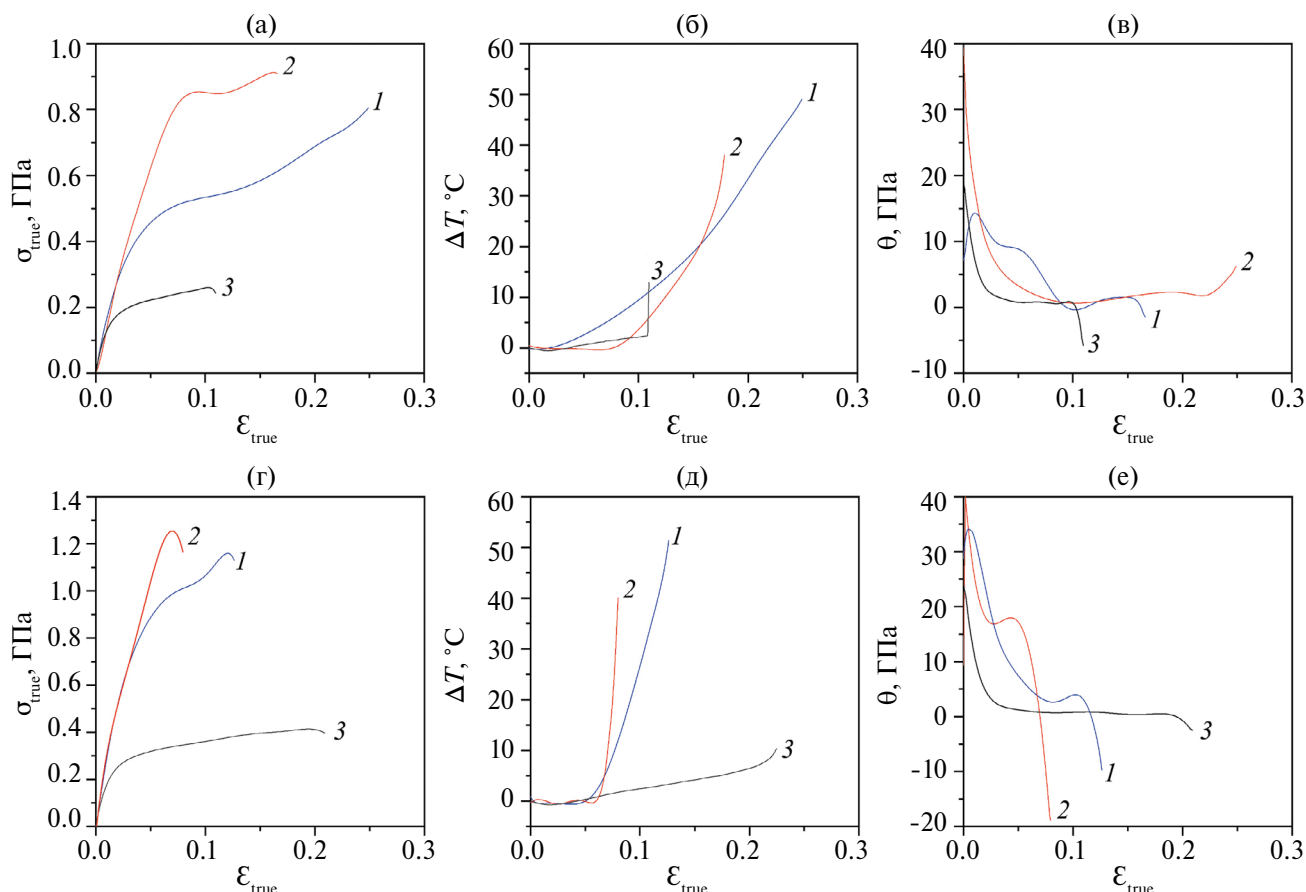


Рис. 4. Истинные деформационные (а, г), температурные кривые (б, д) и зависимости коэффициента деформационного упрочнения (в, е) для образцов титана ВТ1-0 (кривые 1), сплавов Ti–45Nb (кривые 2) и Mg–2.9Y–1.3Nd (кривые 3) в КК- (а–в) и УМЗ- (г–е) состояниях.

ной поглощенной энергии (E_s) для исследуемых сплавов. При деформировании титана ВТ1-0 в КК-состоянии количество теплоты, которое равномерно выделяется за счет термопластического эффекта ($Q=57$ МДж/м³), составляет примерно половину от работы пластической деформации ($A_p=110$ МДж/м³), а остальная энергия поглощается металлом ($E_s=53$ МДж/м³), (рис. 5а–5в).

В то же время для титана ВТ1-0 в УМЗ состоянии количество выделившейся теплоты при растяжении неодинаково на различных стадиях пластической деформации. На начальном этапе, до $\varepsilon_{true} \sim 0.04$, практически вся энергия деформации поглощается металлом, что связано с субструктурным упрочнением при ИПД. На следующих стадиях деформации количество выделяющейся теплоты растет и перед разрушением достигает 70 % ($Q=60$ МДж/м³), а энергия, поглощенная материалом, составляет ~ 30 % ($E_s=25$ МДж/м³) от работы пластической деформации ($A_p=85$ МДж/м³), что обусловлено локальным разупрочнением УМЗ-титана перед разрушением (рис. 5г–5е).

Для сплавов Ti–45Nb и Mg–2.9Y–1.3Nd как в КК-, так и УМЗ-состоянии диссипация и на-

копление энергии неравномерны на различных стадиях пластической деформации.

Для сплава Ti–45Nb на начальном этапе деформирования, до $\varepsilon_{true} \sim 0.05$, практически вся энергия пластической деформации поглощается материалом, что связано с субструктурным упрочнением при ИПД, дисперсионным упрочнением наночастицами ω -фазы, а также с формированием α -фазы. На следующих стадиях деформации количество выделяющейся теплоты растет и перед разрушением достигает $\sim 40\%$ ($Q=40$ МДж/м³), и $\sim 70\%$ ($Q=32$ МДж/м³) от A_p соответственно для КК- и УМЗ-состояний, а энергия, поглощенная материалом, составляет $\sim 60\%$ ($E_s=55$ МДж/м³), и ~ 30 % ($E_s=16$ МДж/м³) от работы деформации, соответственно (рис. 5).

Для сплава Mg–2.9Y–1.3Nd на начальном этапе деформирования, до $\varepsilon_{true} \sim 0.03–0.04$, практически 100% работы пластической деформации идет на изменение внутренней энергии, что связано с дисперсионным упрочнением частицами интерметаллидной фазы $Mg_{24}Y_5$, выделениями β -, β' - и β_1 -фаз. Количество выделившейся теплоты в образцах сплава Mg–

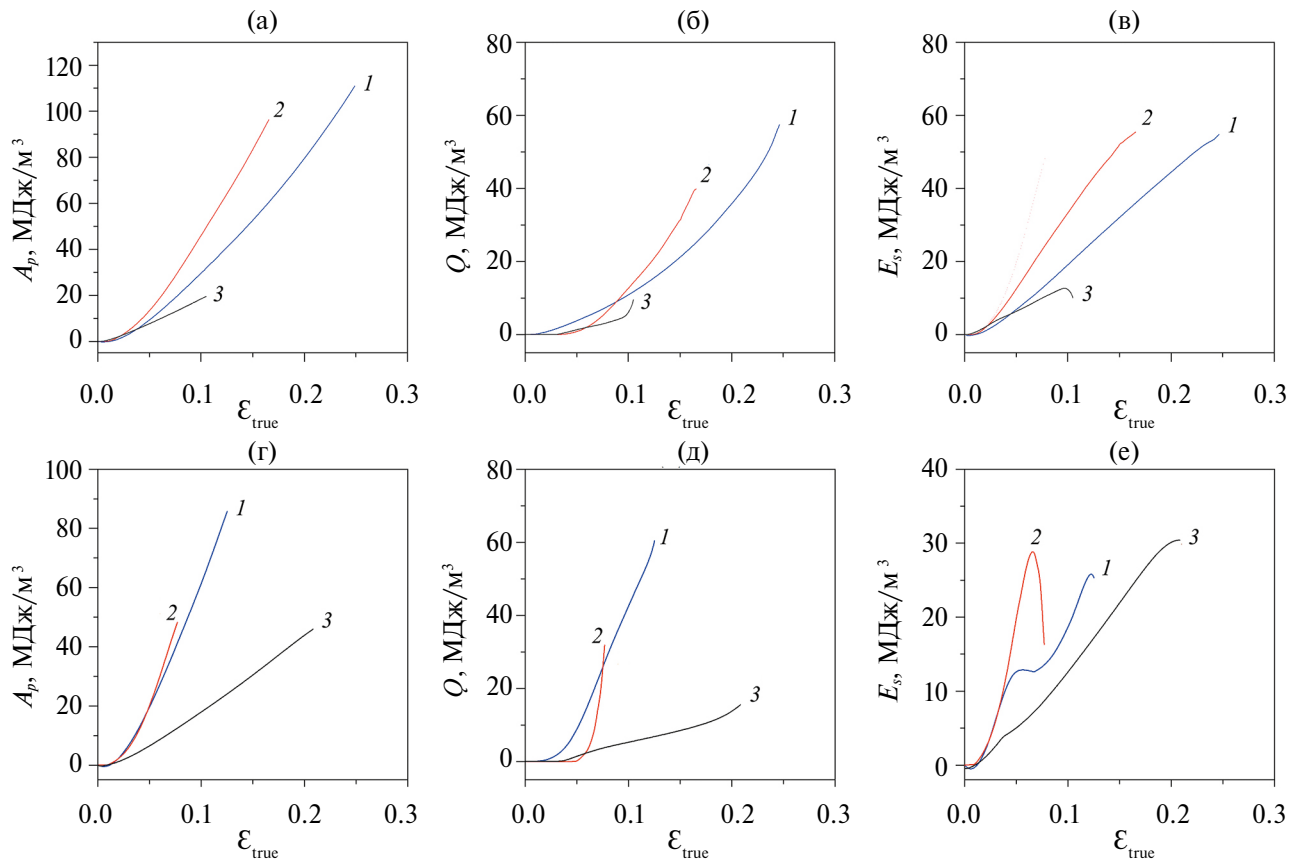


Рис. 5. Зависимости энергий при деформировании от истинной деформации для образцов титана ВТ1-0 (кривые 1), сплавов Ti–45Nb (кривые 2) и Mg–2.9Y–1.3Nd (кривые 3) в КК- (а–в) и УМЗ- (г–е) состояниях: а, г — удельная работа пластической деформации (A_p); б, д — удельное количество теплоты, выделившееся при деформировании (Q); в, е — поглощенная энергия при деформировании (E_s).

2.9Y–1.3Nd в КК-состоянии, составляет 60% ($Q=11$ МДж/м³) от работы пластической деформации ($A_p=20$ МДж/м³), соответственно, энергия, поглощенная сплавом, равна ~ 40 % ($E_s=9$ МДж/м³). В то же время, количество теплоты для образцов сплава в УМЗ-состоянии, составляет ~ 35% ($Q=15$ МДж/м³) от работы пластической деформации ($A_p=45$ МДж/м³), а остальные ~ 65% энергии поглощаются сплавом ($E_s=30$ МДж/м³). Это указывает на то, что магниевый сплав в УМЗ-состоянии в ~ 2 раза эффективнее диссипирует энергию деформации, по сравнению с КК-состоянием (рис. 5).

Данные хорошо согласуются с результатами исследования процессов накопления и диссипации энергии при пластической деформации, полученными другими авторами. В работах [13–17] было показано, что количество выделившейся теплоты от полной энергии деформации для КК-титана составило 50 %, для отожженной нержавеющей стали — 60–70 %, а для меди достигает 80–90%.

В то же время, формирование УМЗ-состояния также оказывает сильное влияние на диссипацию энергии. Полученные данные хорошо

согласуются с результатами моделирования накопления и диссипации энергии при пластической деформации, представленными в работе [13], где показано, что УМЗ-состояние в металлах способствует накоплению энергии пластической деформации на начальной стадии деформирования.

Дисперсионное упрочнение и наличие упрочняющих частиц в сплавах ослабляет влияние субструктурного упрочнения при формировании УМЗ-структуры, что демонстрируют результаты настоящей работы.

Оценка составляющих энергий при деформации, особенно накопленной энергии, важна в случае новых материалов, так как позволяет выяснить механизмы деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное сравнительное исследование микроструктуры, механических свойств и закономерностей накопления и диссипации энергии титана ВТ1-0 и сплавов Ti–45Nb, Mg–2.9Y–1.3Nd в КК- и УМЗ-состояниях.

Показано, что применение метода ИПД титана VT1-0 и сплавов Ti–45Nb, Mg–2.9Y–1.3Nd способствует существенному изменению их структурно-фазового состояния, обеспечивает значительное повышение прочностных свойств, приводит к перераспределению тепловой энергии, что, в конечном счете, влияет на процессы накопления и диссипации энергии при деформировании.

Установлено, что субструктурное упрочнение при ИПД в УМЗ-титане VT1-0 приводит к изменению деформационно-температурного поведения в процессе растяжения. Дисперсионное упрочнение частицами ω -фазы, образование α -фазы в сплаве Ti–45Nb и формирование частиц интерметаллида $Mg_{24}Y_5$, выделений β -, β' - и β_1 - фаз в сплаве Mg–2.9Y–1.3Nd снижает влияние УМЗ-структуры на деформационно-температурное поведение на начальной стадии деформации.

Показано, что количество выделившейся теплоты при деформировании титана VT1-0 и сплава Ti–45Nb в УМЗ-состояниях в 2 раза выше, по сравнению с накопленной энергией деформации, что вызывает локальное разупрочнение сплавов в УМЗ-состоянии перед разрушением.

Установлено, что сплав Mg–2.9Y–1.3Nd в УМЗ-состоянии наоборот в 2 раза эффективнее диссипирует энергию пластической деформации по сравнению с КК-состоянием, что обусловлено перераспределением фазового состава.

Выявлено, что субструктурное упрочнение при ИПД и дисперсионное упрочнение в сплавах в значительной степени определяет развитие процессов накопления и диссипации энергии при деформировании.

Авторы выражают благодарность профессору В.П. Вавилову (ТПУ), профессору В.А. Скрипняку (ТГУ) за организацию, участие и обсуждение экспериментов, J. Schmid (ITD) за предоставление образцов магниевого сплава, И.А. Глухову за помощь в проведении ПЭМ-исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии и наук, тема FWRW-2021-0004.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur M., Singh K. Review on titanium and titanium-based alloys as biomaterials for orthopedic applications // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 102. P. 844–862.
2. Xiaotian L., Shuyang C., Regen K.H. Binary titanium alloys as dental implant materials — a review. // Biomater. 2017. V. 4. № 5. P. 315–323.
3. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., and Langdon T.G., Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. 440 p.
4. Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A., Popova N.A., Kurzina I.A. Plastic Deformation of Nanostructured Materials. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2017. 334 p.
5. Moyseychik E., Vavilov V., Kuimova M. Infrared thermographic assessment of heat release phenomena in steel parts subjected to quasi-static deformation // Measurement. 2021. V. 185. P. 110117.
6. Olfieruk W., Gadaj S.P., Grabski M.W. Energy storage during the tensile deformation of Armco iron and austenitic steel // Mater. Sci. Eng. A. 1985. V. 70. P. 131–141.
7. Bagavathiappan S., Lahiri B., Saravanan T., Philip J., Jayakumar T. Infrared thermography for condition monitoring — A review // Infrared Phys. Technol. 2013. V. 60. P. 35–55.
8. Golasiński K.M., Staszczak M., Pieczyska E.A. Energy Storage and Dissipation in Consecutive Tensile Load-Unload Cycles of Gum Metal // Materials. 2023. V. 16. P. 3288.
9. Sharkeev Yu., Eroshenko A., Legostaeva E., Kovalevskaya Z., Belyavskaya O., Khimich M., Eppe M., Prymak O., Sokolova V., Zhu Q., Sun Z., Zhang H. Development of Ultrafine-Grained and Nanostructured Bioinert Alloys Based on Titanium, Zirconium and Niobium and Their Microstructure, Mechanical and Biological Properties // Metals. 2022. V. 12. № 7. P. 1136.
10. Eroshenko A. Yu., Luginin N.A., Legostaeva E.V., Tolmachev A.I., Glukhov I.A., Uvarkin P.V., Sharkeev Yu.P., Schmidt J. Effect of Severe Plastic Deformation on Structure and Mechanical Properties of Magnesium Alloy Mg–Ca // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. P. 020068–1–020068–5.
11. Sharkeev Y.P., Vavilov V.P., Chulkov A.O., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Y., Belyavskaya O.A., Ustinov A.M., Skrypnik V.A., Klopotov A.A., Kozulin A.A., Skrypnik V.V., Zhilyakov A.Y., Kouznetsov V.P., Kuimova M.V. Research on the processes of deformation and failure in coarse- and ultrafine-grain states of Zr1–Nb alloys by digital image correlation and infrared thermography // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 784. P. 139203.
12. Martynenko N.S., Lukyanova E.A., Serebryany V.N. Increasing strength and ductility of magnesium alloy WE43 by equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 712. P. 625–629.
13. Плехов О., Чудинов В., Леонтьев В., Наймарк О. Экспериментальное исследование закономерностей диссипации энергии при динамическом деформировании нанокристаллического титана // ПЖТФ. 2009. Т. 35. № 2. С. 82–90.
14. Legostaeva E., Eroshenko A., Vavilov V., Skripnyak V.A., Chulkov A., Kozulin A., Skripnyak V.V., Glukhov I., Sharkeev Y. Comparative Investigation of the Influence of Ultrafine-Grained State on Deformation and Temperature Behavior and Microstructure Formed during Quasi-Static Tension of Pure Titanium and

- Ti-45Nb Alloy by Means of Infrared Thermography // Materials. 2022. V. 15. P. 8480.
15. *Ivanov A.M., Lukin E.S., Petrova N.D.* Regularities of Deformation and Fracture of Steels Subjected to Equal Channel Angular Pressing and Thermal Processing // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 584–586. P. 6436–6448.
 16. *Gadaj S.P., Nowacki W.K., Pieczyska E.A.* Changes of temperature during the simple shear test of stainless steel // Arch. Mech. 1996. V. 48. № 4. P. 779–788.
 17. *Taylor G.I., Quinney H.* The latent energy remaining in a metal after cold working // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1934. V. 143. P. 307–326.

THE MICROSTRUCTURAL STATE AND CHARACTERISTICS OF THE DEFORMATION AND FRACTURE, ENERGY DISSIPATION AND ACCUMULATION IN DEFORMED ULTRAFINE-GRAINED ALLOYS BASED ON TITANIUM, NIOBIUM, AND MAGNESIUM FOR MEDICAL APPLICATIONS

**Yu. P. Sharkeev^{1,2}, E. V. Legostaeva¹, A. Yu. Eroshenko^{1,*}, N. A. Luginin^{1,2},
A. I. Tolmachev¹, and P. V. Uvarkin¹**

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS) SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*The National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: eroshenko@ispms.ru*

The results of the study of the microstructure, physical and mechanical characteristics, processes of the energy dissipation and accumulation under tension in technical titanium and in Ti–45Nb, Mg–2.9Y–1.3Nd alloys in the coarse-grained (CG) and ultrafine-grained (UFG) states have been summarized. It has been found that substructural strengthening of ultrafine-grained technical titanium results in a change in deformation and thermal behavior, especially at the initial stage of deformation. It has been found that dispersion strengthening of Ti–45Nb alloy with the ω -phase nanoparticles and Mg₂₄Y₅ intermetallics, and of Mg–2.9Y–1.3Nd alloy with the β -, β' -, and β_1 -phase precipitates reduces the influence of the UFG structure on the patterns of energy accumulation and dissipation under tension at the initial stage of deformation.

Keywords: VT1-0 titanium, Ti–45Nb and Mg–2.9Y–1.3Nd alloys, ultrafine-grained structure, deformation, energy dissipation and accumulation

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 531.781.2

ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. И. В. Евдокимов^а, Е. В. Стерхов^а, С. А. Упоров^а, Р. Е. Рыльцев^{а,*}

^аИнститут металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: rrylcev@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

Одним из перспективных приложений высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) является их использование в качестве материалов для тензорезисторов. Исследование ВЭС в контексте данного приложения требует точного и экспрессного измерения тензочувствительности (ТЧ). В данной работе приводятся результаты тестирования и аттестации прецизионной автоматизированной системы для прямых тензометрических испытаний металлических сплавов. Методика применена в исследованиях как известных тензометрических сплавов, так и новых ВЭС: TiHfZrTa, TiHfNbTaZr, TiHfNbTa и TiHfNbZr. Обнаружено, что исследованные ВЭС демонстрируют высокий коэффициент тензочувствительности от 3.60 до 5.17, что заметно выше, чем для классических материалов, используемых для производства тензорезисторов, таких как манганин, константан и нихром. Кроме того, исследуемые ВЭС демонстрируют высокое значение предела упругости вплоть до 972 МПа. На основе анализа полученных данных высказана гипотеза, что существенным фактором, ответственным за высокое значение ТЧ, является анизотропия упругих свойств материала.

Ключевые слова: тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы, коэффициент тензочувствительности, тензорезисторы, холоднокатаные ленты

DOI: 10.31857/S0015323024110094, **EDN:** ILZJUW

ВВЕДЕНИЕ

Один из трендов современного материаловедения — использование многокомпонентных сплавов, в которых отсутствуют доминирующие элементы. В дальнейшем для обозначения таких систем мы будем использовать устоявшийся термин высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Одной из причин большого интереса к ВЭС являются их уникальные механические свойства, такие как высокая прочность на сжатие и растяжение [1, 2], твердость [3, 4], пластичность [5, 6], жаропрочность [4, 7], а также хладопропрочность [8, 9]. Тем не менее высокая стоимость ВЭС по сравнению с традиционными конструкционными материалами существенно ограничивает их применение. Актуальной задачей является поиск специализированных приложений, в которых преимущества ВЭС нивелируют их высокую стоимость и сложность синтеза. Одним из таких приложений может стать изготовление различных датчиков и других устройств микронного размера, поскольку для этого требуется сравнительно малое количество материала.

Недавно было обнаружено, что ВЭС обладают рядом характеристик, которые позволяют рассматривать их в качестве перспективных материалов для тензорезисторов [10, 11]. В частности, было показано, что сплавы TiZrHfNb, TiZrHfNbTa и FeCoCrMnNi демонстрируют линейное изменение электрического сопротивления от нагрузки вплоть до 900 МПа, а также имеют высокий коэффициент тензочувствительности (ТЧ, англ. GF — Gauge Factor): 4.78, 3.71 и 3.49 соответственно. Эти сплавы являются парамагнетиками в широком температурном диапазоне [10, 12], демонстрируют низкие температурные коэффициенты электрического сопротивления и термического расширения [11], по сравнению с классическими тензорезисторами, а также имеют высокие прочность и предел упругости [13–15]. Важно отметить, что чувствительные элементы тензометрических датчиков выполняют либо из тонкой проволоки диаметром в пределах 0.02–0.05 мм, либо фольги (пленки) толщиной в несколько микрон [16–18]. При таком подходе расход материала составляет

всего около килограмма на несколько сот датчиков, что нивелирует относительно высокую стоимость элементов жаропрочных ВЭС по сравнению с традиционными материалами.

Исследование ВЭС в контексте тензометрических приложений требует точного и экспрессного измерения ТЧ. Однако экспериментальные исследования данного свойства для современных материалов, в том числе ВЭС, практически не проводятся. Измерения ТЧ для традиционных сплавов, сделанные десятки лет назад на аналоговом оборудовании, демонстрируют значительный разброс значений. Коммерческие аттестованные установки для изучения ТЧ на рынке приборов не представлены, поэтому исследователи вынуждены проектировать, собирать и аттестовывать такие приборы самостоятельно. В связи с этим актуальным является описание и аттестация прецизионной автоматизированной системы для прямых тензометрических испытаний металлических сплавов и ее применение к измерению ТЧ как для традиционных тензометрических сплавов, так и для новых перспективных ВЭС. Также представляет интерес обсуждение физических механизмов, обуславливающих ТЧ металлических материалов. Обсуждение данных вопросов и есть основная цель данной работы, в рамках которой последовательно решали следующие задачи: 1) краткий обзор металлов и сплавов, используемых в качестве тензорезисторов, а также их основных свойств; 2) описание оригинальной установки для измерения тензочувствительности, а также некоторых методических аспектов измерения данной величины и соответствующей пробоподготовки; 3) описание результатов исследования тензочувствительности как известных систем, так и новых ВЭС TiHfZrTa , TiHfNbTaZr , TiHfNbTa и TiHfNbZr , их кристаллической структуры, микроструктуры и удельного электрического сопротивления; 4) анализ возможных физических механизмов, обуславливающих тензочувствительность высокоэнтропийных сплавов.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕНЗОРЕЗИСТОРОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рассматривая сплавы, которые используют в качестве материалов для тензорезисторов, важно выделить набор свойств, наиболее существенных для данного приложения. Одной из наиболее важных характеристик является тензочувствительность [19–22], определяемая как отношение относительного изменения электрического сопротивления R к относительному удлинению ϵ :

$$GF = \Delta R / \epsilon R_0. \quad (1)$$

Кроме ТЧ, большое значение имеет абсолютное значение удельного электрического сопротивления, температурные коэффициенты сопротивления и расширения (ТКС и ТКР), а также предел упругости σ_y (см. табл. 1). Несмотря на небольшие размеры тензодатчиков и, следовательно, малый расход материала, стоимость сплава также играет роль, поскольку использование очень дорогих металлов (например, платины и иридия), может существенно увеличить стоимость конечного продукта.

Активное исследование металлов и сплавов в контексте тензометрических приложений началось более ста лет назад и наиболее интенсивно продолжалось вплоть до середины прошлого века. В этот период были открыты и изучены наиболее распространенные на сегодняшний день коммерческие сплавы (табл. 1). Было обнаружено, что чистые металлы в основном превосходят сплавы по тензочувствительности, но имеют ряд недостатков, к которым можно отнести высокий температурный коэффициент сопротивления и низкое удельное электросопротивление (ρ) [23, 24]. Так при комнатной температуре чистая медь имеет $GF = 2.31$ и $\rho = 1.67 \text{ мкОм} \times \text{см}$, а бинарный сплав из меди и никеля имеет $GF = 2.00$ и $\rho = 48.8 \text{ мкОм} \times \text{см}$ [25]. Тензочувствительность сплавов на основе железа может достигать 4.2 [25], но такие сплавы обладают ферромагнитными свойствами, что значительно усложняет применение тензорезисторов на их основе. Дорогостоящие сплавы на основе золота, палладия и платины обладают высоким коэффициентом тензочувствительности, который может достигать $GF = 26$ [23, 25, 26]. Можно встретить коммерческие тензорезисторы, изготовленные из сплавов на основе платины [19, 27], но их применение значительно ограничено высокой себестоимостью. В настоящее время для изготовления тензорезисторов в основном применяют манганин [19, 27–29], нихром [19, 30–33] и константан [28, 29, 33–36]. Данные материалы имеют тензочувствительность от 0.47 для манганина [19, 27–29] до 3.00 для константана [28, 29, 34]. Одним из недостатков классических материалов является низкий предел упругости, т. е. наличие пластической деформации при малых нагрузках, что приводит к нелинейному изменению удельного электрического сопротивления. Так, например, для отожженного манганина после нагрузки 300–400 МПа GF изменяется от 0.51–0.78 до 1.95–2.00 [19, 27].

Недавно было обнаружено, что ВЭС на основе элементов IV и V группы по совокупности характеристик превосходят упомянутые выше коммерческие сплавы. Действительно, помимо рекордно большого ТЧ такие системы об-

Таблица 1. Некоторые тензометрические сплавы и их характеристики

Состав	GF	ρ , мкОм×см	ТКС, $\times 10^{-4} \text{K}^{-1}$	ТКР $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	σ , МПа
$\text{Cu}_{84}\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4$ (Манганин)	0.47–0.71 [19, 21, 27–29]	43–44 [19, 37]	0.1–0.2 [19, 38]	18,1 [39]	300–400 [19, 27]
$\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$	1.20–2.70 [19, 30–33, 35]	100–120 [19, 33, 35]	0.2–1.0 [33, 35]	16.6–17.0 [39, 40]	–
$\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ (Константан)	1.00–3.00 [19, 24, 27 33, 35, 41, 42]	45–50 [33, 35]	0.2 [33, 35]	13.8 [43]	302 [27]
$\text{Ni}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Al}_3\text{Fe}_3$ (Карма)	1.70–2.30 [19, 22, 28, 31, 42]	133 [19]	0.7 [41]	11.8 [44]	–
Pt_{92}W_8	3.74–4.00 [22, 23 28, 42]	59 [23]	1.5 [23]	–	–
$\text{Pt}_{95}\text{Ir}_5$	5.10–6.60 [19, 27, 28]	112 [19]	5.9 [45]	–	513 [27]
TiHfNbZr	3.60	119	0.8	7.2	635–879 [1, 13, 15, 46]
TiHfNbTa	4.31	85	0.7	7.5	800–1295 [6, 15, 47]
TiHfNbZrTa	4.78	101	2.7	7.3	830–1015 [2, 14, 48–50]
TiHfZrTa	5.17	105	3.2	7.1	1060 [15]

ладают большой величиной сопротивления, малым ТКС, а также прекрасными с точки зрения тензометрии механическими свойствами (см. табл. 1). Данные результаты говорят о перспективности изучения ВЭС в контексте тензометрических приложений.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, ТЕСТИРОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ

Как было показано выше, измерение тензо-чувствительности современных многокомпонентных сплавов (в том числе ВЭС) является актуальной задачей. К сожалению, на рынке научного оборудования отсутствуют коммерческие установки для измерения ТЧ, что заставляет исследователей собирать и калибровать их самостоятельно. Ниже приведено краткое описание установки, сделанной авторами работы, а также результаты ее аттестации на нескольких хорошо изученных системах.

В доступной литературе представлены два варианта измерения сопротивления в зависимости от приложенной нагрузки: 1) растяжение образца, с регистрацией изменения электросопротивления [20, 21 51–53]; 2) метод консольной балки (а cantilever method) [22, 32, 54–56]. Нами был выбран первый вариант, т.к. этот метод позволяет измерять холоднокатаные ленты исследуемых образцов и является более универсальным. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

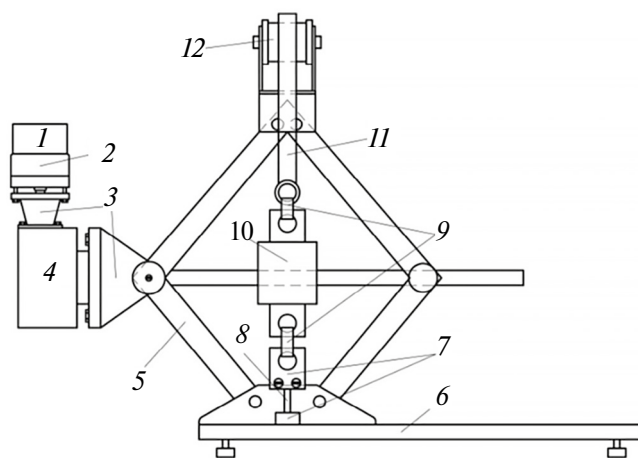


Рис. 1. Схема установки для измерения тензо-чувствительности: 1 — шаговый двигатель; 2 — цилиндрический редуктор; 3 — переходники; 4 — червячный редуктор; 5 — домкрат; 6 — станина; 7 — зажимы образца; 8 — образец; 9 — крюки; 10 — тензодатчик нагрузки; 11 — алюминиевый прут; 12 — блок монтажный с площадкой.

Основной принцип работы установки состоит в следующем. Образец в виде холоднокатанной ленты размером $70 \times 3 \times 0.3$ мм помещают в измерительную ячейку с помощью зажимов и подвергают растяжению с помощью шагового двигателя, который поднимает блок с монтажной площадкой. Максимальная нагрузка, которую можно приложить к исследуемому образцу, ограничена тензодатчиком нагрузки и составляет 150 кг с точностью 50 г. Электросопротивление образца регистрируется стандартным 4-контактным

методом, с использованием источника постоянного тока АКИП-2101 и измерителя сопротивления АКИП-6304 с погрешностью прибора 0.01 мкОм. Измерения проводятся по три параллели для каждого сплава. Относительное удлинение было рассчитано по закону Гука:

$$\varepsilon = \sigma / E,$$
 (2)

где σ — напряжение в поперечном сечении, измеренное прямым методом, МПа; E — модуль Юнга, МПа, значения которого брали из литературных данных или рассчитывали аддитивным методом в случае их отсутствия (для ВЭС).

Управление установкой осуществляется автоматически с помощью программы, написанной в среде LabView, которая позволяет выбрать, с каким шагом нагрузки будет происходить регистрация удельного сопротивления, и максимальную нагрузку.

Для аттестации установки использовали стандартные материалы, которые используются при производстве тензорезисторов, такие как манганин, константан и нихром. Данные сплавы были получены дуговой плавкой, после чего прокатаны на холодных валках в ленты до толщины от 300 до 200 мкм. Для аттестации были выбраны два параметра: удельное электросопротивление и коэффициент тензочувствительности (табл. 2). Все измерения проводили по пять параллелей; относительная погрешность измерений составляет $\pm 10\%$.

Коэффициент тензочувствительности холоднокатаных лент сплавов константана $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ (вес. %) и нихрома $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$ (ат. %) находится в хорошем согласии с литературными данными. В доступной литературе для этих сплавов наблюдается значительный разброс значений коэффициента тензочувствительности, что, вероятно, объясняется влиянием пробоподготовки. Действительно, в работах [22, 57] было рассмотрено влияние отжига сплава манганина на изменение удельного электрического сопротивления и коэффициента тензочувствительности. Авто-

ры наблюдали двукратное различие коэффициента тензочувствительности холоднокатаного образца и холоднокатаного образца с последующим отжигом. Такой большой разброс GF может быть объяснен структурными изменениями сплава: снятием дефектов, которые накапливаются в процессе холодной прокатки [57], или упругой анизотропией и текстурой материалов [24]. Указанную особенность GF нужно учитывать как при анализе литературных данных, так и при получении новых экспериментальных результатов.

Таким образом, предлагаемая установка обеспечивает достаточную точность измерения GF и может быть использована для исследования новых сплавов. Ниже приводятся результаты таких исследований для нескольких жаропрочных ВЭС.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ ВЭС И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ

Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы были получены путем плавки в дуговой печи в атмосфере аргона с чистотой 99.993%. Для гомогенизации слитки были переплавлены 20 раз на водоохлаждаемой изложнице. Для аттестации сплавов изготавливали шлифы на шлифовальной бумаге из карбида кремния. Финальную полировку проводили на алмазной пасте АСМ 0–1 до зеркального состояния, перед исследованием сплавов на оптическом микроскопе образцы травили 1%-водным раствором плавиковой кислоты в течение 3–5 минут.

Рентгеновские дифракционные спектры были получены на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40 с ускоряющим напряжением 20 кВ на V-образном вольфрамовом катоде, и оптического микроскопа ЛОМО ММУ-3 с камерой CCD SONY ICX452AQ. Определение элементного состава поверхности проводили с помощью энергодисперсионного

Таблица 2. Удельное сопротивление и тензочувствительность для классических тензометрических сплавов

Сплав	ρ , мкОм×см	$\rho_{\text{лит}}$, мкОм×см	$\text{GF}_{\text{эксп}}$	$\text{GF}_{\text{лит}}$
Манганин $\text{Cu}_{84}\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4$ (вес. %) холоднокатанный	47	43–44 [19, 37]	0.90	0.47–0.71 [19, 21, 27–29]
Манганин $\text{Cu}_{84}\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4$ (вес. %) холоднокатанный + отжиг	46		0.49	
Константан $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ (вес. %)	58	45–50 [33, 35]	2.80	1.00–3.00 [19, 24, 27 33, 35, 41, 42]
Нихром $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$ (ат. %)	95	100–120 [19, 33, 35]	2.69	1.20–2.70 [19, 30–33, 35]

рентгеновского анализатора Oxford Instruments INCA X-Act. Спектры набирали в течение минуты для каждой из пяти различных областей, отличающихся по композиционному контрасту. Измерение сопротивления и тензочувствительности проводили по методике, описанной выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифрактограмм позволяет утверждать, что все синтезированные образцы являются однофазными твердыми растворами с псевдокубической ОЦК-структурой (пространственная группа $Im\bar{3}m$). Параметры элементарной ячейки исследуемых сплавов приведены в табл. 3. Для слитков всех образцов наблюдается текстурирование вдоль плоскости (110). После холодной прокатки слитков в ленты, в ходе которой толщина слитков уменьшилась от нескольких миллиметров до 200–300 микрон, наблюдается текстурирование вдоль плоскости (200) (рис. 2).

Таблица 3. Параметры решетки слитков* и холоднокатаных лент** исследуемых высокоэнтропийных сплавов

Сплав	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки
TiZrHfTa*	$Im\bar{3}m$ (229)	3.4336(1)
TiHfNbTa*		3.3648(1)
TiZrHfNbTa*		3.4128(1)
TiZrHfNb*		3.4491(3)
TiZrHfTa**		3.4267(7)
TiHfNbTa**		3.3532(1)
TiZrHfNbTa**		3.4106(1)
TiZrHfNb**		3.4393(2)

В качестве стандартного образца использованы дифракционные пики порошка кремния.

Анализ СЭМ-изображений, полученных в BSE-режиме (Backscattered-Electron — обратно-отраженных электронах), показывает, что для слитков исследуемых образцов характерна внутризеренная дендритная ликвация (рис. 3а). По данным рентгеноспектрального микроанализа композиционный контраст обусловлен флуктуацией химического состава с относительными отклонениями от эквиатомного состава в пределах 1–9 % (табл. 4). Ленты образцов, полученных методом холодной прокатки, имеют зерна, ориентированные и вытянутые вдоль оси прокатки (см., напр., оптические микрофотографии на рис. 3б).

Изучаемые холоднокатаные ленты высокоэнтропийных сплавов TiZrHfTa, TiHfNbTa, TiZrHfNbTa и TiZrHfNb обладают высокой тензочувствительностью от 3.6 до 5.2 (рис. 4а) по сравнению с константаном ($GF = 1.0–3.0$) [34] и манганином ($GF = 0.5–0.7$) [19, 27]. Изменение удельного сопротивления от приложенной нагрузки для исследуемых образцов ВЭСов происходит линейно, вплоть до разрушения (рис. 4б), в отличие, например, от холоднокатаного манганина, для которого линейное изменение сопротивления от нагрузки наблюдается только до 384 МПа (рис. 4в).

О ПРИРОДЕ ВЫСОКОЙ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВАХ

Полученные результаты позволяют сформулировать ряд актуальных и фундаментально значимых задач, таких как проблема поиска

Таблица 4. Среднее содержание металлов в различных областях слитков высокоэнтропийных сплавов TiZrHfTa, TiHfNbTa, TiZrHfNbTa и TiZrHfNb

TiZrHfTa					
Область	Ti, ат. %	Zr, ат. %	Hf, ат. %	Ta, ат. %	Nb, ат. %
А	25.2(9)	24.5(9)	28.3(6)	22.0(6)	—
Б	25.4(6)	22.7(4)	27.9(9)	24.0(8)	—
TiHfNbTa					
А	27(2)	—	30(2)	24(2)	19(2)
Б	21(2)	—	25(1)	27(1)	27(2)
TiZrHfNbTa					
А	21(1)	22(1)	22(1)	20(2)	15.1(7)
Б	18(1)	17(2)	22(1)	22(2)	21.1(9)
TiZrHfNb					
А	24.4(7)	24(1)	25.7(5)	—	25.2(3)
Б	22.8(6)	23.8(9)	26.4(5)	—	27.0(5)

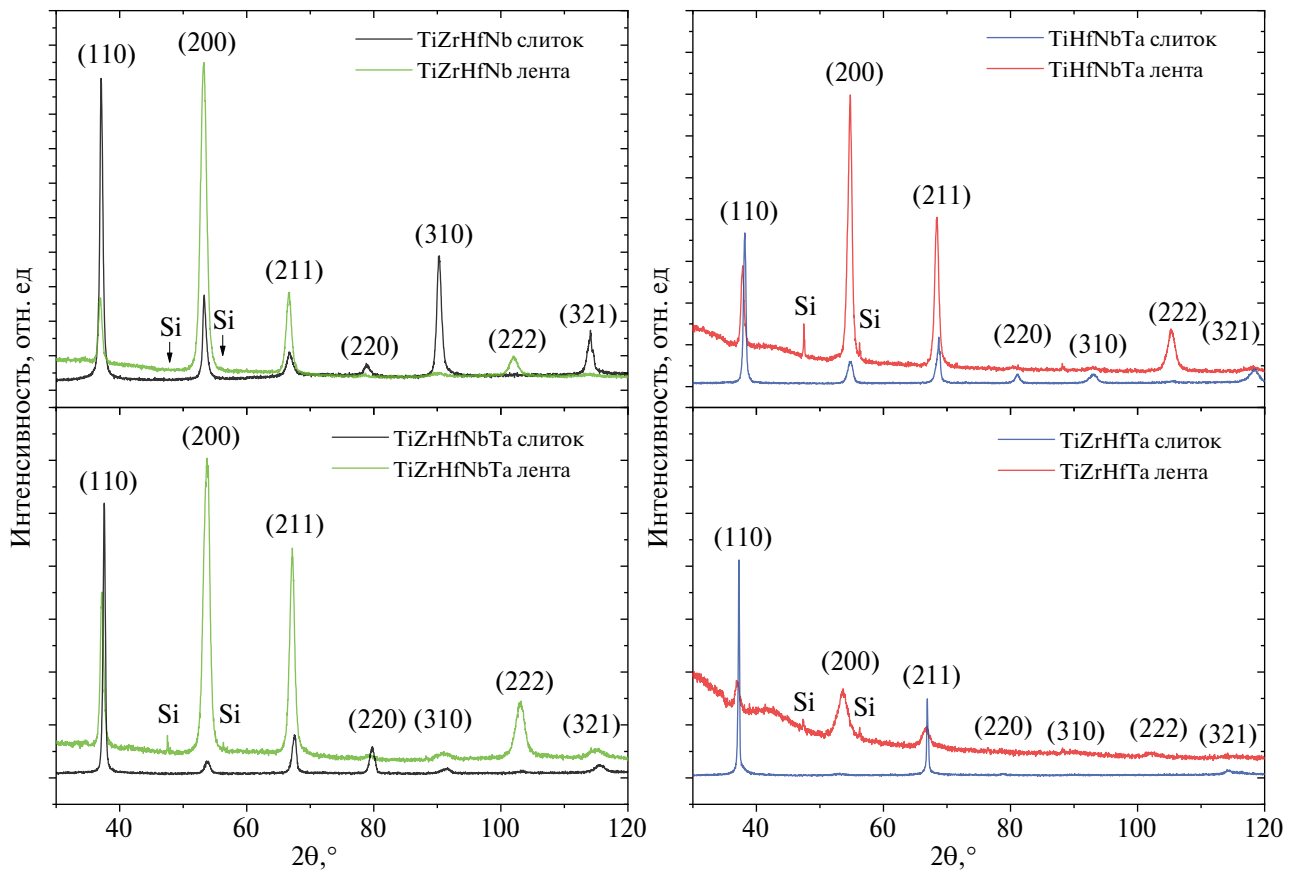


Рис. 2. Дифрактограммы слитков и холоднокатаных лент сплавов TiZrHfTa, TiHfNbTa, TiZrHfNbTa и TiZrHfNb; рефлексы Si указывают на отражения от кремниевого порошка, который использовали в качестве стандартного образца.

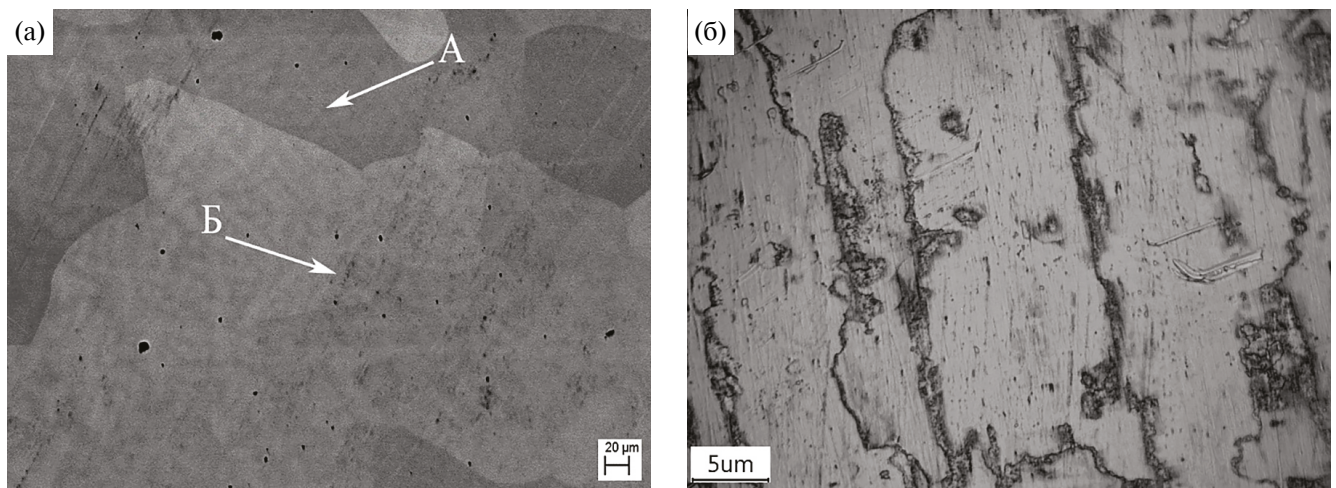


Рис. 3. (а) СЭМ-изображение шлифа слитка TiHfNbTa; (б) оптическая микрофотография шлифа ленты TiHfNbTa.

физических механизмов, ответственных за электронный транспорт в высокоэнтропийных сплавах, а также разработка адекватных моделей для прогнозирования ТЧ. Действительно, как следует из данных табл. 1, изученные ВЭС обладают высокой тензоувствительностью, которая сильно зависит от состава сплава. В то же время, как

показано в работах [10, 11], барический коэффициент изменения сопротивления данных систем при всестороннем сжатии почти не зависит от состава и имеет значение, близкое к таковому для стандартных тензометрических сплавов. Это означает, что отклики электросопротивления на всестороннее сжатие и одноосное растяжение

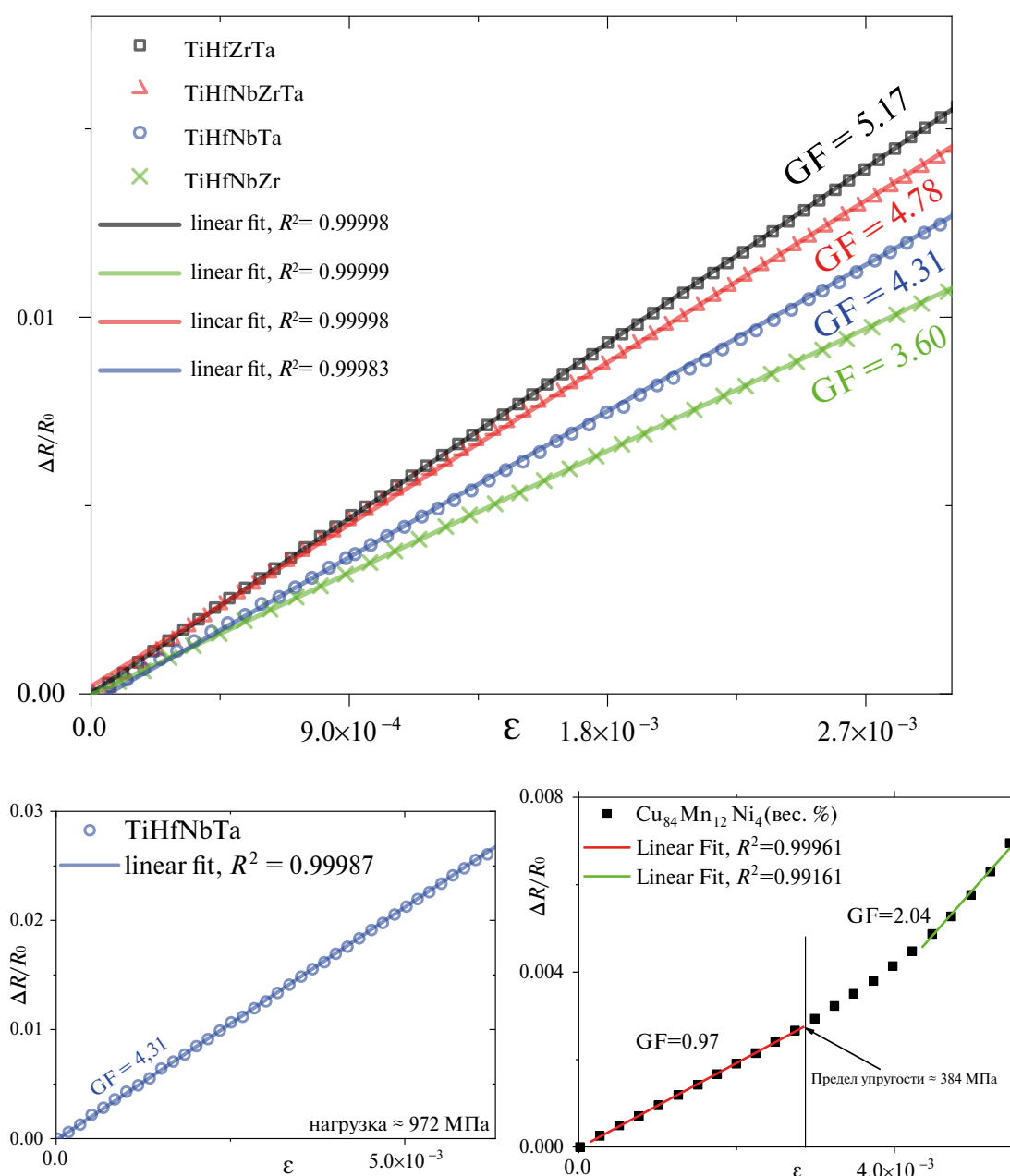


Рис. 4. (а) Зависимости удельного электрического сопротивления от нагрузки для холоднокатаных лент TiHfZrTa, TiHfNbZrTa, TiHfNbTa и TiHfNbZr. (б–в) аналогичные зависимости вплоть до максимальной нагрузки для лент TiHfNbTa (б) и Cu₈₄Mn₁₂Ni₄ (в).

существенно отличаются и, вероятно, обусловлены различными физическими механизмами, природа которых до конца не ясна. Обсуждение возможных сценариев следует начать с анализа общей формулы, определяющей вклады в тензо-чувствительность, которая получается из (1) путем простых преобразований:

$$GF = \Delta R / \epsilon R_0 = [1 + 2\nu] + \Delta \rho / \epsilon \rho_0. \quad (3)$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона, ρ — удельное сопротивление. Первое слагаемое в правой

части (3) определяется исключительно геометрическими искажениями и может быть определено либо экспериментально, либо из первопринципных расчетов. Анализ литературных данных показывает, что значение ν для изучаемых жаропрочных ВЭС слабо зависит от состава и лежит в пределах 0.3–0.4 [58–63]. Таким образом, доминирующий вклад в GF дает второе слагаемое, зависящее от внутренней природы материала. К сожалению, не существует универсального выражения для данного слагаемого.

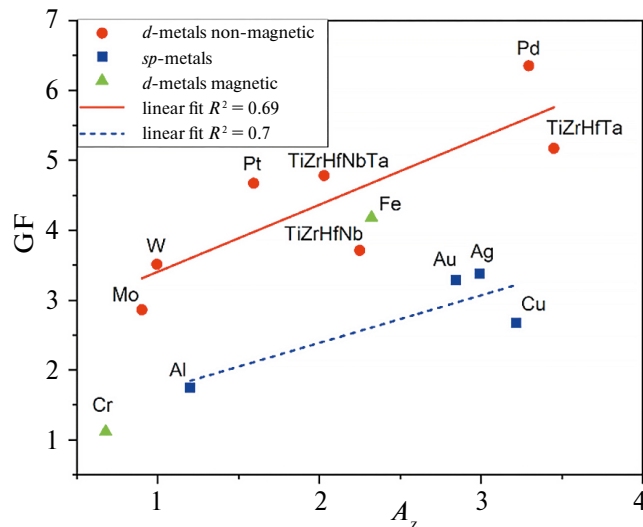


Рис. 5. Зависимость тензочувствительности GF от соотношения Зенера A_z для различных групп металлов.

Для различных групп металлов и сплавов соответствующая формула может иметь различный вид в зависимости от преобладающих механизмов электронного рассеяния. За более чем 100 лет поиска тензоматериалов изучено большое количество систем, которые можно разделить на три группы: непереходные, переходные немагнитные и переходные магнитные металлы и их сплавы. Для каждого класса систем имеется своя специфика проводимости и доминирующие механизмы рассеяния электронов. Однако известно, что в любой из этих групп имеются сплавы как с высокой, так и с низкой ТЧ. Так, *d*-металл молибден имеет GF около 2.8, тогда как для палладия GF = 6.5. Таким образом, не только тип рассеяния, но также и структурные особенности материала играют существенную роль при изменении характеристик электронного транспорта при приложении одноосной деформации. Поскольку такой вид нагружения вызывает неравномерное (анизотропное) деформирование кристалла, то логично предположить, что внутренняя кристаллическая анизотропия самого кристалла будет дополнительно способствовать еще большей неравномерности сдвигов кристаллических плоскостей по разным направлениям. Как следствие, это будет стимулировать повышенное сопротивление с приложенной нагрузкой и определять высокий коэффициент GF. Взяв эту гипотезу за основу, мы можем проанализировать имеющиеся литературные данные по металлическим системам и сопоставить значения GF и степени кристаллической анизотропии. На рис. 5 приведены значения GF для ряда металлических систем в зависимости от соотношения Зенера A_z , являющегося простейшим показателем анизотропии материала:

$$A_z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{22}), \quad (4)$$

где C_{ij} — компоненты тензора упругих напряжений. Значения GF и A_z были получены на основе данных работ [23, 24, 26, 58–71]. Из рисунка видно, что по крайней мере для немагнитных *d*-металлов и *sp*-металлов наблюдается статистически значимая корреляция между GF и A_z , что говорит в пользу обоснованности высказанной гипотезы. Конечно, малый объем доступных на текущий момент данных не позволяет делать однозначных выводов. Кроме того, пока не имеется ни четкого обоснования существования однозначной зависимости GF(A_z), ни каких-либо моделей для ее аппроксимации. Тем не менее проверка и обоснование предложенного механизма стимулирует дальнейшие исследования в данной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведено описание оригинальной автоматической установки для тензометрических измерений, позволяющей с высокой точностью измерять тензочувствительность и электросопротивление металлических сплавов. Проведена апробация установки на хорошо изученных тензометрических сплавах: нихроме, манганине и константане. В ходе тестов обнаружена сильная зависимость величины GF от пробоподготовки, что может объяснить существенный разброс литературных данных для некоторых сплавов.

Получены и аттестованы образцы эквивалентных сплавов TiZrHfTa, TiHfNbTa, TiZrHfNbTa и TiZrHfNb в литом и холоднокатаном состояниях. Все образцы охарактеризованы как однофазные твердые растворы с ОЦК-структурой и выраженной дендритной микроструктурой со специфической внутризеренной дендритной ликвацией.

Все сплавы в холоднокатаном состоянии продемонстрировали высокий коэффициент тензочувствительности (GF), по сравнению с классическими материалами, при этом демонстрируют линейное изменения сопротивления от нагрузки вплоть до 972 МПа, низкие температурные коэффициенты сопротивления и термического расширения. Таким образом, анализ совокупности характеристик исследуемых систем, позволяет заключить, что жаропрочные высокоэнтропийные сплавы являются превосходными материалами для тензорезисторов и в перспективе способны заменить классические сплавы, используемые в промышленности.

Высказана гипотеза, что существенным фактором, ответственным за высокое значение GF, является анизотропия упругих свойств материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 23–13–00162 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // Mater. Letters. 2014. V. 130. P. 277–280.
2. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. P. 6043–6048.
3. Kumar S. Comprehensive review on high entropy alloy-based coating // Surface & Coatings Techn. 2024. V. 477. P. 130327.
4. Tsai M.H., Yeh J.W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // Mater. Research Letters. 2014. V. 2. P. 107–123.
5. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang T. High-entropy alloy: challenges and prospects // Mater. Today. 2016. V. 19. P. 349–362.
6. Senkov O.N., Semiatin S.L. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 649. P. 1110–1123.
7. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.
8. Gludovatz B., Hohenwater A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. V. 345. P. 1153–1158.
9. Liu J., Guo X., Lin Q., He Z., An X., Li L., Liaw P.K., Liao X., Yu L., Lin J., Xie L., Ren J., Zhang Y. Excellent ductility and serration feature of metastable Co-CrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures // Sci. China Mater. 2018. V. 62. P. 853–863.
10. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A., Estemirova S. Kh., Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Chitchev N.M. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // Intermetallics. 2022. V. 140. P. 107394.
11. Uporov S.A., Evdokimov I.V., Ryltsev R.E., Sterkhov E.V., Bykov V.A., Sidorov V.A., Chitchev N.M. High entropy alloys as strain-sensitive materials // Intermetallics. 2024. V. 170. P. 108334.
12. Schneeweiss O., Friák M., Dudová M., Holec D., Šob M., Kriegner D., Holý V., Beran P., George E.P., Neugebauer J., Dlouhý A. Magnetic properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // Phys. Rev. 2017. V. 96. P. 1–14.
13. Yuan X., Wu Y., Zhou M., Liu X., Wang H., Jiang S., Zhang X., Wu H., Liu X., Chen Z., Xu X., Lu Z. Effects of trace elements on mechanical properties of the TiZrHfNb high-entropy alloy // J. Mater. Sci. Techn. 2023. V. 152. P. 135–147.
14. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J. Development and exploration of refractory high entropy alloys-A review // J. Mater. Research. 2018. V. 33. P. 3092–3128.
15. He Q., Yoshida S., Yasuda H., Tsuji N. Effect of Elemental Combination on Microstructure and Mechanical Properties of Quaternary Refractory Medium Entropy Alloys // Mater. Trans. 2020. V. 61. P. 577–586.
16. Агейкин Д.И., Костина Е.Н., Кузнецова Н.Н. Датчики контроля и регулирования М.: Машиностроение, 1965. 928 с.
17. Готра З.Ю., Чайковский О.И. Датчики / КАМНЕЯР. 1995. 310 с.
18. Hoffmann K. An introduction to stress analysis and transducer design using strain gauges. HBM. 2012. P. 257.
19. Bertodo R. Development of high-temperature strain gauges // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineering. 1959. V. 173. P. 605–622.
20. Guo Z., Xu J., Chen Y., Guo Z., Liu Y., Zhao J. High-sensitive and stretchable resistive strain gauges: Parametric design and DIW fabrication // Composite Structures. 2019. V. 223. P. 110955.
21. Zhao C., Xia Z., Wang X., Nie J., Huang P., Zhao S. 3D-printed highly stable flexible strain sensors based on silver-coated-glass fiber-filled conductive silicon rubber // Mater. Design. 2020. V. 193. P. 108788.
22. Rajanna K., Nayak M.M. Strain sensitivity and temperature behavior of invar alloy films // Mater. Sci. Eng. 2000. V. B77. P. 288–292.
23. Bertodo R. Precious metal alloys for high-temperature resistance strain gauges // J. Phys. D: Applied Physics. 1968. V. 1. P. 1743–1752.
24. Druyvesteyn M.J. The variation of the resistivity of some metals with elastic deformation // Physica. 1951. XVII. P. 748–760.
25. Bertodo R. Resistance strain gauges for the measurement of steady strains at temperatures above 650°C // J. Strain Analysis. 1965. V. 1. P. 11–19.
26. Tong L., Guo J. Noble metal alloys as strain gauge materials // Platinum Metals Rev. 1994. V. 38. P. 98–108.
27. Vigness I. Investigation of Stress-Strain Relations of Metal Wires by Electrical Resistance Changes // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 43–47.
28. Sciammarella C., Sciammarella F. Strain Gages — Introduction to Electrical Strain Gages // Experimental Mechanics of Solids. 2012. P. 41–73.
29. Webster J.G. Strain sensors / Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. 1999. P. 566–579.
30. Kazi I.H., Wild P.M., Moore T.N., Sayer M. The electromechanical behavior of nichrome (80/20 wt.%) film // Thin Solid Films. 2003. V. 433. P. 337–343.
31. Latha H.K.E., Stephen R.J. Development and Characterization of thin film nichrome strain gauge sensor for load applications // International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology. 2010. V. 1. P. 48–54.
32. Kazi I.H., Wild P.M., Moore T.N., Sayer M. Characterization of sputtered nichrome (Ni-Cr 80/20 wt.%) films for strain gauge applications // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2602–2606.
33. Fukamichi K., Kimura H.M., Masumoto T., Gambino R.J. Strain gauge characteristics of Ni-base amorphous alloys // Trans. Magn. 1980. V. 16. P. 907–909.

34. Ueda R., Yamamoto Y. Electrical Resistance-Strain Effect of Ni-Cu Alloy Films // *Shinku*. 1964. V. 7. P. 253–258.
35. Masumoto H., Nakamura N. The Strain Gauge Factor and Electrical Properties in a Cold-Worked State of Iron-Chromium Alloys // *Mater. Trans.* 1969. V. 10. P. 124–127.
36. Gouault J., Hubin M., Richon G., Eudeline B. The electromechanical behavior of a full component (dielectric and Cu/Ni constantan alloy) for thin film strain gauge deposited upon steel-substrate // *Vacuum*. 1977. V. 27. P. 363–365.
37. Kukhar V.V. Alloys for precision resistors // *Metal Science and Heat Treatment*. 1972. V. 14. P. 413–418.
38. Chen Z., Huang R., Chu X., Wu Z., Liu Z., Zhou Y., Li L. Negative thermal expansion and nearly zero temperature coefficient of resistivity in anti-perovskite manganese nitride Mn_3CuN co-doped with Ag and Sn // *Cryogenics*. 2012. V. 52. P. 629–631.
39. Агейкин Д.И., Костина Е.Н., Кузнецова Н.Н. Датчики контроля и регулирования: Справочные материалы — 2-е изд. перераб. и доп. Машиностроение, 1965. 928 с.
40. Crone U.V.D., Tietz F., Vaben R., Stover D. Synthesis and thermal properties of Ni-alloy/ Al_2O_3 cermets for interconnector materials in solid oxide fuel cells // *High Temperature Materials and Processes*. 1998. V. 4. P. 253–256.
41. Peng L., Congchun Z., Yawen P., Shenyong Y., Meiju Z. Fabrication and performance investigation of Karma alloy thin film strain gauge // *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*. 2021. V. 26. P. 454–462.
42. Xing L., Yansheng Z. The strain sensitivity coefficient of resistance for an FeMnAlCr antiferromagnetic alloy // *J. Phys. D: Applied Physics*. 1996. V. 29. P. 511–513.
43. Perfetti M., Ventura G. “Data of thermal expansion,” in *Thermal Properties of Solids at Room and Cryogenic Temperatures*. Springer. 2014. P. 121–127.
44. Wang Q., Kishimoto S., Xie H., Liu Z., Lou X. In situ temperature creep deformation of micro-structure with metal film wire on flexible membrane using geometric phase analysis // *Microelectronics Reliability*. 2013. V. 53. P. 652–657.
45. Bertodo R. Resistance strain gauges for the measurement of steady strains at temperatures above 650°C // *J. Strain Analysis*. 1965. 1. P. 11–19.
46. Ma Y., Wu S., Jia Y., Hu P., Bu Y., Chen X., Wang G., Liu J., Wang H., Zhai Q. Hexagonal Closed-Packed Precipitation Enhancement in a NbTiHfZr Refractory High-Entropy Alloy // *Metals*. 2019. V. 9. P. 485.
47. He Q., Yoshida S., Tsuji N. Characteristic strengthening mechanisms in body-centered cubic refractory high/medium entropy alloys // *Scripta Mater.* 2023. V. 231. P. 115442.
48. Gorsse S., Nguyen M.H., Senkov O.N., Miracle D.B. Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys // *Data in Brief*. 2018. V. 21. P. 2664–2678.
49. Juan C.C., Tseng K.K., Hsu W.L., Tsai M.H., Tsai C.W., Lin C.M., Chen S.K., Lin S.J., Yeh J.W. Solution strengthening of ductile refractory $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTaTiZr}$ high-entropy alloys // *Mater. Letters*. 2016. V. 175. P. 284–287.
50. Schuh B., Volker B., Todt J., Schell N., Perriere L., Li J., Couzinie J.P., Hohenwarter A. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties // *Acta Mater.* 2018. V. 142. P. 201–212.
51. Guo Z., Yu P., Liu Y., Zhao J. Pre-fatigue enhancing both long-term stability and sensitivity of direct-ink-writing printed sensors // *Intern. J. Fatigue*. 2023. V. 166. P. 107237.
52. Kondratov A.P., Yakubov V., Volinsky A.A. Strain gauges capable of measuring large cyclical deformations printed on elastic polymer films // *Measurement*. 2020. V. 166. P. 108107.
53. Guo Z., Yu P., Liu Y., Zhao J. High-precision resistance strain sensors of multilayer composite structure via direct ink writing: Optimized layer flatness and interfacial strength // *Comp. Sci. Techn.* 2021. V. 201. P. 1085350.
54. Balaji R., Sasikumar M. Development of strain and damage monitoring system for polymer composites with embedded nickel alloys // *Measurment*. 2017. V. 111. P. 307–315.
55. Enser H., Kulha P., Sell J.K., Schatzl-Linder M., Straub B., Hilber W., Jakoby B. Printed strain Gauges embedded in organic coatings — Analysis of gauge factor and temperature dependence // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2018. V. 276. P. 137–143.
56. Pan X., Lin F., Wu C., Zeng Y., Chen G., Chen Q., Sun D., Hai Z. Additive-Manufactured Platinum Thin-Film Strain Gauges for Structural Microstrain Testing at Elevated Temperatures // *Micromachines*. 2022. V. 13. P. 1472.
57. Angadi. M. A., Whiting R. Longitudinal and Transverse Strain Sensitivity of Nichrome Films // *Mater. Sci. Eng.* 1990. B7. P. L1–L4.
58. Ye Y.X., Musico B.L., Lu Z.Z., Xu L.B., Lei Z.F., Kerpens V., Xu H.X., Nieh T.G. Evaluating elastic properties of a body-centered cubic NbHfZrTi high-entropy alloy — A direct comparison between experiments and ab initio calculations // *Intermetallics*. 2019. V. 109. P. 167–173.
59. Li X., Tian F., Schönecker S., Zhao J., Vitos L. Ab initio-predicted micro-mechanical performance of refractory high-entropy alloys // *Sci. Reports*. 2015. V. 5. P. 12334.
60. Li S., Ni X., Tian F. Ab Initio Predicted Alloying Effects on the Elastic Properties of $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{TaTiZr}$ High Entropy Alloys // *Coatings*. 2015. V. 5. № 3. P. 366–377.
61. Dirras G., Liliensten L., Djemia P., Laurent-Brocq M., Tingaud D., Couzinie J.-P., Perriere L., Chauveau T., Guillot I. Elastic and plastic properties of as-cast equimolar TiHfZrTaNb high-entropy alloy // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2016. V. 654. P. 30–38.

62. Huang S., Li W., Holmstrom E., Vitos L. Phase-transition assisted mechanical behavior of TiZrHfTa_x high-entropy alloys // *Sci. Reports*. 2018. V. 8. № 1. P. 12576.
63. Schonecker S., Li X., Wei D., Nozaki S., Kato H., Vitos L., Li X. Harnessing elastic anisotropy to achieve low-modulus refractory high-entropy alloys for biomedical applications // *Materials & Design*. 2022. V. 215. P. 110430.
64. Ledbetter H.M., Naiomon E.R. Elastic Properties of Metals and Alloys. II. Copper // *J. Phys. Chem. Reference Data*. 1974. V. 3. P. 897–935.
65. Neighbours J.R., Alers G.A. Elastic Constants of Silver and Gold // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. P. 707–712.
66. Vallin J., Mongy M., Salama K., Beckman O. Elastic Constants of Aluminum // *J. Appl. Phys.* 1964. V. 35. P. 1825–1826.
67. Featherston F.H., Neighbours J.R. Elastic Constants of Tantalum, Tungsten, and Molybdenum // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. P. 1324–1333.
68. Zhou W., Liu L., Li B., Wu P., Song Q. Structural, elastic and electronic properties of intermetallics in the Pt-Sn system: A density functional Investigation // *Comp. Mater. Sci.* 2009. V. 46. P. 921–931.
69. Sun Y.J., Xiong K., Zhang S.M., Mao Y. First-Principles Investigations on the Elastic Properties of Platinum Group Metals (Pt, Pd, and Ru) // *Mater. Sci. Forum*. 2019. V. 944. P. 761–769.
70. Rayne J.A., Chandrasekhar B.S. Elastic Constants of Iron from 4.2 to 300°K // *Phys. Rev.* 1961. V. 122. P. 1714–1716.
71. Palmer S.B., Lee E.W. The elastic constants of chromium // *Philosoph. Mag.: A J. Theoret. Exp. Appl. Phys.* 1971. V. 24. P. 311–318.

GAUGE FACTOR OF REFRACTORY HIGH-ENTROPY ALLOYS

I. V. Evdokimov¹, E. V. Sterkhov¹, S. A. Uporov¹, and R. E. Ryltsev^{1, *}

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia*

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

One of the most promising applications of high-entropy alloys (HEAs) is their use as materials for strain gauges. In order to study HEAs in the context of this application, it is necessary to be able to accurately and rapidly measure gauge factor (GF). This paper reports the results of testing and validation of a precision automated system for direct strain gauge testing of metal alloys. The technique has been applied in studies of both known strain-gauge alloys and new HEAs such as TiHfZrTa, TiHfNbTaZr, TiHfNbTa, and TiHfNbZr. It has been demonstrated that the HEAs under investigation display a markedly elevated GF with values ranging from 3.60 to 5.17. This is significantly higher than that observed in conventional materials employed in the fabrication of strain gauges, such as manganin, constantan, and nichrome. Furthermore, the examined HEAs demonstrate a considerable elastic limit, reaching up to 972 MPa. The analysis of the obtained data leads to the hypothesis that the anisotropy of the elastic properties of the material is an essential factor responsible for the high GF.

Keywords: refractory high-entropy alloys, gauge factor, strain gauges, cold-rolled tapes

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.219.3

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ПРИМЕСЕЙ ПО ГРАНИЦЕ ЗЕРНА $\Sigma 3(112)$ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ

© 2024 г. А. И. Кочаев^{a,*}, П. Е. Львов^a

^aУльяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432017 Россия

*e-mail: a.kochaev@gmail.com

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 03.09.2024 г.

Представлен атомистический DFT анализ диффузии примесных атомов хрома, никеля и меди в ОЦК-железе как в объеме, так и по границе зерен $\Sigma 3(112)$. Исследованы вклады вакансионного и междоузельного механизмов переноса примесных атомов, определены направления преимущественной диффузии. Рассчитаны температурные зависимости коэффициентов диффузии с учетом наличия магнитного момента атомов раствора, а также зависимости намагнитченности от температуры. Температурные зависимости коэффициентов диффузии немагнитных примесей хрома и меди в объеме и по границе зерна $\Sigma 3(112)$ обнаруживают сходство с соответствующими зависимостями для самодиффузии атомов железа. Зависимости коэффициентов диффузии атомов никеля характеризуются более сильной анизотропией переноса по границе зерен в сравнении с рассмотренными немагнитными примесями.

Ключевые слова: ОЦК-железо, DFT, коэффициент диффузии, намагнитченность, закон Аррениуса

DOI: 10.31857/S0015323024110106, **EDN:** ILYUFW

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование сплавов на основе ОЦК-железа обуславливает значительный интерес к исследованию влияния различных факторов на их механические свойства, включая термическое старение [1, 2], интенсивную пластическую деформацию [3–5], радиационное повреждение [5–7] или одновременное воздействие комплекса различных факторов. Микроструктура ОЦК-железа оказывается чувствительной к внешнему воздействию, что приводит к пространственно-временной эволюции зерен и их границ, способствующей существенно изменить механические свойства материала [7–10]. Благодаря процессам зернограницной сегрегации и преципитации примесей наличие даже их небольших концентраций может существенно влиять на прочностные и другие характеристики сплавов.

Существенное влияние на процессы образования вторых фаз оказывает ускоренная зернограницная диффузия примесей, которая может характеризоваться коэффициентом диффузии, превышающим на несколько порядков соответствующее значение в объеме зерна [11, 12]. Также

коэффициент диффузии примесей по границе зерен (ГЗ) может иметь заметную анизотропию и, в зависимости от направления, отличаться более чем на порядок [11–14]. Вместе с тем в ряде случаев процессы диффузии вдоль расщепленных или винтовых дислокаций, а также когерентных двойниковых границ, могут и не быть путями ускоренной диффузии в металлах [11]. Одним из таких примеров считается случай симметричной наклонной границы $\Sigma 3(112)$ (далее — ГЗ $\Sigma 3(112)$).

Анализ свойств симметричных наклонных ГЗ, выполненный методом молекулярной динамики [15], показывает, что ГЗ $\Sigma 3(112)$ в чистом ОЦК-железе характеризуется невысоким значением энергии (0.38 Дж/м²) по сравнению с другими симметричными наклонными границами (например, энергия ГЗ $\Sigma 3(111)$ составляет 1.30 Дж/м², $\Sigma 5(210)$ — 1.12 Дж/м², $\Sigma 5(310)$ — 1.00 Дж/м²). Добавка хрома в ОЦК-железо приводит к еще большему увеличению различия в энергии границ [15]. Для границы $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе было показано несвойственное большинству ГЗ уменьшение коэффициента самодиффузии по сравнению с объемом зерна

[16]. Для границы с большей энергией $\Sigma 5(210)$ наблюдается обратная ситуация: коэффициенты самодиффузии в ОЦК-железе оказываются существенно выше, чем в объеме зерна [16], что, как правило, и наблюдается в металлах.

Для расчета коэффициентов диффузии в литературе обычно используется метод молекулярной динамики [17–20] или первопринципные расчеты на основе метода функционала электронной плотности (DFT) [16, 21–23]. Использование метода DFT обладает рядом преимуществ, так как позволяет напрямую учитывать влияние распределения электронной плотности, а также магнитного взаимодействия, на значения барьеров миграции, энергий формирования, а также частот перескока атомов и точечных дефектов. Кроме того, использование расчетов из первых принципов не требует разработки и верификации потенциалов межатомного взаимодействия, используемых в молекулярной динамике.

В данной работе выполнен анализ диффузии примесей (хрома, никеля и меди) в объеме зерен, а также по низкоэнергетической границе $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе по вакансионному и междоузельному механизмам. Основной задачей является установление особенностей диффузии примесей, для которых в зависимости от магнитных свойств примесных атомов могут наблюдаться некоторые аномальные свойства зернограничного переноса. При анализе также были учтены зависимости намагниченности от температуры, что позволило получить коэффициенты диффузии рассматриваемых примесей в широком температурном диапазоне.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

1. Выражение для коэффициента диффузии в рамках атомистических подходов

Полные энергии релаксированных бездефектных ($E_{\text{tot}}^{\text{perf}}$) и содержащих вакансионный или междоузельный тип дефекта ($E_{\text{tot}}^{\text{def}}$) равновесных ячеек ОЦК-железа, содержащих ГЗ $\Sigma 3(112)$, используются для определения энергий формирования точечных дефектов [24, 25]:

$$E_f^{\text{def}} = E_{\text{tot}}^{\text{def}} - E_{\text{tot}}^{\text{perf}} \pm \mu, \quad (1)$$

где μ — химический потенциал удаленных (со знаком “плюс”) или внедренных (со знаком “минус”) атомов. За химический потенциал собственных, удаленных или внедренных атомов принято брать приведенную на один атом полную энергию ячейки простого вещества, образованного этими атомами [26]. Для расчета химического потенциала атомов железа таким

простым веществом выступает ОЦК-железо, атомов Cr — ОЦК-хром, атомов Ni — ГЦК-никель, атомов Cu — ГЦК-медь. Найденные с помощью выражения (1) энергии формирования дефектов позволяют определить равновесные концентрации невзаимодействующих точечных дефектов с помощью фактора Больцмана [17, 27]:

$$c_{\text{def}} = \exp \left[- \frac{(E_f^{\text{def}} - TS_f^{\text{def}})}{k_B T} \right], \quad (2)$$

где T — температура, S_f^{def} — энтропия формирования дефекта, k_B — постоянная Больцмана.

Барьер миграции точечного дефекта E_m^{def} , составляющий вместе с E_f^{def} полный активационный барьер диффузии E_a^{def} , также может быть вычислен методом первопринципного атомистического моделирования с помощью подхода упругой ленты [28]. Для этого задается вероятный путь перемещения атома (дефекта) через эквивалентные наиболее устойчивые положения в решетке, который соответствует выбранному направлению диффузии. В нашей работе использовано построение 4 промежуточных положений атомов между двумя эквивалентными в каждом интересующем случае. То, насколько удачно определены энергетически стабильные положения атомов и насколько близким оказывается моделируемый путь их движения по отношению к реальным перескокам в решетке, определяет, в конечном итоге, качество и надежность полученного барьера [29–31]. Поскольку диффузионные процессы относятся к динамике редких событий (экспериментальные значения активационных барьеров для ОЦК-металлов велики по сравнению со средней кинетической энергией атомов), к ним применимы подходы теории переходных состояний, согласно которой частота перескока атомов примеси по вакансиям и (или) междоузлиям ν является функцией барьера миграции и температуры [32]:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[- \frac{E_m^{\text{def}}}{k_B T} \right], \quad (3)$$

где ν_0 — частота эффективной колебательной моды.

Коэффициент диффузии может быть выражен с помощью (2) и (3) следующим образом [16]:

$$D = \frac{1}{2} f d^2 c_{\text{def}} \nu = \frac{1}{2} f d^2 \nu_0 \exp \left(\frac{S_f^{\text{def}}}{k_B} \right) \exp \left[- \frac{(E_m^{\text{def}} + E_f^{\text{def}})}{k_B T} \right], \quad (4)$$

где f — коэффициент корреляции, вводимый для перехода от одиночного моделируемого атом-

ного прыжка к большому числу статистически независимых прыжков, d — длина прыжка, т. е. расстояние между найденными энергетически наиболее выгодными эквивалентными положениями.

Учет влияния температурной зависимости намагниченности на величину активационного барьера E_a (E_a вычисляется при нулевой температуре) описывается выражением [33]:

$$E_a = E_a^p (1 + \alpha s^2), \quad (5)$$

где E_a^p — значение активационного барьера в парамагнитном состоянии, s — магнитный параметр порядка, α — скаляр. Представленная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными по коэффициентам самодиффузии в ОЦК-железе при $\alpha = 0.22$.

2. Параметры первопринципных DFT-расчетов

Все полные энергии были получены DFT-методом. В качестве базисного набора использовано семейство плоских волн с энергией обрезания 420 эВ, а в качестве обменно-корреляционной энергии использовано приближение Пердю—Берка—Эрзерхофа [34]. Предварительные расчеты показали, что применение k -сетки $3 \times 3 \times 2$ является оптимальным выбором, обеспечивающим условие точности и скорости вычислений для предложенной атомной ячейки. Релаксация сил, действующих на атом, осуществлена методом градиентного спуска до значений 0.005 эВ/Å (0.03 эВ/Å для переходных состояний) с учетом магнитной составляющей, задаваемой начальным магнитным моментом ($2 \mu_B$ для начального магнитного момента атомов железа и $1 \mu_B$ для атомов никеля). Периодические граничные условия применяются во всех пространственных направлениях. Чтобы исключить скольжение атомных слоев друг относительно друга, удаленные от рассматриваемой границы атомные позиции жестко фиксируются. Введенные междоузельные дефекты считаются незаряженными. Вычисления выполнены с использованием пакета QuantumATK [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Атомистическая модель ГЗ $\Sigma 3(112)$

Построение симметрично-наклонных ГЗ, к семейству которых относится ГЗ $\Sigma 3(112)$, можно выполнить с помощью известных в литературе алгоритмов (см. напр., [36]). На рис. 1а показан результат генерации атомистической модели ГЗ $\Sigma 3(112)$ в виде периодической ячейки с соприкасающимися кристаллитами — объемными частями ОЦК-железа. Взаимное влияние

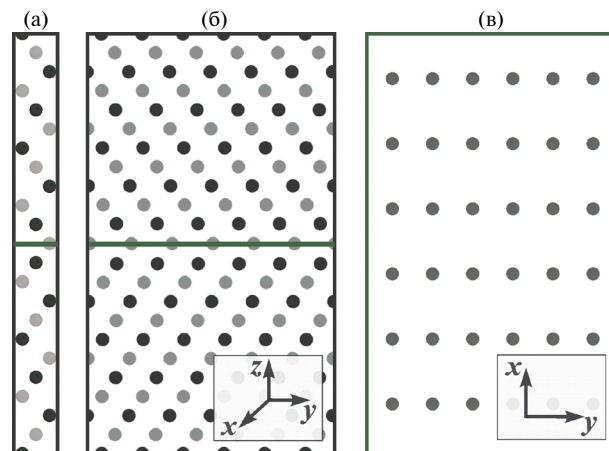


Рис. 1. Атомистические модели прилегающих друг к другу кристаллитов, образующих ГЗ $\Sigma 3(112)$: а — базовая модельная ячейка; б — модельная расчетная область, полученная путем трансляции модельной ячейки в направлениях x и y ; в — атомы в плоскости ГЗ, образующие РСУ.

периодически расположенных ГЗ отсутствует по причине их существенного удаления друг от друга в z -направлении. Моделирование независимых атомных прыжков по ГЗ в направлениях x и y требует дополнительной трансляции базовой модельной ячейки (рис. 1а) в этих направлениях (рис. 1б). Далее координаты атомов и длины векторов построенной ячейки были релаксированы с помощью DFT-метода, параметры которого описаны в предыдущем пункте. Итоговые размеры ячейки составили $7.97 \times 9.73 \times 21.0$ Å; межатомные расстояния (в объеме кристаллитов) хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Вид решетки совпадающих узлов (PCU), построенной точно в плоскости ГЗ, показан на рис. 1в.

Таким образом, для исследования процессов диффузии примесных атомов Cr, Ni и Cu по ГЗ $\Sigma 3(112)$ и из этой границы в объем на первый атомный слой с помощью предложенной DFT-методики, предполагающей вклад как со стороны вакансий, так и междоузлий, необходимо, соответственно, (i) удалить пару атомов железа на границе, заменив один из них на примесный, и (ii) поместить примесный атом в наиболее энергетически выгодное междоузельное положение, предварительно найдя его.

2. Положения атомов примеси на ГЗ $\Sigma 3(112)$

С точки зрения вакансионного механизма переноса энергетически предпочтительные положения примесных атомов вблизи вакансий определяются достаточно просто: не происходит сколько-нибудь заметной перегруппировки атомов (рис. 2а). Для атомов внедрения ситуа-

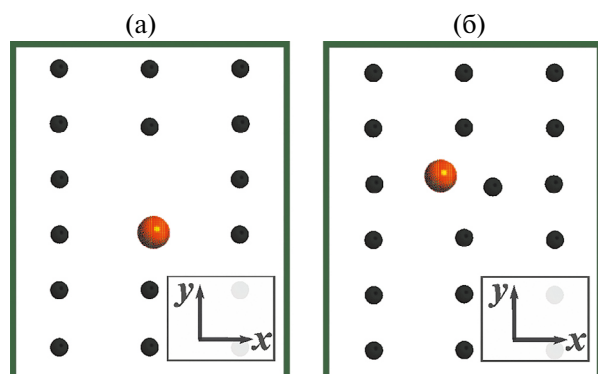


Рис. 2. Энергетически оптимальные положения примесных атомов Cr, Ni и Cu (оранжевые шары) в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$: а — в области вакансионного дефекта; б — в междоузельном положении.

ция несколько сложнее. Как следует из выводов работы [16], поиск наиболее устойчивых положений внедренного атома железа в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе среди нескольких близко расположенных тестовых ведет к появлению трех метастабильных состояний в области участка площадью всего $10 \text{ \AA}^2$. Эта особенность существенно отличается от ГЗ $\Sigma 5(210)$, характеризующейся большей энергией, где междоузельное положение внедренного атома железа является единственным и безальтернативным [16]. Энергетически выгодные положения внедренного атома железа, находящегося в междоузельном положении в плоскости ГЗ $\Sigma 5(112)$, найденные в работе [16], будем использовать в качестве начальных (до-оптимизационных) состояний всех исследуемых примесных атомов внедрения.

Как показали наши DFT-вычисления, релаксированные положения внедренных на ГЗ $\Sigma 5(112)$ атомов Cr, Ni и Cu соответствуют межатомным гантелеобразным конфигурациям, которые образует примесный атом железа. Наблюдаемое отличие связано с искажением от линейного порядка расположения атомов вдоль оси y (рис. 2б). Отклонение от линейной цепочки выражено сильнее для атомов Cu (очевидно, что размер атома Cu препятствует формированию стандартной двухатомной гантельной конфигурации). Наиболее близкой по отношению к идеальной (выровненной в y -направлении) гантелеобразной конфигурации имеет пара атомов “Fe–Cr”.

3. Активационные барьеры диффузии

Для определения значений активационных барьеров диффузии примесей по ГЗ $\Sigma 5(112)$ и из границы в объем, осуществляемой посредством вакансионного механизма, необходимо знать энергию формирования вакансионного дефекта (т.е. энергию удаления атома железа из узла

решетки) на этой границе и барьеры миграции атомов Cr, Ni и Cu в область вакансии. Подход к вычислениям этих величин с помощью первопринципного DFT описан выше.

Для определения активационных барьеров междоузельной диффузии необходимо вычислить энергию формирования междоузельного гантелеобразного дефекта (т.е. энергию добавления чужеродного атома в междоузельное положение) на ГЗ $\Sigma 5(112)$ и барьеры миграции атомов Cr, Ni и Cu к соседним атомам железа. Единичные перескоки атомов примеси, моделирующие тот или иной способ переноса в двух ортогональных направлениях на ГЗ $\Sigma 5(112)$, показаны схематически на рис. 3.

Моделирование процесса диффузии предполагает, что такие атомные прыжки должны быть коллективными и осуществляться последовательно вдоль выбранного направления. Этому условию удовлетворяют прыжки атомов примеси, изображенные на рис. 3а – 3в, поскольку после совершения указанного прыжка с барьером E_m^{def} атом вновь может совершить новый прыжок в том же направлении с тем же барьером. Показанная на рис. 3г ситуация иная: после прыжка атома примеси из одной гантелеобразной парной конфигурации он попадает в другую, но для совершения нового прыжка в том же направлении необходимо преодолеть новый барьер, включающий распад гантельной пары и затраты энергии на встраивание атома примеси в другое междоузельное положение (красная пунктирная кривая). Таким образом, требует учета не только единичный прыжок примесного атома справа налево (зеленая кривая на рис. 3г), но и затраты энергии на перескок атома через плотноупакованный вертикальный атомный ряд. Очевидно, что пренебрежение этим обстоятельством приведет к недооценке барьера диффузии и, как следствие, более высоким коэффициентам диффузии вдоль так называемого “медленного” направления диффузии. Отметим, что такой нюанс характерен только для примесных атомов, поскольку перескоки атомов из одной гантельной конфигурации в другую не ограничивают процесс самодиффузии вдоль x -направления.

DFT-вычисленные энергии формирования и энергии миграции примесей Cr, Ni и Cu в объеме ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в сравнении со значениями собственных атомов перечислены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, энергия формирования вакансии атома железа на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в ОЦК-железе оказывается даже выше, чем соответствующая энергия в объеме. То же самое относится к случаю формирования вакансии железа, когда рядом с ней находится атом хрома. Одна-

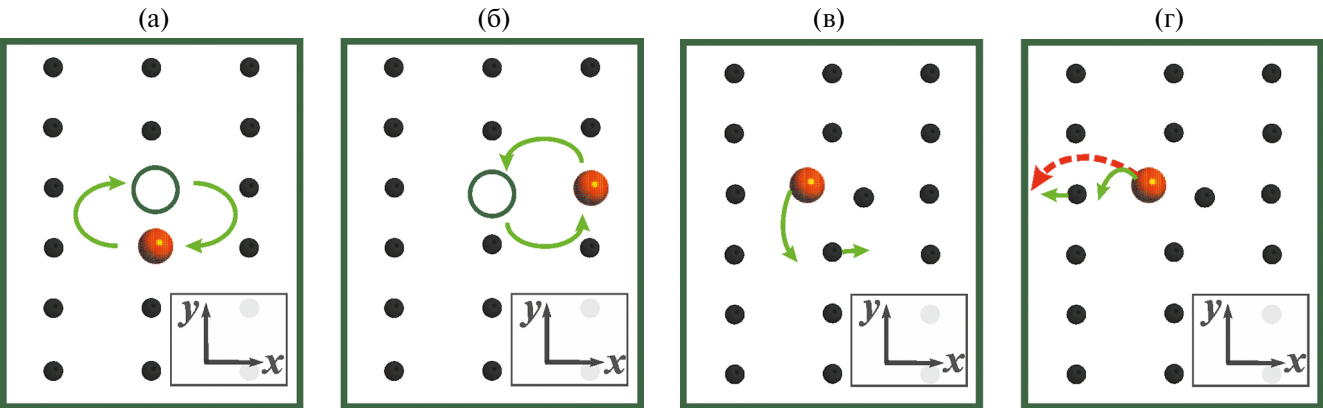


Рис. 3. Схематическое изображение индивидуальных прыжков атомов примеси, обуславливающих: а — вакансионный тип диффузии в у-направлении; б — вакансионный тип диффузии в х-направлении; в — междоузельный тип диффузии в у-направлении; г — междоузельный тип диффузии в х-направлении.

Таблица 1. DFT-вычисленные характеристики вакансий и примесных междоузлий Cr, Ni и Cu в объеме (V) ОЦК-железа и на ГЗ Σ3(112) в сравнении с собственными атомами железа

Характеристики вакансий						
	$E_f^{def}, \text{эВ}$		$E_m^{def}, \text{эВ}$			
	V	ГЗ (112)	V	ГЗ (112)		
				x	y	z
Fe	2.147	2.219	0.637	—	0.613	0.572
Cr	1.944	2.104	0.513	—	0.669	0.474
Ni	2.210	1.738	0.596	—	0.759	1.027
Cu	2.820	2.762	0.507	—	0.630	0.482

Характеристики междоузлий						
	$E_f^{def}, \text{эВ}$		$E_m^{def}, \text{эВ}$			
	V	ГЗ (112)	V	ГЗ (112)		
				x	y	z
Fe	3.663	2.887	0.275	0.721	0.722	0.783
Cr	3.890	2.857	0.273	—	0.458	0.597
Ni	4.453	3.263	0.582	—	0.964	0.881
Cu	5.294	4.116	0.330	—	0.891	0.737

ко для двух оставшихся случаев, т. е. когда речь идет о формировании вакансий в присутствии примесей Ni и Cu, ситуация приобретает более традиционный вид, когда формирование вакансий на границах зерен должно быть энергетически выгоднее, чем в объеме материала. Что касается абсолютной разницы между значениями энергий формирования вакансий в объеме и на ГЗ Σ3(112), то она максимальна для примеси никеля (0.472 эВ) и минимальна для чистого ОЦК-железа. Значения энергии формирования всех представленных междоузельных атомов на ГЗ Σ3(112) ниже соответствующих значений в объеме. Сравнивая эти энергии между собой, видим, что с энергетической точки зрения образование вакансий на ГЗ Σ3(112) и в объеме ОЦК-железа является более предпочтительным

процессом по сравнению с формированием междоузлий. Вычисленные в объеме ОЦК-железа значения барьеров миграции вакансий и междоузлий обнаруживают противоположную закономерность: с меньшими энергетическими затратами совершаются прыжки собственных и примесных междоузельных атомов в соседнее положение. Используемый в работе атомистический подход позволяет исследовать диффузионные процессы в произвольных направлениях с атомарным “разрешением”. В табл. 1 приведены вычисленные значения энергий миграции вакансий и междоузлий по трем ортогональным направлениям: в плоскости ГЗ Σ3(112) в x- и y- направлениях (рис. 1, рис. 3) и перпендикулярно границе на первый атомный слой (z-направление). Барьеры

миграции рассмотренных примесей по вакансиям и междоузлиям в x -направлении принимают достаточно высокие значения (> 4 эВ) по сравнению с другими направлениями и не указаны в таблице. Примечательно, что x -направление совпадает с осью наклона, которое, как правило, соответствует направлению наиболее быстрой зернограницной диффузии [12]. Однако, как показали наши расчеты, миграция атомов примеси по обоим механизмам в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в этом направлении не должна происходить. С точки зрения вакансионного механизма перенос затруднен, поскольку седловое положение как собственных, так и примесных атомов имеет достаточно высокую энергию из-за большого расстояния перескока в данном направлении. С точки зрения междоузельного механизма необходимы большие затраты энергии на перескок атома примеси из одной энергетически предпочтительной парной атомной конфигурации в другую через плотноупакованный вертикальный ряд атомов железа.

Сравнительный анализ значений активационных барьеров из табл. 1 позволяет сделать вывод о преимущественном типе диффузии: из-за более низких значений энергий формирования вакансий как в объеме матрицы ОЦК-железа, так и на ГЗ $\Sigma 3(112)$, диффузия осуществляется преимущественно вакансионным механизмом, при этом энергии миграции междоузлий по сравнению с вакансиями невысоки.

Полезно сравнить DFT-вычисленные значения энергий формирования вакансий и междоузлий с доступными литературными данными. Полученные методом молекулярной динамики в работе [37] энергии активации диффузии и барьеры миграции Ni в объеме ОЦК-железа равны 2.260 и 0.582 эВ, соответственно. Энергия миграции атомов Cu в ОЦК-железе по данным работы [38] составляет 0.700 эВ, атомов хрома — 0.590 эВ [39].

4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии

Температурные зависимости коэффициентов диффузии примесных атомов Cr, Ni и Cu в матрице ОЦК-железа, вычисленные по формуле (4), приведены на рис. 4. Из-за преобладающего вакансионного типа переноса над междоузельным представлены результаты вычисления коэффициентов диффузии, осуществляемой посредством вакансионного механизма. Коэффициенты диффузии в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ вычислены для атомных перескоков, происходящих в двух ортогональных направлениях: вдоль y и вдоль z , т. е. с границы в объем на первый атомный слой.

Семейство представленных на рис. 4 зависимостей коэффициентов диффузии от обратной температуры позволяет сделать вывод о скоростях диффузионных процессов собственных и примесных атомов (Cr, Ni и Cu) в объеме ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$. Круглые, треугольные и квадратные метки соотносятся, соответственно, с коэффициентами диффузии в объеме, в y -направлении на ГЗ $\Sigma 3(112)$ и в z -направлении на ГЗ $\Sigma 3(112)$. Метки, относящиеся к диффузии одной и той же частицы в объеме ОЦК-железа и на ГЗ $\Sigma 3(112)$, окрашены в одинаковый цвет. По разбросу меток желтого цвета вдоль вертикальной координаты можно судить о невысокой степени анизотропии коэффициентов диффузии, относящихся к переносу собственных атомов железа в объеме и на ГЗ $\Sigma 3(112)$ в y - и z -направлениях. В диапазоне температур от 400 до 1000 К коэффициенты самодиффузии отличаются менее чем на один порядок, что соотносится с типичным значением погрешностей при построении атомистических DFT-моделей диффузии.

Поведение примесных атомов Cr и Cu в рассмотренных случаях характеризуется близкими значениями коэффициентов диффузии (соответственно, синие и красные метки на рис. 4). Наиболее быстрым способом переноса для этих типов примесных атомов является диффузия в объеме ОЦК-железа (при этом диффузия Cr и Cu в объеме должна происходить несколько быстрее по сравнению с процессом самодиффузии) и с ГЗ $\Sigma 3(112)$ в объеме. В середине рассмотренного температурного диапазона (700 К) отличие между коэффициентами диффузии в объеме ОЦК-железа и y -направлением на ГЗ $\Sigma 3(112)$ составляет один порядок. С другой стороны, из-за большего различия в значениях активационных барьеров коэффициенты диффузии примеси Ni в ОЦК-железе по ГЗ $\Sigma 3(112)$ в разных направлениях и в объеме отличаются заметно сильнее (закрашенный участок с метками зеленого цвета). Диффузия атомов Ni в объеме ОЦК-железа происходит быстрее, чем самодиффузия в объеме (отношение коэффициентов диффузии D_{Ni}^V/D_{Fe}^V составляет 1.44 при температуре 700 К), но медленнее, чем диффузия атомов Cr ($D_{Ni}^V/D_{Cr}^V = 0.19$) и Cu ($D_{Ni}^V/D_{Cu}^V = 0.26$). Медленным направлением в случае диффузии примеси Ni является z -направление на ГЗ $\Sigma 3(112)$, которое для атомов Cr и Cu, не обладающих магнитным моментом, оказывается наиболее быстрым. При той же температуре отличия в коэффициентах диффузии составляют $D_{Ni}^V/D_{Ni}^{G3(y)} = 0.469 \times 10^2$ и $D_{Ni}^V/D_{Ni}^{G3(z)} = 0.364 \times 10^4$. Обнаруженная существенная зависимость коэффициентов диффузии атомов Ni от направления берет свое начало из экспоненциального характера взаимосвязи

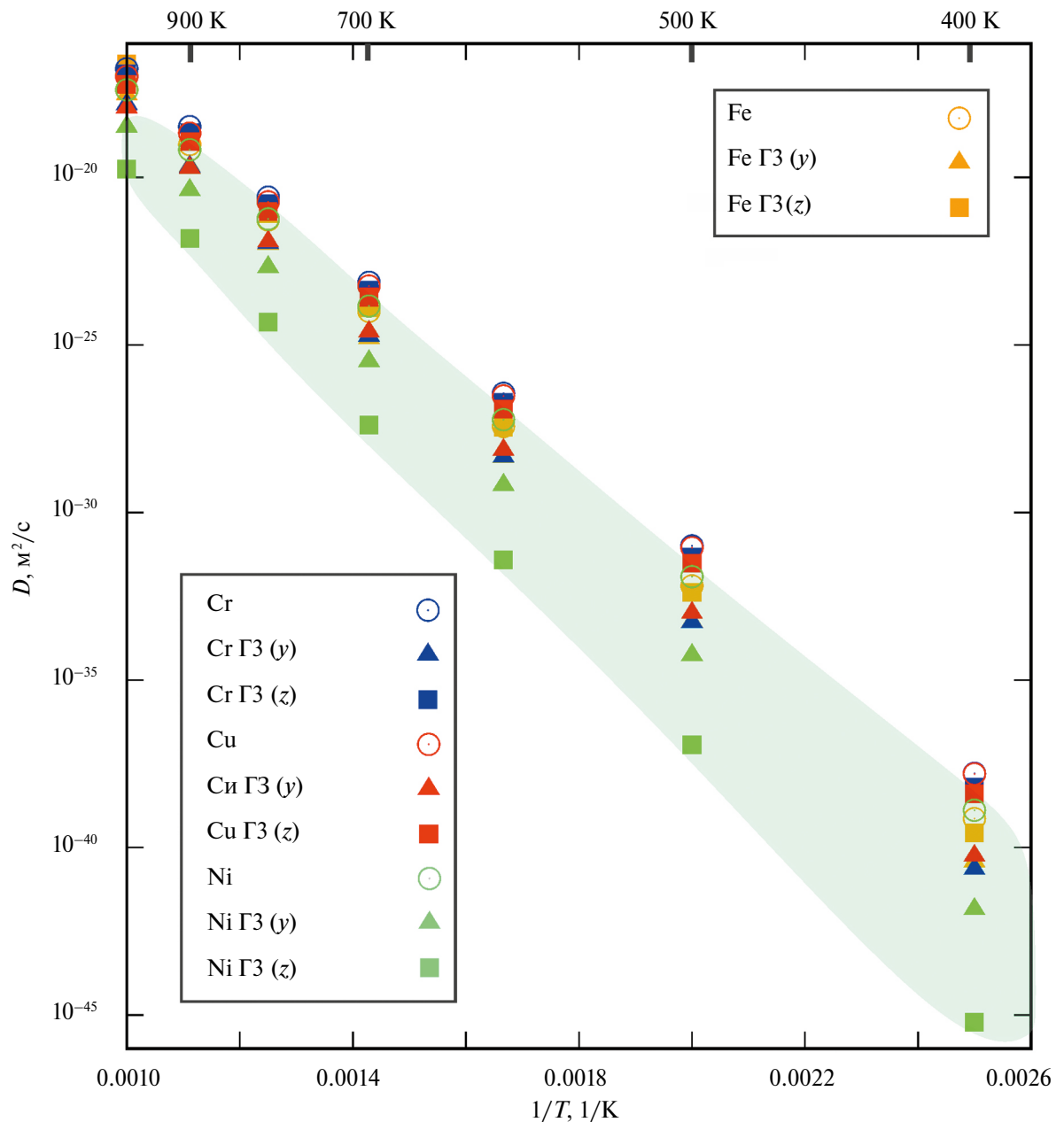


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии D собственных (Fe) и примесных атомов (Cr, Ni и Cu) от обратной температуры $1/T$ в ОЦК-железе. Диффузия осуществляется посредством вакансионного механизма в объеме материала, в плоскости ГЗ $\Sigma 3(112)$ в y -направлении и в z -направлении из ГЗ $\Sigma 3(112)$ в объем.

между коэффициентами диффузии и активационными барьерами диффузии. На последние, вероятно, оказывает заметное влияние эффект магнитного упорядочения, учитываемый в DFT-расчетах с помощью учета магнитных моментов атомов Ni. Кроме того, положения атомов Ni вблизи вакансий на ГЗ $\Sigma 3(112)$, найденные в ходе решения оптимизационной задачи, создают наиболее устойчивые атомные конфигурации среди всех рассмотренных. Поэтому переход атомов Ni из этих положений оказывается наиболее затруднительным, так как соот-

ветствует большим значениям активационных барьеров перескока атомов Ni по вакансиям по сравнению с остальными примесями (табл. 1).

Приведем сравнение с доступными экспериментальными данными [40]: при температуре 788 K измеренный коэффициент диффузии Ni в поликристаллической матрице ОЦК-железа составил $1.85 \times 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент диффузии Cu в монокристалле ОЦК-железа равен $4.81 \times 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ при температуре 963 K. Измеренные значения коэффициентов диффузии совпадают с зависимостью Аррениуса на рис. 4.

ВЫВОДЫ

В первопринципных расчетах на основе метода функционала плотности установлены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей Cr, Ni и Cu в объеме кристаллитов ОЦК-железа и по ГЗ $\Sigma 3(112)$. Рассмотрена диффузия по вакансионному и междоузельному механизмам. Установлены равновесные конфигурации рассматриваемых точечных дефектов, их энергии формирования и миграции как в объеме, так и по ГЗ. Энергетически предпочтительные положения внедренных на ГЗ $\Sigma 3(112)$ примесных атомов Cr, Ni и Cu соответствуют таким же гантельным конфигурациям, которые образует собственный междоузельный атом железа.

На основе расчетов показано, что диффузия примесей по ГЗ $\Sigma 3(112)$ имеет ряд особенностей, отличающих ее от других симметричных наклонных границ. Во-первых, коэффициент диффузии примесей по данной ГЗ оказывается меньше, чем в объеме ОЦК-железа. Если для немагнитных примесей (Cr и Cu) коэффициенты диффузии по ГЗ $\Sigma 3(112)$ и в объеме оказываются величинами одного порядка, то для примеси с ферромагнитными свойствами (Ni) отличие может составлять несколько порядков. Во-вторых, ось наклона ГЗ $\Sigma 3(112)$ не является направлением наиболее быстрой зернограницной диффузии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-11-00036, <https://rscf.ru/project/22-11-00036/>).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng Z., Meiners T., Lu Y., Liebscher C.H., Kostka A., Raabe D., Gault B. Quantitative analysis of grain boundary diffusion, segregation and precipitation at a sub-nanometer scale // *Acta Mater.* 2022. V. 225. P. 117522.
2. Thuvander M., Andersson M., Stiller K. Atom probe tomography investigation of lath boundary segregation and precipitation in a maraging stainless steel // *Ultramicroscopy*. 2013. V. 132. P. 265–270.
3. Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // *Усп. Физич. наук*. 2020. Т. 190. С. 785–810.
4. Straumal B.B., Dobatkin S.V., Rodin A.O., Protasova S.G., Mazilkin A.A., Goll D., Baretzky B. Structure and properties of nanograined Fe–C alloys after severe plastic deformation // *Adv. Eng. Mater.* 2011. V. 13. № 6. P. 463–469.
5. Бескоровайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. 215 с.
6. Pareige C., Etienne A., Gueye P.-M., Medvedev A., Kaden C., Konstantinovic M.J., Malerba L. Solute rich cluster formation and Cr precipitation in irradiated Fe–Cr–(Ni, Si, P) alloys: ion and neutron irradiation // *J. Nuclear Mater.* 2022. V. 572. P. 154060.
7. Chen Qi, Hu R., Jin S., Xue F., Sha G. Irradiation-induced segregation/desegregation at grain boundaries of a ferritic Fe–Mn–Si steel // *Acta Materialia*. 2021. V. 220. P. 117297.
8. Mai H.L., Cui X.-Y., Scheiber D., Romaner L.R., Simon P. The segregation of transition metals to iron grain boundaries and their effects on cohesion // *Acta Mater.* 2022. V. 231. P. 117902.
9. Dangwal S., Edalati K., Valiev R.Z., Langdon T.G. Breaks in the Hall–Petch Relationship after Severe Plastic Deformation of Magnesium, Aluminum, Copper, and Iron // *Crystals*. 2023. V. 13. № 3. P. 413.
10. Xu Z., Shen Y.-F., Naghibzadeh S.K., Peng X., Muralikrishnan V., Maddali S., Menasche D., Krause A.R., Dayal K., Suter R.M., Rohrer G.S. Grain boundary migration in polycrystalline α -Fe // *Acta Mater.* 2024. V. 264. P. 119541.
11. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
12. Herzig C., Mishin Y. Grain boundary diffusion in metals / in book eds. Heitjans P., Kärger J. Diffusion in condensed matter. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 337–366.
13. Hoffman R.E. Anisotropy of grain boundary self-diffusion // *Acta Metal.* 1956. V. 4. № 1. P. 97–98.
14. L'vov P.E., Sibatov R.T., Svetukhin V.V. Anisotropic grain boundary diffusion in binary alloys: Phase-field approach // *Mater. Today Comm.* 2023. V. 35. P. 106209.
15. Tikhonchev M., Meftakhutdinov R., L'vov P. Mixing enthalpy near grain boundaries in Fe–Cr alloy: The results of atomistic simulation // *J. Nuclear Mater.* 2023. V. 585. P. 154611.
16. Kochaev A., L'vov P. Anisotropic diffusion in symmetric tilt grain boundaries in bcc iron: a DFT study // *Materialia*. 2023. V. 32. P. 101953.
17. Tikhonchev M. MD simulation of vacancy and interstitial diffusion in FeCr alloy // *Phys. Scripta*. 2023. V. 98. P. 095927.
18. Ступак М.Е., Уразалиев М.Г., Попов В.В. Атомистическое моделирование симметричной и асимметричных границ зерен наклона $\Sigma 5 \langle 001 \rangle$ в ниобии: структура, энергия, точечные дефекты, зернограницная самодиффузия // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 8. С. 732–738.
19. Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. Атомистическое моделирование самодиффузии и диффузии со вдоль симметричных границ зерен наклона $[2110]$ в α -Ti // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 9. С. 861–872.
20. Koju R.K., Mishin Y. Atomistic study of grain-boundary segregation and grain-boundary diffusion in Al–Mg alloys // *Acta Mater.* V. 201. P. 596–603.
21. Starikov S., Mrovec M., Drautz R. Study of grain boundary self-diffusion in iron with different atomistic models // *Acta Mater.* 2020. V. 188 P. 560–569.

22. *Versteyleen C.D., van Dijk N.H., Sluiter M.H.F.* First-principles analysis of solute diffusion in dilute bcc Fe-*X* alloys // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 094105.
23. *Sholl D.S.* Using density functional theory to study hydrogen diffusion in metals: a brief overview // *J. Alloys Compounds*. 2007. V. 446–447. P. 462–468.
24. *Van de Walle C.G., Neugebauer J.* First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 3851–3879.
25. *Мефтахутдинов Р.М., Тихончев М.Ю., Евсеев Д.А.* Исследование структурных и энергетических свойств границ (210) и (130) в железе и сплаве Fe–Cr // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 5. С. 384–391.
26. *Kochaev A., Efimov V., Kaya S., Flores-Moreno R., Katin K., Maslov M.* On point perforating defects in bilayer structures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. P. 30477–30487.
27. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 456 с.
28. *Mills G., Jonsson H., Schenter G.K.* Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen // *Surface Science*. 1995. V. 324. P. 305–337.
29. *Smidstrup S., Pedersen A., Stokbro K., Jónsson H.* Improved initial guess for minimum energy path calculations // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 214106.
30. *Kistanov A.A., Kripalani D.R., Cai Y., Dmitriev S.V., Zhou K., Zhang Y.-W.* Ultrafast diffusive cross-sheet motion of lithium through antimonene with 2+1 dimensional kinetics // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 2901–2907.
31. *Poletaev G.M., Kaygorodova V.M., Elli G.A., Uzhakina O.M., Baimova J.A.* Research of the atomic clusters diffusion over the (111) and (100) surfaces of Ni crystal // *Letters on Materials*. 2014. V. 4. P. 218–221.
32. *Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J.* Current status of transition-state theory // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 12771–12800.
33. *Iijima Y.* Diffusion in high-purity iron: Influence of magnetic transformation on diffusion // *J. Phase Equil. Diffusion*. 2005. T. 26. P. 466–471.
34. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Letters*. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
35. *Smidstrup S., Markussen T., Vancraeyveld P., Wellendorff J., Schneider J., Gunst T., Verstichel B., Stradi D., Khomyakov P.A., Vej-Hansen U.G., Lee M.-E., Chill S.T., Rasmussen F., Penazzi G., Corsetti F., Ojanperä A., Jensen K., Palsgaard M.L.N., Martinez U., Blom A., Brandbyge M., Stokbro K.* QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2019. V. 32. P. 015901.
36. *Zheng H., Li X.-G., Tran R., Chen C., Horton M., Winston D., Persson K.A., Ong S.P.* Grain boundary properties of elemental metals // *Acta Mater.* 2020. V. 186. P. 40–49.
37. *Shu X., Chongyu W.* Self-diffusion of Fe and diffusion of Ni in Fe calculated with MAEAM theory // *Physica B: Condensed Matter*. 2004. V. 344. № 1–4. C. 413–422.
38. *Toyama T., Zhao C., Yoshie T., Yamasaki S., Uno S., Shimodaira M., Miyata H., Suzudo T., Shimizu Y., Yoshida K., Inoue K., Nagai Y.* Radiation-enhanced diffusion of copper in iron studied by three-dimensional atom probe // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 556. P. 153176.
39. *Pérez R.A., Weissmann M.* Ab initio study of magnetic effects on diffusion in α -Fe // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2004. V. 16. P. 7033–7043.
40. *Mehrer H.* Diffusion in solid metals and alloys. Landolt-Börnstein — Group III Condensed Matter 26: Condensed Matter. Springer Verlag: Berlin Heidelberg. 1990.

ATOMISTIC MODELING OF IMPURITY DIFFUSION IN THE GRAIN BOUNDARY OF $\Sigma 3(112)$ IN BCC IRON

A. I. Kochaev^{1,*} and P. E. L'vov¹

¹*Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, 432017 Russia*

*e-mail: a.kochaev@gmail.com

The article presents an atomistic DFT analysis of the diffusion of chromium, nickel, and copper impurity atoms in bcc iron both in the bulk and along the $\Sigma 3(112)$ grain boundary. The contributions of the vacancy and interstitial mechanisms of impurity atom transfer are investigated, and the directions of preferential diffusion are determined. The temperature dependences of the diffusion coefficients are calculated taking into account the presence of the magnetic moment of the solution atoms, as well as the temperature dependence of the magnetization. The temperature dependences of the diffusion coefficients of nonmagnetic chromium and copper impurities in the bulk and along the $\Sigma 3(112)$ grain boundary are similar to the corresponding dependences for the self-diffusion of iron atoms. The dependences of the diffusion coefficients of nickel atoms are characterized by a stronger anisotropy of transfer along the grain boundary in comparison with the considered nonmagnetic impurities.

Keywords: BCC iron, DFT, diffusion coefficient, magnetization, Arrhenius law

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.21'25:539.89

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ НЕРАВНОВЕСНЫХ СПЛАВОВ Au–Co

© 2024 г. Т. П. Толмачев^{a,*}, И. А. Морозов^b, Д. А. Шишкин^a, С. А. Петрова^c,
Е. А. Толмачева^{a,d}, В. П. Пилюгин^a

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

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

^cИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 6200016

^dУральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург 620144

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

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 10.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г

Представлены результаты исследования магнитной структуры неравновесного сплава золото–кобальт, полученного методом кручения под давлением в различных термомеханических условиях по температуре и величине деформации. Фазовый анализ синтезированных образцов показал, что после 10 оборотов наковальни при 300 К происходит неполное растворение кобальта в матрице золота, тогда как такая же сдвиговая деформация при температуре 80 К приводит к полному растворению кобальта с формированием двух твердых растворов с различным содержанием кобальта. Методом магнитной атомно-силовой микроскопии показано, что в образцах после механосинтеза при 300 К наблюдается полосовая доменная структура, не наблюдающаяся в образцах после криодеформации. Вибрационная магнитометрия синтезированных образцов выявила, что с ростом величины сдвиговой деформации и с уменьшением температуры механосинтеза намагниченность насыщения уменьшается.

Ключевые слова: кручение под давлением, неравновесные твердые растворы, магнитная структура

DOI: 10.31857/S0015323024110117, **EDN:** ILWXJK

ВВЕДЕНИЕ

Среди всех методов интенсивной пластической деформации кручение под квазигидростатическим давлением обладает рядом преимуществ, в частности, позволяет получать неравновесные сплавы из несмешиваемых элементов в консолидированном виде [1, 2]. При всей полноте исследований процессов интенсивной пластической деформации влияние термомеханических условий механосинтеза на закономерности формирования структуры и функциональные свойства неравновесных сплавов систем из нерастворимых элементов нуждается в дополнительном изучении. В настоящей работе в качестве такой системы используется система Au–Co [3, 4].

Выбранные металлы имеют нулевую взаимную растворимость при комнатной температуре,

обладают существенным различием физико-механических параметров, в том числе размеров атомов, а система Au–Co характеризуется положительной энтальпией смешения. Сплавы компонентов этой системы, синтезированные методами электроосаждения, быстрой закалкой из расплава или газofазным осаждением, обладают гигантским магнитосопротивлением, обусловленным упорядоченной структурой анизотропных наночастиц Co в немагнитной матрице [3, 5]. Тонкие пленки Au–Co, полученные магнетронным напылением и представляющие собой аморфный сплав Au и Co с включенными в него наночастицами кобальта, интересны с точки зрения их магнитных, магнитооптических и каталитических свойств [6]. Механически сплавы данной системы были получены авторами настоящей статьи, которые установили формирование пересыщенных твердых растворов Au–Co при

механосинтезе методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением [7, 8].

Цель настоящей работы — изучение особенностей магнитной структуры бинарных сплавов системы элементов ограниченной растворимости Au—Co, синтезированных кручением под высоким квазигидростатическим давлением в различных термомеханических условиях. Для исследования магнитной структуры неравновесных сплавов, полученных кручением под давлением, впервые применяется метод атомно-силовой микроскопии с использованием ферромагнитных зондов или магнитной силовой микроскопии (МСМ). Метод МСМ позволяет получить информацию о пространственном распределении магнитной компоненты материала на масштабах от единиц до нескольких десятков и сотен микрон. За последние десять лет разработаны методики получения достоверной информации о магнитной структуре магнетиков, достигающие при этом субмикронного разрешения [9, 10]. Данные МСМ сопоставлены с результатами вибрационной магнитометрии, что позволило проследить закономерности формирования магнитного отклика синтезированных образцов как на микромасштабном уровне, так и на масштабах образца в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплавы исходно эквиатомного состава Au—Co синтезировали методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением, подробно описанным в [7, 8]. В работе использовали стальные наковальни Бриджмена с диаметром контактных площадок 10 мм. Величина квазигидростатического давления для всех образцов составляла 4 ГПа. Была получена серия образцов, синтезированных при 1 и 10 оборотах наковальни, что соответствует величине истинной деформации 6.2 и 8.5. Величину деформации рассчитывали по формуле для истинной деформации, учитывающей сдвиговую деформацию на половине радиуса и деформацию осадки [7, 8].

Механосинтез проводили при двух температурах: 300 и 80 К. В случае криодеформации наковальни Бриджмена полностью погружали в резервуар с жидким азотом [8].

Синтезированные образцы механически полировали на тканевых дисках с алмазными суспензиями различной градации до 1 мкм. Далее одну часть каждого образца использовали для рентгеновской дифрактометрии, а две других — для измерения объемной намагниченности методом вибрационной магнитометрии и ис-

следования магнитной структуры на микромасштабном уровне методом МСМ.

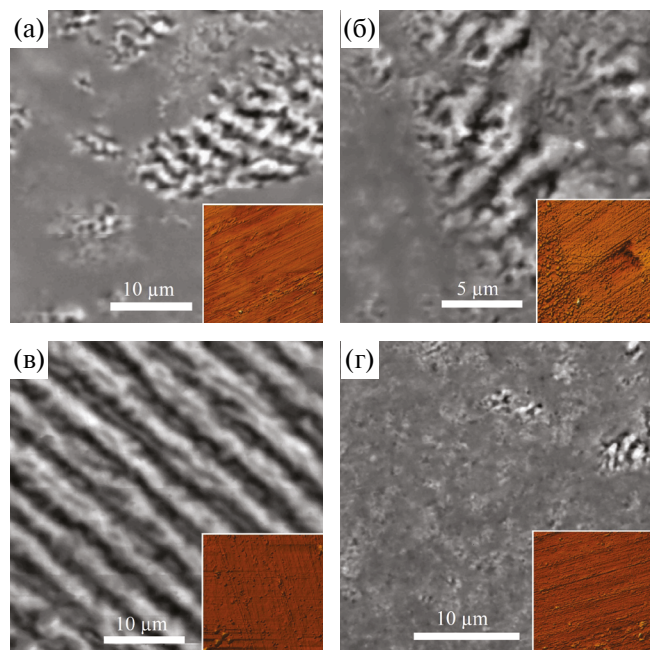
МСМ-измерения проводили на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT B.V.) в полуконтактном двухпроходном режиме: на первом проходе зонд сканирует линию рельефа с заданной амплитудой A раскачки балки; обратная связь поддерживает амплитуду свободного конца кантилевера постоянной. Затем зонд отводится от поверхности на расстояние dZ и второй раз проходит по ранее полученному профилю с амплитудой раскачки $A/2$; обратная связь при этом выключена, прибор регистрирует изменения фазы и амплитуды колебаний под действием магнитных взаимодействий с материалом образца [10]. Использовали зонды с магнитным покрытием MFM01 с калиброванным радиусом острия 25 нм, жесткостью балки 2.3 нН/нм и чувствительностью измерения амплитуды 1.39 нм/нА. В экспериментах задавали $A = 0.2$ нА, $dZ = 100$ нм или 50 нм для представительных (40×40 мкм) областей и детальных (10×10 мкм) участков рельефа соответственно. Для каждого синтезированного сплава сканировали не менее 7 областей в различных частях образца.

Измерения объемных магнитных свойств механически синтезированных сплавов проводили на вибрационном магнитометре на электромагните с водяным охлаждением 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics), позволяющим регистрировать магнитный момент материала с чувствительностью до 10^{-7} эме. Кривые намагничивания снимали при комнатной температуре, магнитное поле изменяли от 0 до 17 кЭ, частота и амплитуда вибрации 82 Гц и 1.5 мм, соответственно. Съемку производили в продольном магнитном поле, т.е. при ориентации нормали к плоскости образца параллельно вектору магнитной индукции. Кривые намагничивания нормировали на соответствующую величину намагниченности насыщения M_s , определенной при максимальном приложенном поле 17 кЭ.

Фазовый состав образцов определяли на основе рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance, съемка в бескислородной атмосфере в экспериментальной ячейке, Cu—K α -излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC) с использованием программного пакета DIFFRACplus: EVA и базы данных международного центра дифракционных данных PDF4+ ICDD. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRACplus: TOPAS. Содержание кобальта в твердых растворах определяли по концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки, построенной по данным Базы данных ICDD PDF 4+.

Таблица 1. Фазовый состав образцов, синтезированных в различных термомеханических условиях; N — число оборотов наковальни, RT и LN — температура механосинтеза 300 и 80 К соответственно

	Au, вес. %	Co (beta), вес. %	Au–Co-твердый раствор, вес. %
$N1 RT$	39	16	$Au_{0.95}Co_{0.05}$ 45
$N10 RT$	24	9	$Au_{0.88}Co_{0.12}$ 67
$N1 LN$	49	14	$Au_{0.94}Co_{0.06}$ 37
$N10 LN$	9	0	$Au_{0.78}Co_{0.22}$ 71 $Au_{0.86}Co_{0.14}$ 20

**Рис. 1.** МСМ-изображения образцов, синтезированных при 1 (а, б) и при 10 (в, г) оборотах наковальни при комнатной температуре (а, в) и при температуре жидкого азота (б, г). На внутренних рисунках показаны топографические карты соответствующих областей.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовый состав синтезированных образцов представлен в табл. 1. Обнаружено, что в результате механосинтеза при 300 К образцы представляют собой трехкомпонентную смесь золота, низкотемпературной модификации кобальта и их твердого раствора; с увеличением сдвиговой деформации растет как доля твердого раствора Au–Co, так и концентрация кобальта в твердом растворе. Криодеформация на 10 оборотов наковальни приводит к полному растворению кобальта и формированию двух твердых растворов, различных по его содержанию: $Au_{0.78}Co_{0.22}$ и $Au_{0.86}Co_{0.14}$.

На рис. 1 представлены типичные карты изменения фазы колебаний кантилевера, обусловленные магнитным взаимодействием зонда с материалом образца, для сплавов, синтези-

рованных в различных термомеханических условиях. На ранних этапах механосплавления как при 300, так и при 80 К картины магнитной структуры довольно схожи: наблюдаются крупные области с магнитными доменами (частицы кобальта) в немагнитной матрице на основе золота (рис. 1а, б). Имеются свидетельства процессов фрагментации частиц кобальта.

При больших степенях деформации термомеханические условия обработки исходных Au–Co заготовок приводят к существенному изменению пространственного распределения ферромагнитной компоненты. В частности, после 10 оборотов наковальни при температуре 300 К наблюдается полосовая доменная структура (рис. 1в), не наблюдающаяся после такой же деформации при температуре 80 К (рис. 1г). При этом формирование полосовой структуры происходит на масштабах, существенно больших исходных размеров ферромагнитных частиц кобальта, и наблюдается во всех сканированных областях. На МСМ-картах, соответствующих криодеформации на 10 оборотов наковальни, наблюдаются мелкомасштабные ферромагнитные структуры с неконтрастными границами (рис. 1г).

Поскольку контраст на МСМ-изображениях определяется магнитным взаимодействием ферромагнитного слоя на поверхности зонда с магнитной компонентой в материале образца, то, сопоставляя полученные изображения с результатами рентгеновского фазового анализа, можно заключить, что магнитный контраст на изображениях (рис. 1г) соответствует двум твердым растворам Au–Co, различным по концентрации кобальта. Сопоставление полученных МСМ-изображений со структурными элементами, в частности, с размерами областей когерентного рассеяния и размером зерна в твердом растворе, является предметом дальнейших исследований.

Результаты вибрационной магнитометрии синтезированных образцов представлены на рис. 2. Для сплавов, полученных при одном обороте наковальни, кривые намагничивания имеют схожий вид для обеих температур механосинтеза, тогда как для сплавов, синтезированных при больших сдви-

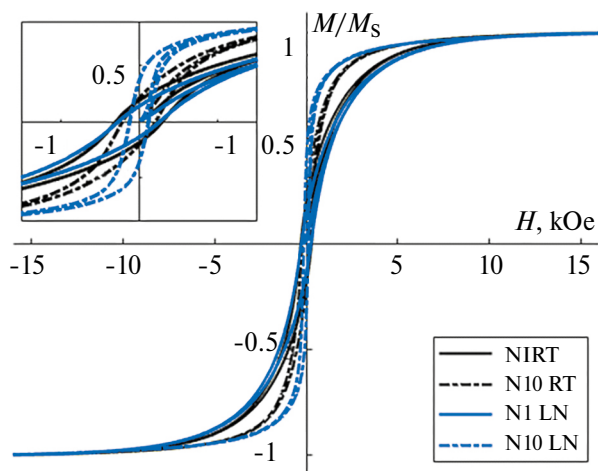


Рис. 2. Кривые намагничивания для неравновесных сплавов Au–Co, синтезированных при температуре 300 К (черным) и температуре 80 К (синим) при 1 и 10 оборотах наковальни.

говых деформациях (число оборотов наковальни $N=10$), кривые намагничивания в продольном магнитном поле становятся более прямоугольными и площадь петли гистерезиса уменьшается.

При этом обнаружено, что для обеих температур механосинтеза с ростом сдвиговых деформаций намагниченность насыщения M_s уменьшается. Так для температуры механосинтеза 300 К величина M_s меняется от 33.8 до 31.4 эме/г для 1 и 10 оборотов наковальни, соответственно. В случае криодеформации величина M_s меняется от 32.8 до 30.0 эме/г для 1 и 10 оборотов наковальни, соответственно.

Среди синтезированных сплавов Au–Co наибольшей остаточной намагниченностью и способностью к перемагничиванию при наименьшем внешнем поле обладает сплав после криодеформации. Однако необходимо отметить, что параметры, используемые для описания кривых намагниченности, т.е. соответствующие объемным магнитным свойствам материала, не отражают различие в магнитной структуре твердых растворов. В связи с вышесказанным использование метода МСМ для визуализации магнитной структуры неравновесных сплавов позволяет получить качественно новую информацию о полноте протекания фазовых превращений в бинарных системах, содержащих ферромагнитную компоненту, и полученных методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механосинтеза методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением на 1 оборот наковальни при температурах

300 и 80 К были получены сплавы, содержащие ГЦК-твердый раствор Au–Co, а также фазы Au и ГПУ-Co. Метод МСМ выявил области магнитной доменной структуры размером до нескольких десятков микрон.

Увеличение числа оборотов наковальни до 10 при 300 К приводит к увеличению доли Co в составе твердого раствора и доли самого твердого раствора в составе сплава, но не приводит к полному растворению кобальта в матрице золота. Методом МСМ выявлены полосовые доменные структуры, сформированные на масштабах, существенно больших размеров исходных частиц кобальта.

Механосинтез при 10 оборотах наковальни при 80 К приводит к полному растворению кобальта в матрице золота и формированию двух твердых растворов с различным содержанием кобальта. Магнитная структура такого сплава, визуализированная методом МСМ, существенно отличается от таковой для сплава, полученного при комнатной температуре, и представляет собой мелкомасштабные структуры с неконтрастными границами.

Вибрационная магнитометрия синтезированных сплавов выявила, что с ростом величины сдвиговой деформации и с уменьшением температуры механосинтеза значения намагниченности насыщения уменьшаются.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Давление”, № 122021000032-5), часть работ по МСМ-измерениям выполнена в рамках госбюджетной программы АААА-А120022590044-7 (соавтор Морозов И.А.).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Метлов Л.С. Физика больших пластических деформаций // УФН. 2023. Т. 193. № 1. С. 33–62.
2. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., et al. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // Mater. Res. Lett. 2022. V. 10:4. P. 163–256.
3. Kataoka N., Takeda H., Echigoya J., Fukamichi K., Aoyagi E., Shimada Y., Okuda H., Osamura K., Furusaka M., Goto T. GMR and micro-structure in bulk Au–Co nanogranular alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 140–144. P. 621–622.
4. Okamoto H., Massalski T.B., Nishizawa T., Hasebe M. The Au–Co (Gold–Cobalt) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. P. 449–454.
5. Hutten A., Bernardi J., Friedrichs S., Thomas G. Microstructural influence on magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun gold-cobalt //

- Scripta Metall. Mater. 1995. Vol. 33. Nos. 10/11. P. 1647–1666.
6. Chinni F., Spizzo F., Montoncello F., Mattarello V., Maurizio C., Mattei G., Del Bianco L. Magnetic hysteresis in nanocomposite films consisting of a ferromagnetic AuCo alloy and ultrafine Co particles // *Materials*. 2017. V. 10. I. P. 717.
 7. Толмачев Т.П., Пилюгин В.П., Анчаров А.И., Чернышев Е.Г., Пацелов А.М. Образование, структура и свойства сплавов системы Au–Co, полученных интенсивной пластической деформацией под давлением // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 2. С. 115–162.
 8. Толмачев Т.П., Пилюгин В.П., Пацелов А.М., Николаева Н.В., Гавико В.С. Механосплавление и фрактография сплава системы Au–Co // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 12. С. 1289–1294.
 9. Яминский И.В., Тишин А.М. Магнитно-силовая микроскопия поверхности // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 3. С. 187–193.
 10. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / Российская академия наук, Институт физики микроструктур. г. Нижний Новгород. 2004. С. 91–100.

INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL SYNTHESIS CONDITIONS ON PHASE COMPOSITION AND MAGNETIC STRUCTURE OF NONEQUILIBRIUM Au–Co ALLOYS

T. P. Tolmachev^{1,*}, I. A. Morozov², D. A. Shishkin¹, S. A. Petrova³,
E. A. Tolmacheva^{1,4}, and V. P. Pilyugin¹

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

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

³*Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia*

⁴*Ural State Mining University, Ekaterinburg, 620114 Russia*

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

The paper presents the results of study of the magnetic structure of nonequilibrium gold–cobalt alloys obtained by high pressure torsion under different thermomechanical conditions in terms of temperature and strain magnitude. X-ray diffraction data analysis by Rietveld method has revealed incomplete dissolution of cobalt after 10 anvil revolutions at 300 K. In contrast, the same shear deformation at 80 K leads to complete dissolution of cobalt, accompanied by the formation of two solid solutions with different cobalt contents. The use of magnetic force microscopy has revealed that specimens subjected to mechanosynthesis at 300 K possess the stripe domain structure that is not observed in specimens after cryo-deformation. Vibrational magnetometry of the synthesized alloys has revealed a decrease in the saturation magnetization with increasing shear strain and decreasing temperature of mechanical alloying.

Keywords: high pressure torsion, nonequilibrium solid solutions, magnetic structure

УДК 539.4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ИНДУЦИРОВАННУЮ ВОДОРОДОМ ПОТЕРЮ ПЛАСТИЧНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА CoCrFeMnNi

© 2024 г. Е. Г. Астафурова^{а,*}, А. С. Нифонтов^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Показано влияние электролитического наводороживания на механические свойства и механизм разрушения многокомпонентного сплава Кантора CoCrFeMnNi с разным размером зерна. Показано, что увеличение плотности межзеренных границ способствует повышению устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию. Выявлены основные факторы, определяющие толщину хрупких поверхностных зон, формирующихся при наводороживании и последующем одноосном растяжении наводороженных образцов, а также установлены микромеханизмы их разрушения. Показано, что увеличение плотности границ зерен затрудняет транспорт водорода с дислокациями во время пластической деформации из-за ограничения свободного пробега дислокаций в мелкозернистой структуре, но при этом слабо влияет на толщину наводороженного слоя, формирующегося в процессе насыщения.

Ключевые слова: водород, сплав Кантора, водородное охрупчивание, механические свойства, разрушение

DOI: 10.31857/S0015323024110124, **EDN:** ILWKWY

ВВЕДЕНИЕ

Водородное охрупчивание (ВО) проявляется как уменьшение прочностных и пластических свойств металлов или сплавов вследствие воздействия водорода. Его негативному влиянию подвержены конструкционные металлические материалы, используемые в различных отраслях промышленности: нефтегазовой отрасли, ядерной энергетике, авиации и транспорте [1, 2]. Развитие водородной энергетики предполагает решение вопросов создания инфраструктуры для безопасного хранения и транспортировки водорода. Поэтому важной задачей для исследователей является поиск материалов конструкционного назначения, которые можно будет использовать в конструкциях, деталях и узлах механизмов и агрегатов при экстремальных условиях эксплуатации в водородосодержащих средах. Но для этого необходимо понимание механизмов ВО, которые разнообразны [1, 3, 4].

Новым классом материалов, активно разрабатываемым в последние 20 лет, являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с ГЦК-кристаллической решеткой [5, 6]. Одним из сплавов

данного класса, привлечшим большое внимание исследователей, является эквиазимный сплав CoCrFeMnNi (сплав Кантора) [7]. Он обладает высокими коррозионными свойствами, превосходной пластичностью при комнатной и криогенных температурах, потенциально интересен для использования в водородосодержащих средах. Джао с соавторами [8] показали, что при одинаковом режиме наводороживания данный сплав менее подвержен негативному воздействию водорода, чем аустенитные нержавеющие стали [9]. При этом в работах [10–12] установлено, что при больших концентрациях водорода сплав Кантора также восприимчив к ВО и подвержен хрупкому интеркристаллитному разрушению. Поэтому необходимы дальнейшие исследования и поиск способов повысить устойчивость данного перспективного класса материалов к водородной хрупкости.

Известно, что микроструктура является одним из ключевых факторов, который оказывает влияние на склонность материала к ВО. Одним из используемых методов повышения устойчивости к индуцированному водородом хрупкому разрушению в традиционных сплавах является

измельчение зеренной структуры [9]. Исследований по влиянию размера зерна на устойчивость сплава Кантора к ВО в настоящее время немного, и существующие данные неоднозначны. В работе [13] отмечено, что измельчение зерна способствует устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию, но мелкозернистые образцы содержали небольшую долю σ -фазы, и выделить ее влияние на закономерности водородно-индуцируемого разрушения образцов было невозможно (насыщение водородом из газовой среды при $T = 543$ К в течение 200 ч). Кояма с соавторами [14] показали, что одновременное снижение концентрации марганца и уменьшение размера зерна позволяют практически полностью подавить водородную хрупкость в сплаве CoCrFeMnNi даже после насыщения в газовой среде при давлении 100 МПа. Но самостоятельный вклад границ зерен в этой работе не был выделен [14]. Авторы работы [15] показали, что измельчение зерна в некоторых случаях может иметь негативные последствия. Рекристаллизационные отжиги деформированных образцов по режимам, которые можно обобщить как “низкая температура/короткое время отжига”, позволяют измельчить зерно, но сильно снижают сопротивление ВО из-за сохранившейся при отжиге дислокационной субструктуры. Вклады дислокаций и границ зерен в этой работе также не разделены [15].

Цель данной работы — установить влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора с ГЦК-кристаллической решеткой, химический состав которого приведен в табл. 1. Материал (заготовки весом 2 кг) выплавляли в вакуумной индукционной печи, расплавленный металл разливали в среде аргона в плоскую изложницу. Далее была проведена термомеханическая обработка: отжиг при температуре 1200°C в течение 2 ч с последующей закалкой в воду, прокатка с обжатием 80 %. После прокатки для получения различного размера зерна были проведены следующие обработки: 1 — отжиг при 1200°C в течение 2 ч с последующей закалкой в воду для формирования круп-

ного аустенитного зерна (К-ВЭС), 2 — отжиг при $T = 950^\circ\text{C}$ в течение 1 ч с последующей закалкой в воду для формирования мелкого зерна (М-ВЭС).

Из заготовок вырезали образцы для проведения механических испытаний, исследования микроструктуры и фазового состава. Образцы подвергли механической шлифовке и электролитической полировке в пересыщенном растворе ангидрида хрома в ортофосфорной кислоте (50 г $\text{CrO}_3 + 200$ г H_3PO_4). Наводороживание образцов было проведено электролитическим методом при плотности тока $j_{\text{H}} = 10$ мА/см² в течение 50 ч при комнатной температуре в 3%-водном растворе NaCl в присутствии катализатора (3 г/л NH_4SCN). Концентрацию водорода в образцах после насыщения определяли с помощью анализатора LECO RHEN602 (для анализа использовали наводороженные пластины толщиной 1.5 мм, а затем пересчитывали полученные концентрации в предположении, что весь водород сосредоточен в поверхностных слоях толщиной 20 мкм). Для изучения десорбции водорода использовали автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller LBP. Анализ проводили в интервале температур 25–800°C со скоростью нагрева 4°C/мин с одновременным сбором спектров термодесорбции квадрупольным масс-спектрометром RGA100 (Stanford Research Systems) (Инженерная школа ядерных технологий, НИ ТПУ, Томск).

Исследование микроструктуры проводили с помощью металлографического микроскопа Altam MET 1C. Поверхности разрушения исследуемых образцов изучали методом РЭМ с помощью микроскопа LEO EVO 50 (Zeiss) и микроскопа Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac. Средний размер зерен и плотность межзеренных границ были оценены методом случайных секущих по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) [16].

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН 7 (Буревестник) с использованием $\text{Co-K}\alpha$ -излучения.

Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили с использованием плоских пропорциональных образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $12.0 \times 2.7 \times 1.5$ (мм) на электромеханической установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария). Деформацию осуществляли при комнатной температуре и начальной скорости деформации 5×10^{-4} с⁻¹ или 1×10^{-2} с⁻¹. Низкотемпературные (77 К) испытания выполняли на установке Instron 1185 (Instron, США) при начальной скорости деформации 1×10^{-2} с⁻¹.

Таблица 1. Химический состав исследуемого сплава, ат. %

Fe	Mn	Cr	Ni	Co
19.97	20.01	20.06	19.98	19.98

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены металлографические изображения микроструктуры К-ВЭС и М-ВЭС. Во всех состояниях присутствует большое количество двойников отжига, что обусловлено низкой энергией дефекта упаковки сплава $\gamma_0 \approx 20$ кДж/м² [17]. Средний размер зерна без учета двойниковых границ для крупнокристаллических образцов составляет $d = 215 \pm 77$ мкм (рис. 1а), а для мелкокристаллических $d = 25 \pm 10$ мкм (рис. 1б). Таким образом, при уменьшении размера зерна линейная плотность границ зерен возрастает соответственно от $\rho_3 = 0.005$ 1/мкм до $\rho_3 = 0.041$ 1/мкм.

Рентгеновские исследования К-ВЭС и М-ВЭС образцов подтвердили формирование однофазной аустенитной ГЦК-кристаллической структуры (рис. 1в). Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что независимо от режима обработки образцов ВЭС на рентгенограммах наблюдались пики, соответствующие только γ -аустениту (с ГЦК-кристаллической решеткой). Изменение размера зерна не приводит к смещению пиков на рентгенограммах, параметр кристаллической решетки γ -фазы оказывается близок в исследуемых образцах: $a_{\text{К-ВЭС}} = (3.5984 \pm 0.0012)$ Å и $a_{\text{М-ВЭС}} = (3.5998 \pm 0.0040)$ Å.

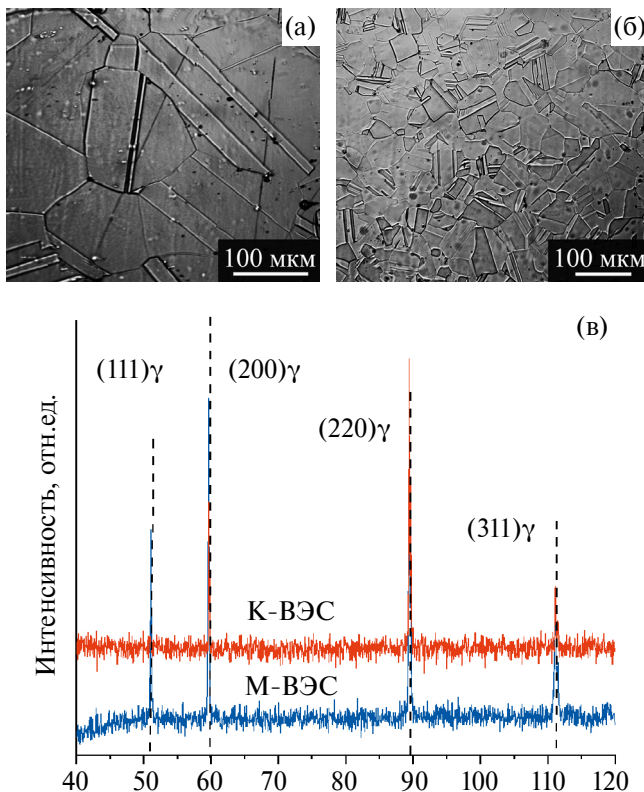


Рис. 1. Металлографические изображения структуры К-ВЭС (а) и М-ВЭС (б) и соответствующие рентгенограммы (в).

Концентрация водорода в поверхностных слоях образцов К-ВЭС и М-ВЭС после насыщения составляет соответственно 120 и 210 ppm, эти данные коррелируют с результатами работы [12]. На кривых термодесорбции водорода наблюдается один максимум при температурах в интервале 50–250 °С (рис. 2). Положение максимума соответствует десорбции водорода из кристаллической решетки аустенитной фазы и слабых обратимых ловушек, таких как границы зерен, межфазные границы, дислокации и т. д. [18]. Энергии активации десорбции водорода из указанных выше ловушек и кристаллической решетки близки [9], поэтому соответствующие им максимумы перекрываются и вклады трудно разделить. Термодесорбционные кривые подтверждают данные количественного анализа концентрации водорода в образцах: присутствие большей плотности границ зерен способствует большему накоплению водорода в структуре сплава (большая площадь под кривой). Поскольку структура обоих типов образцов различается только плотностью границ зерен, то увеличение интенсивности и смещение положения максимума вправо на рис. 2 указывает, что большая часть водорода в образцах М-ВЭС накапливается именно в границах зерен.

На рис. 3 представлены диаграммы растяжения для образцов К-ВЭС и М-ВЭС, которые были деформированы без насыщения водородом и после наводороживания ($\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4}$ с⁻¹). Уменьшение размера зерна приводит к повышению предела прочности, предела текучести, а также к незначительной потере пластичности образцов (табл. 2). Но нужно отметить, что различия в уровне прочностных свойств обоих типов об-

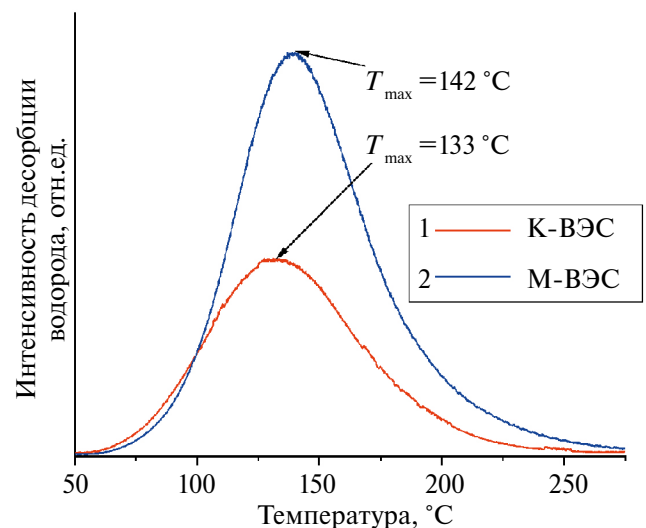


Рис. 2. Спектры термодесорбции водорода в образцах М-ВЭС и К-ВЭС.

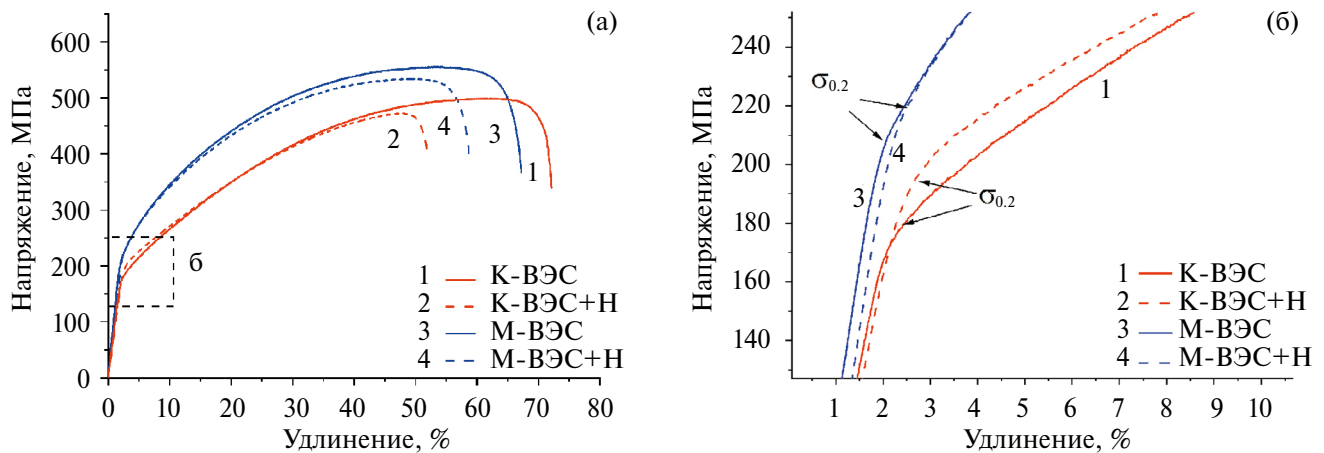


Рис. 3. Диаграммы деформации образцов К-ВЭС и М-ВЭС до и после насыщения водородом (а) и их увеличенный фрагмент (б). Начальная скорость деформации $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, температура — комнатная.

Таблица 2. Механические свойства образцов К-ВЭС и М-ВЭС до и после наводороживания (+Н — указывает на состояние после насыщения водородом). Скорость деформации $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, температура — комнатная

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	K_H , %
К-ВЭС	180 ± 15	520 ± 6	66 ± 2	27
К-ВЭС+Н	205 ± 11	470 ± 4	47 ± 3	
М-ВЭС	210 ± 10	555 ± 5	62 ± 5	13
М-ВЭС+Н	215 ± 9	525 ± 6	54 ± 1	

разцов незначительны, и этим фактором можно пренебречь при рассмотрении эффектов ВО исследуемого сплава.

Наводороживание приводит к увеличению предела текучести $\sigma_{0.2}$ и снижению удлинения до разрушения δ исследуемых материалов. Вызванное водородом увеличение предела текучести $\Delta\sigma_{0.2}^H$ связано, прежде всего, с твердорастворным упрочнением аустенитной матрицы атомами водорода, что ранее было описано для аустенитных нержавеющей сталей в работе [19]. Величина $\Delta\sigma_{0.2}^H \approx 5 \text{ МПа}$ для мелкокристаллических образцов незначительна и находится в пределах погрешности, а значение $\Delta\sigma_{0.2}^H$ для образцов К-ВЭС больше — 25 МПа (рис. 3б, табл. 2). Описанная выше разница в величинах $\Delta\sigma_{0.2}^H$ между крупно- и мелкокристаллическими образцами может быть вызвана разным распределением водорода в образцах с низкой и высокой плотностью границ зерен. Более высокие значения $\Delta\sigma_{0.2}^H$ свидетельствуют о более сильном твердорастворном упрочнении аустенитных зерен водородом в образцах К-ВЭС. На основе этих данных можно предположить, что увеличение ρ_3 влияет на распределение водорода в структуре материала: способствует его накоплению преимущественно в границах и уменьшению концентрации водорода в теле γ -аустенитных зерен М-ВЭС по сравнению с образцами К-ВЭС.

Для всех исследуемых состояний был рассчитан коэффициент водородного охрупчивания, который характеризует вызванное водородом снижение удлинения до разрушения (1):

$$K_H = \left[\frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

где δ_0 и δ_H — полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов, соответственно. Для К-ВЭС образцов величина K_H^{K-VES} в два раза выше, чем для М-ВЭС (табл. 2), т. е. с точки зрения потери пластичности уменьшение размера зерна повышает устойчивость однофазного сплава Кантора к водородному охрупчиванию при испытаниях на растяжение при комнатной температуре.

Независимо от структурного состояния ВЭС поверхностный наводороженный слой разрушается хрупко и преимущественно интеркристаллитно. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения боковых поверхностей наводороженных образцов после растяжения до разрушения. Насыщение водородом сопровождается образованием поверхностных хрупких слоев, которые испытывают интенсивное растрескивание во время механических испытаний. Для образцов К-ВЭС и М-ВЭС характерно преимущественно интеркристаллитное растрескивание,

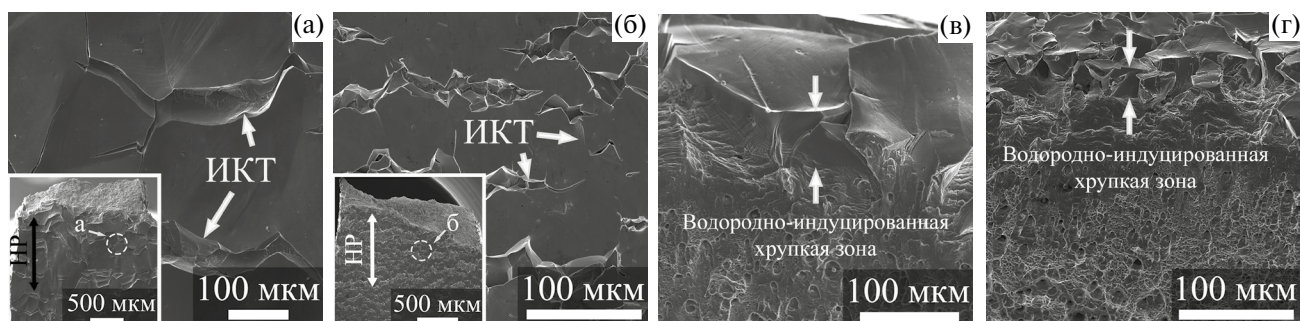


Рис. 4. РЭМ-изображения боковых поверхностей (а, б) и поверхностей разрушения (в, г) наводороженных образцов после испытаний при комнатной температуре ($5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$): а, в — К-ВЭС, б, г — М-ВЭС. НР — направление растяжения, ИКТ — интеркристаллитная трещина.

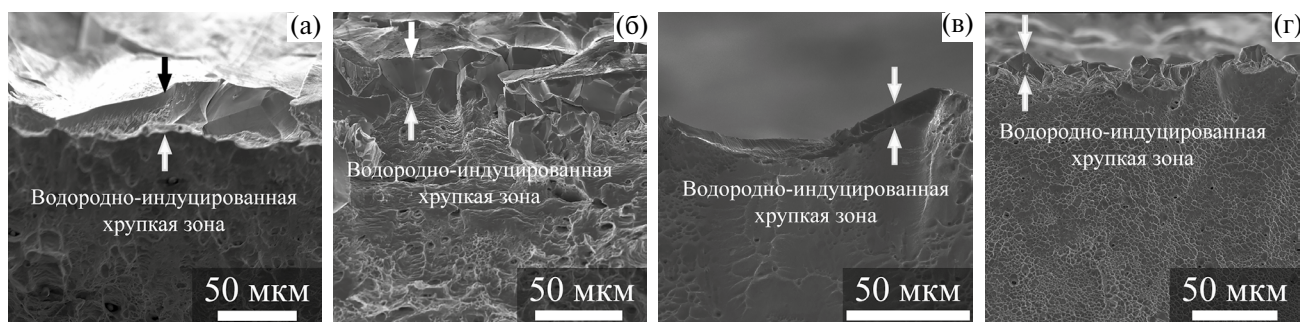


Рис. 5. Изображения поверхностей разрушения образцов К-ВЭС (а, в) и М-ВЭС (б, г) после наводороживания и испытания на одноосное растяжение по режимам 2 (а, б) и 3 (в, г).

а доля транскристаллитных трещин невелика (рис. 4а, б). Эти данные подтверждают описанные выше закономерности накопления водорода в теле аустенитных зерен и вдоль границ.

Анализ поверхностей разрушения, приведенных на рис. 4в и 4г, показывает, что толщина водородно-индуцированной хрупкой зоны в К-ВЭС образцах значительно больше, чем в М-ВЭС: соответственно $D_{\text{H}}^{\text{К-ВЭС}} = 70 \pm 21 \text{ мкм}$ и $D_{\text{H}}^{\text{М-ВЭС}} = 22 \pm 5 \text{ мкм}$. Центральная часть всех наводороженных образцов разрушается аналогично образцам без насыщения водородом — транскристаллитно вязко с образованием ямочного излома на поверхностях разрушения. Формирование более тонких хрупких поверхностных слоев в образцах М-ВЭС по сравнению с крупнокристаллическими однофазными образцами К-ВЭС коррелирует с данными, полученными при исследовании механических свойств. Уменьшение толщины хрупкого поверхностного слоя коррелирует с меньшим его влиянием на величину предела текучести и удлинение исследуемых материалов, принимая в расчет, что микромеханизм разрушения водородно-индуцируемого слоя не зависит от размера зерна.

Поскольку в процессе пластической деформации происходит перераспределение водорода за счет диффузии под напряжением и дислокационного транспорта, то толщина хрупкого на-

водороженного слоя, которую мы наблюдаем после испытаний на растяжение при комнатной температуре, не соответствует истинной толщине наводороженного слоя непосредственно после процесса насыщения [20, 21]. Поэтому чтобы разделить вклады дислокационного транспорта и диффузии под напряжением ($\Delta D^{\text{д+H}}$) в толщину хрупкого слоя, были проведены испытания на одноосное растяжение при разных режимах. Дополнительно к основным испытаниям при комнатной температуре и низкой скорости деформации (режим 1, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ 1/с}$, все предшествующие данные относятся именно к этому режиму) были проведены испытания по двум другим режимам: деформация при комнатной температуре и высокой скорости деформации для подавления дислокационного транспорта водорода ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-2} \text{ 1/с}$, режим 2), и при температуре 77 К и высокой скорости деформации для максимального подавления как дислокационного транспорта водорода, так и диффузии под напряжением ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-2} \text{ 1/с}$, режим 3) [21, 22].

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения поверхностей разрушения наводороженных образцов после испытания по режимам 2 и 3, а в табл. 3 суммированы данные по толщине хрупких поверхностных зон в зависимости от режима деформирования.

Таблица 3. Режимы испытаний на одноосное статическое растяжение и зависимость ширины хрупких поверхностных зон в зависимости от режима деформирования

Режим испытания (<i>i</i>)	1	2	3
Скорость деформации	(НС) $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	(ВС) $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	(ВС) $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
Температура деформации	комнатная	комнатная	77 К
Дислокационный транспорт по границам и в теле зерна	активен	подавлен	подавлен
Диффузия под напряжением по границам и в теле зерна	активен	активен	подавлен
D_{Hf} для М-ВЭС, мкм	22 ± 5	20 ± 4	16 ± 4
D_{Hf} для К-ВЭС, мкм	70 ± 21	35 ± 17	18 ± 5

При деформации по режиму 3 (при 77 К) толщина индуцированной водородом хрупкой зоны наиболее приближена к толщине наводороженного слоя непосредственно после насыщения $D_{\text{Hf}} \approx D_{\text{Hf}} [23]$. При данном режиме деформации толщина хрупкого слоя была меньше в М-ВЭС образцах, но от данных для К-ВЭС образцов она отличалась лишь в пределах ошибки измерения (табл. 3). Эти данные в совокупности с результатами термодесорбционного анализа и измерения концентрации водорода в исследуемых образцах позволяют сделать выводы о том, что:

(1) увеличение плотности границ зерен в структуре сплава Кантора способствует накоплению большего количества водорода, но не приводит к изменению глубины его проникновения, т. е. слабо влияет на эффективную диффузию водорода при электролитическом насыщении;

(2) разница в концентрациях водорода (около 90 ppm) для образцов К-ВЭС и М-ВЭС может быть отнесена только к его накоплению в границах зерен образцов М-ВЭС. С учетом того, что концентрация водорода в образцах К-ВЭС с меньшей плотностью границ зерен составляет 120 ppm можно уверенно говорить, что в К-ВЭС часть водорода поглощается кристаллической решеткой аустенитной фазы;

(3) принимая во внимание экспериментальные данные о том, что толщина наводороженного слоя D_{Hf} слабо зависит от плотности границ зерен, а влияние твердорастворного упрочнения на предел текучести выше в сплаве К-ВЭС, можно предположить, что в теле зерен образцов К-ВЭС накапливается большая концентрация водорода, чем в образцах М-ВЭС, где насыщаются преимущественно границы зерен.

Поскольку фазовый состав и параметры решетки аустенитной фазы в образцах К-ВЭС и М-ВЭС близки, то можно предположить, что объемная диффузия водорода в кристаллической решетке аустенита для двух типов образцов одинакова. Длина диффузионного пути в обоих

случаях меньше среднего размера зерна (табл. 3), т. е. фронт диффузии в зернах в общем случае не должен “встречать” границы зерен на своем пути. Это утверждение не всегда верно для М-ВЭС образцов, принимая во внимание, что на поверхности шлифа мы видим сечения зерен (рис. 16), и путь до ближайшей границы будет короче, чем величина среднего размера зерна. Кроме того, в обоих типах образцов встречаются границы двойников отжига, которые препятствуют миграции водорода в зернах [24]. Это и определяет наблюдаемые небольшие различия в величинах $D_{\text{Hf}} \approx D_{\text{Hf}}$ для образцов с разным размером зерна. Большеугловые границы зерен также являются эффективными каналами диффузии для водорода, но из-за повышенного свободного объема они обладают большой “водородной емкостью” [9, 24]. Первый фактор способствует, а второй препятствует миграции водорода при насыщении, но обычно диффузионный путь водорода вдоль границ зерен больше, чем в теле зерна [24], что, вероятно, и вызывает наблюдаемый большой разброс значений D_{Hf} в табл. 3. Таким образом, толщина наводороженного слоя до деформации слабо зависит от размера зерна и, очевидно, определяется режимом наводороживания и составом насыщающей среды. А наблюдаемые различия в величине хрупкой зоны после растяжения при комнатной температуре по режиму 1 определяются в большей степени переносом водорода в процессе пластической деформации.

Сопоставление данных по ширине хрупкой зоны для режимов деформирования 1 и 3 свидетельствует о том, что вклад дислокационного транспорта водорода и его диффузии под напряжением в процессе одноосного растяжения крупнокристаллических образцов существенно превышает величину диффузионного пути, пройденного водородом при электролитическом насыщении. При этом в мелкокристаллических образцах ситуация обратная (рис. 6, табл. 3).

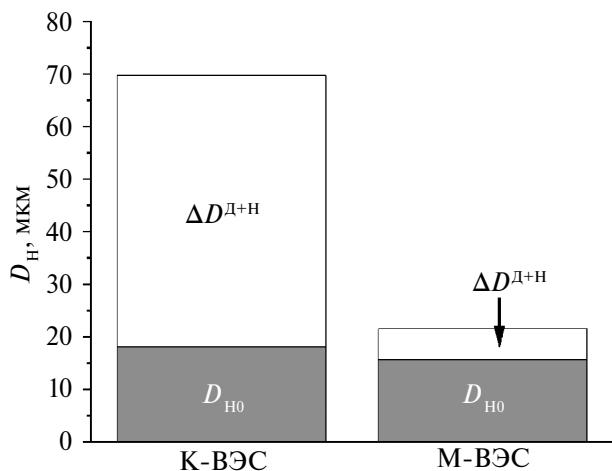


Рис. 6. Вклады дислокационного транспорта и диффузии под напряжением ($\Delta D^{Д+Н}$) в формирование хрупкого наводороженного слоя в образцах К-ВЭС и М-ВЭС.

При деформировании по режиму 2, когда скорость деформации велика настолько, что водород не успевает диффундировать с подвижными дислокациями, а его транспорт обеспечен прежде всего диффузией под напряжением, толщина хрупкого наводороженного слоя возрастает вдвое в крупнокристаллических образцах. Другими словами, в образцах К-ВЭС диффузия под напряжением при комнатной температуре обеспечивает перенос водорода на величину, сопоставимую с D_{H0} , но в мелкокристаллических образцах М-ВЭС в отсутствие перемещения атомов водорода на ядрах подвижных дислокаций, диффузионный путь водорода мал (табл. 3).

В случае мелкокристаллических образцов оба фактора (дислокационный транспорт и диффузия под напряжением) ограничены соответственно длиной свободного пробега дислокаций и длиной диффузионного пути по междоузлиям в зерне до ближайшей границы зерна или двойника отжига. Далее идет насыщение границы (“ловушки”) водородом, что требует времени, и его диффузия вдоль границ и в тело близлежащих зерен. Уменьшение размера зерна позволило снизить вклады дислокационного транспорта и диффузии под напряжением и, как показали механические испытания, частично подавить эффекты водородной хрупкости с точки зрения макромеханического поведения материала (рис. 3, табл. 2).

Размер зерна оказывает слабое влияние на микромеханизм разрушения наводороженного сплава Кантора: оно происходит преимущественно по границам зерен. В условиях увеличения плотности границ удельная концентрация водорода на единицу площади границы может снижаться, но в заданных условиях насыщения этого оказывается недостаточно, чтобы подавить формирование трещин вдоль границ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что электролитическое насыщение водородом образцов сплава Кантора приводит к снижению их пластичности и к появлению поверхностной хрупкой зоны, которая растрескивается при одноосном статическом растяжении образцов. Уменьшение размера зерна способствует повышению устойчивости сплава CoCrFeMnNi к водородному охрупчиванию с точки зрения макромеханического поведения, но не влияет на микромеханизм разрушения хрупкой зоны (интеркристаллитное хрупкое разрушение).

Установлено уменьшение ширины индуцированной водородом хрупкой зоны при увеличении плотности границ зерен (уменьшении размера зерна): $D_H^{К-ВЭС} = 70 \pm 21$ мкм и $D_H^{М-ВЭС} = 22 \pm 5$ мкм соответственно для крупно- и мелкокристаллических образцов. Проанализировано влияние размера зерна на механизмы миграции водорода в образцах сплава Кантора при насыщении и последующей деформации и показано, что плотность межзеренных границ слабо влияет на толщину насыщенного водородом слоя после наводороживания. При этом ограничение длин свободного пробега дислокаций и путей диффузии водорода под напряжением эффективно подавляет миграцию водорода в процессе пластической деформации и снижает ширину хрупкой водородно-индуцированной зоны, что благоприятно сказывается на пластических характеристиках мелкокристаллических образцов сплава Кантора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, <https://rscf.ru/project/20-19-00261/>. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” (ИФПМ СО РАН, Томск).

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С.В. Астафурову, Е.В. Мельникову и М.Ю. Панченко за помощь в проведении исследования.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах. М.: Знание, 1979. 64 с.
3. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion Reviews. 2012. V. 30. № 3–4. P. 105–123.
4. Nagumo M. Fundamentals of Hydrogen Embrittlement. Singapore: Springer, 2016. 239 p.
5. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.

6. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511.
7. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
8. *Zhao Y., Lee D.-H., Seok M.-Y., Lee J.-A., Phaniraj M.P., Suh J.-Y., Ha H.-Y., Kim J.-Y., Ramamurty U., Jang J.-il.* Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement // *Scripta Mater.* 2017. V. 135. P. 54–58.
9. *Bhadeshia H.K.D.H.* Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels // *ISIJ International*. 2016. V. 56. № 1. P. 24–36.
10. *Nygren K.E., Bertsch K.M., Wang S., Bei H., Nagao A., Robertson I.M.* Hydrogen embrittlement in compositionally complex FeNiCoCrMn FCC solid solution alloy // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2018. V. 22. P. 1–7.
11. *Li X., Yin J., Zhang J., Wang Y., Song X., Zhang Y., Ren X.* Hydrogen embrittlement and failure mechanisms of multiprincipal element alloys: A review // *J. Mater. Sci. Techn.* 2022. V. 122. P. 20–32.
12. *Ichii K., Koyama M., Tasan C.C., Tsuzaki K.* Comparative study of hydrogen embrittlement in stable and metastable high-entropy alloys // *Scripta Mater.* 2018. V. 150. P. 74–77.
13. *Koyama M., Ichii K., Tsuzaki K.* Grain refinement effect on hydrogen embrittlement resistance of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. Ar. Num. 12706–23.
14. *Koyama M., Wang H., Verma V.K., Tsuzaki K., Akiyama E.* Effect of Mn content and grain size on hydrogen embrittlement susceptibility of face-centered cubic high-entropy alloys // *Metal. Mater. Trans. A*. 2020. V. 51. P. 5612–5616.
15. *Fu Z.H., Yang B.J., Chen M., Gou G.Q., Chen H.* Effect of recrystallization annealing treatment on the hydrogen embrittlement behavior of equimolar CoCrFeMnNi high entropy alloy // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. P. 6970–6978.
16. *Салтыков С.А.* Стереометрическая Металлография. М.: Металлургия, 1976. 274 с.
17. *Schneider M., Couzinié J.-P., Shalabi A., Ibrahimkhel F., Ferrari A., Körmann F., Laplanche G.* Effect of stacking fault energy on the thickness and density of annealing twins in recrystallized FCC medium and high-entropy alloys // *Scripta Mater.* 2024. V. 240. Ar. Num. 115844.
18. *Depover T., Laureys A., Escobar D.M.P., Van den Eeckhout E., Wallaert E., Verbeken K.* Understanding the interaction between a steel microstructure and hydrogen // *Materials*. 2018. V. 11. № 5. Ar. Num. 698.
19. *Abraham D.P., Altstetter C.J.* The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1995. V. 26. P. 2849–2858.
20. *Zhao Y., Park J.-M., Lee D.-H., Song E.J., Suh J.-Y., Ramamurty U., Jang J.-il.* Influence of hydrogen charging method on the hydrogen distribution and nanomechanical properties of face-centered cubic high-entropy alloy: A comparative study // *Scripta Mater.* 2019. V. 168. P. 76–80.
21. *Panchenko M. Yu., Melnikov E.V., Mikhno A.S., Maier G.G., Astafurov S.V., Moskvina V.A., Reunova K.A., Galchenk N.K., Astafurova E.G.* The influence of intergranular and interphase boundaries and δ -ferrite volume fraction on hydrogen embrittlement of high-nitrogen steel // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 30510–30522.
22. *Гуртова Д.Ю., Панченко М.Ю., Мельников Е.В., Астапов Д.О., Астафурова Е.Г.* Влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания многокомпонентного сплава (FeCrNiMn-Co)₉₉N₁ // *Frontier Mater. Techn.* 2024. в печати.
23. *Astafurova E., Fortuna A., Melnikov E., Astafurov S.* The Effect of Strain Rate on Hydrogen-Assisted Deformation Behavior and Microstructure in AISI 316L Austenitic Stainless Steel // *Materials*. 2023. V. 16. Ar. Num. 2983.
24. *Stefano D.D., Mrovec M., Elsässer C.* First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel // *Acta Mater.* 2015. V. 98. P. 306–312.

EFFECT OF GRAIN SIZE ON THE HYDROGEN-INDUCED DUCTILITY LOSS OF A MULTICOMPONENT CoCrFeMnNi ALLOY

E. G. Astafurova^{1,*} and A. S. Nifontov¹

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS) SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

**e-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru*

The effect of electrolytic hydrogenation on the mechanical properties and fracture mechanism of the multicomponent Cantor CoCrFeMnNi alloy of different characteristic grain size has been shown. It has been demonstrated that an increase in the density of grain boundaries enhances the resistance of Cantor alloy to hydrogen-induced embrittlement. The primary factors that influence the formation of brittle surface zones during hydrogen charging and subsequent uniaxial tension of hydrogen-charged samples have been identified, and the micromechanisms of their fracture have been elucidated. An increase in grain boundary density impedes the transportation of hydrogen by dislocations during plastic deformation. This is due to the limited free path of dislocations in a fine-grained structure. However, the thickness of the hydrogen-charged layer formed during hydrogen saturation is not significantly affected by the grain size.

Keywords: hydrogen, Cantor alloy, hydrogen embrittlement, mechanical properties, fracture

УДК 620.174; 620.3

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАНАДИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ti–V ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. Г. С. Давдян^{a, b, *}, А. С. Горнакова^a, Б. Б. Страумал^{a, b}, В. И. Орлов^a,
Н. С. Афоникова^a, А. И. Тюрин^c, А. В. Дружинин^a, А. Кильмаметов^d, С. Соммадосси^e

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

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^cНаучно-исследовательский институт Нанотехнологий и Наноматериалов, Тамбовский государственный
университет имени Г.Р. Державина, ул. Советская, 106/5, Тамбов, 392000 Россия

^dЛаборатория технологических и материаловедческих исследований, Вильтанез, 93430 Франция

^eИнститут исследований в области инженерных наук и технологий Национального университета Комауэ
Национального совета по научным и техническим исследованиям, ул. Буэнос Айрес 1400 (Q8300IBX),
Неукен — Патагония, 1400 Аргентина

*e-mail: faberest@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Исследовано влияние предварительного отжига при 1000°C и последующего кручения под высоким давлением (КВД) на фазовый состав и механические свойства сплавов титана с 2, 4, 6 и 8 вес.% ванадия. Повышение концентрации ванадия в исходном сплаве приводит к увеличению объемной доли фазы β -Ti и уменьшению объемной доли фазы ω -Ti после КВД-обработки. Методом наноиндентирования были измерены нанотвердость H и модуль Юнга E . После КВД величины H и E выше, чем после предварительного отжига соответственно на 44 и 20%. Значения нанотвердости и модуля Юнга исследованных сплавов после КВД не зависят от доли второго компонента и составляют $H = 6.2 \pm 0.2$ ГПа и $E = 138 \pm 3$ ГПа. Однако твердость сплавов после КВД, измеренная с помощью микроиндентирования, также не зависит от доли второго компонента. В то же время предельная прочность и модуль Юнга, измеренные методом трехточечного изгиба, имеют существенные отличия, уменьшаясь с увеличением концентрации ванадия в сплаве от 3.1 до 2.4 ГПа и от 204 до 165 ГПа. Это уменьшение коррелирует с изменением долей фаз ω -Ti и β -Ti. Экспериментально была установлена связь между содержанием ванадия, фазовым составом и предельной прочностью образцов после КВД-обработки.

Ключевые слова: кручение под высоким давлением, титан–ванадий, фазовые превращения, модуль Юнга, твердость, трехточечный изгиб, предельная прочность

DOI: 10.31857/S0015323024110132, **EDN:** ILWBNI

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) — это такой вид механической обработки, который позволяет подвергать материал большим деформациям без его разрушения и изменения формы образца. В результате такой обработки происходит измельчение зерна вплоть до получения ультрамелкозернистой структуры. При ИПД в некоторых сплавах могут происходить и фазовые превращения. В ходе ИПД об-

разуются многочисленные дефекты, скорость появления которых, при достижении некоторой степени деформации, уравнивается со скоростью процессов релаксации в материале. При этом в материале наступает стационарное состояние.

Существует несколько методик ИПД, однако чаще других используют равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением (КВД). КВД позволяет получить

материалы с наиболее мелкозернистой структурой и самыми большими углами разориентации между зернами [1–8]. При ИПД происходит изменение фазового состава, прочности, упругости, пластичности и других свойств материалов, что позволяет изменять механические свойства сплавов. По этой причине влияние ИПД на материалы по-прежнему привлекает внимание исследователей.

Титановые сплавы имеют множество достоинств. К ним относятся малая плотность сплавов на основе титана, их высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, биоинертность, жаропрочность, парамагнитность. По этой причине титановые сплавы активно применяются в самых различных отраслях, а исследователи стремятся разработать новые материалы на основе титана, с лучшими свойствами. Опубликовано множество работ по изучению КВД титановых сплавов, например исследования коммерчески чистого Ti, Ti–Nb, Ti–Fe, Ti–5Al–3V и других сплавов [9–24]. В основном такие работы посвящены влиянию КВД (количеству оборотов плунжеров и приложенного давления) и термической обработки после КВД на свойства сплавов, их фазового состава, размера зерен, и др. Имеются также сведения о влиянии предварительной структуры материала на КВД-обработку [25].

Несмотря на то что ванадий является частым элементом легирования титана, например, сплав Ti–6Al–4V, мы не нашли в литературе работ по изучению влияния КВД-обработки бинарных сплавов Ti–V. Известно, однако, что при легировании титана ванадием одновременно повышаются и прочность, и пластичность сплава [26]. Ванадий имеет почти равный атомный размер с титаном, а его решетка в обычном состоянии – объемно-центрированная кубическая (ОЦК), что делает его изоморфным бета-стабилизатором титана. Кроме того, легирование ванадием приводит к снижению температуры бета-превращения в титановых сплавах, и при достаточной концентрации позволяет сохранить бета-фазу после закалки сплава [26–30].

Систематическое изучение зависимости получаемых свойств от концентрации ванадия в бинарном сплаве или от температуры отжига перед КВД-обработкой весьма перспективно. Полученные данные важны как для фундаментальных, так и для практических целей (например, для получения сверхпрочных сплавов). Поэтому мы исследовали влияние температуры предварительного отжига и доли второго компонента на свойства Ti–V-сплавов после КВД-обработки. Ранее мы уже изучили влияние температуры предварительного отжига на механические

свойства и структуру сплава Ti–2 вес. % V [31]. В продолжение этих работ мы изучаем здесь влияние доли второго компонента на КВД-обработку с предварительным отжигом при 1000°C.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали четыре сплава Ti–V с весовым содержанием ванадия 2, 4, 6 и 8 %. Сплавы изготавливали из иодидного титана чистотой 99.98 % и ванадия чистотой 99.98 % методом левитации в атмосфере чистого аргона. Выплавленные цилиндрические слитки диаметром 10 мм нарезами на диски толщиной 0.7 мм на электроэрозионной установке. Диски запаивали по одному в кварцевые ампулы, откачивали до остаточного давления 4×10^{-4} Па, отжигали при 1000°C в течение суток. Затем образцы закаляли в воду комнатной температуры вместе с ампулой. Образцы отжигали для изменения фазового состава и гомогенизации материала.

Кручение под высоким давлением проводили на установке фирмы W. Klement GmbH, при комнатной температуре и давлении 7 ГПа, скорости деформации 1 об/мин и 5 оборотах плунжера [1]. После КВД толщина образцов уменьшилась в 2 раза, от 0.7 мм до 0.35 мм.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku 138 smartLAB (Rigaku, Tokyo, Japan) в излучении $\text{Cu-K}_{\alpha 1+\alpha 2}$, с длиной волны 0.15419 нм.

Для дальнейших исследований поверхности образцов шлифовали и полировали, металлографическую обработку заканчивали на алмазной пасте зернистостью 1 мкм.

Микроструктура предварительно отожженных образцов изучена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) FEI dual beam Versa 3D, а также на Axia ChemiSEM HiVac device.

Микроструктура образцов после КВД-обработки исследована на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100.

Наноиндентирование проводили на приборе Hysitron TI-950 Tribo-indenter, оснащенном индентором Берковича. Измерения проводили по всей ширине образцов, скорость нагружения была постоянной и равна $dP/dt = 40$ мН/с. Максимальная нагрузка составила $P_{\max} = 10$ Н×м. Численные значения нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) исследуемых образцов определяли методом Оливера–Фарра на основе характеристических P – h -диаграмм. Средние значения H и E получены путем усреднения полученных результатов.

Кроме того, были проведены измерения микротвердости на приборе ИТВ-1-И-МС. На

каждый образец приходилось как минимум 10 отпечатков, полученных при нагрузке 200 г и выдержке 15 секунд. На образцах после КВД измерения проводили на расстоянии 1/2 радиуса от центра диска. Расчет микротвердости проводили по известной формуле вычисления твердости по Виккерсу (1):

$$HV = \frac{1.8544 \times P}{d^2}. \quad (1)$$

Здесь P — величина нагрузки, d — средняя длина диагонали отпечатка.

Основная разница между микро- и наноиндентированием заключается в размере индентора, величине прилагаемой нагрузки и глубине вдавливания индентора. Таким образом, при наноиндентировании изучают приповерхностный слой, а при микроиндентировании определяют свойства в глубине материала. Они могут существенно отличаться друг от друга.

Единственным испытанием на прочность, которое подходит для наших небольших образцов, является трехточечный изгиб. Испытания проводили на приборе УТС 111.2–50. Диски после КВД нарезали на 4 пластины шириной 2 мм и устанавливали на держателях с расстоянием между опорами 7.5 мм. Скорость нагружения составляла 200 мкм/мин. Полученные графики зависимости нагрузки P от перемещения S перестраивали в зависимости нагрузки σ (2) от перемещения S и в зависимости нагрузки σ от деформации ϵ (3). Перемещение S является также максимальным отклонением от центра образца. На основе перестроенных графиков мы определили условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, модуль Юнга E (4) и предельную прочность σ_B :

$$\sigma = \frac{3 \times P_m \times L}{2 \times b \times h^2}. \quad (2)$$

Здесь P_m — $P \times g$ (ускорение свободного падения), L — расстояние между опорами, b — ширина, h — толщина образца:

$$\epsilon = \frac{6 \times S \times h}{L^2}; \quad (3)$$

$$E = \frac{L^3 \times m}{4 \times b \times h^3}. \quad (4)$$

Здесь m — угол между направлениями приложения нагрузки σ и деформации ϵ .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Рентгеноструктурный и фазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили после отжига и после КВД. Результа-

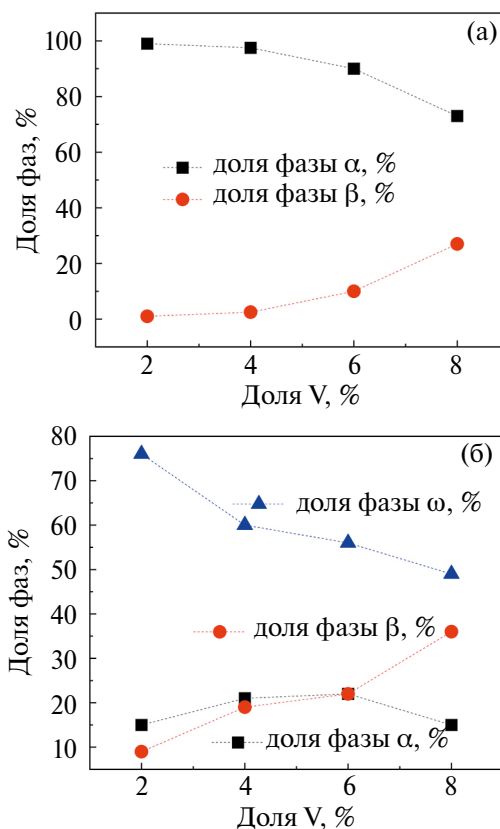


Рис. 1. Объемные доли α -, β - и ω -фаз в сплавах Ti–V после отжига (а) и после КВД (б). Исходя из фазовой диаграммы системы Ti–V, при увеличении концентрации ванадия в сплаве должна линейно увеличиваться доля остаточной β -Ti-фазы. В нашем исследовании мы наблюдали распределение фаз, изображенное на рис. 1а. После КВД образуется также и ω -Ti-фаза, доля которой составляет от 76 до 49 %.

ты расчета долей фаз представлены на рис. 1. На рис. 2 приведены рентгенограммы отожженных (черные линии) и деформированных (красные линии) образцов сплавов. В процессе закалки происходят фазовые переходы β -Ti $\rightarrow$ α -Ti. При высокой скорости охлаждения вместо α -Ti-фазы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой может образовываться игольчатый α' -Ti-мартенсит с гексагональной решеткой. Влияние мартенситных структур на пластичность и предельную прочность в сталях отличается от влияния мартенситных структур на эти же свойства в титановых сплавах. В сталях мартенсит приводит к значительному снижению пластичности и одновременному повышению предельной прочности сплавов, тогда как в титановых сплавах наличие мартенсита сопровождается незначительным уменьшением пластичности и повышением предельной прочности [26]. Следует отметить, что из-за подобия решеток α -Ti и α' -Ti их трудно различить при рентгенофазовом анализе [20]. После закалки, помимо

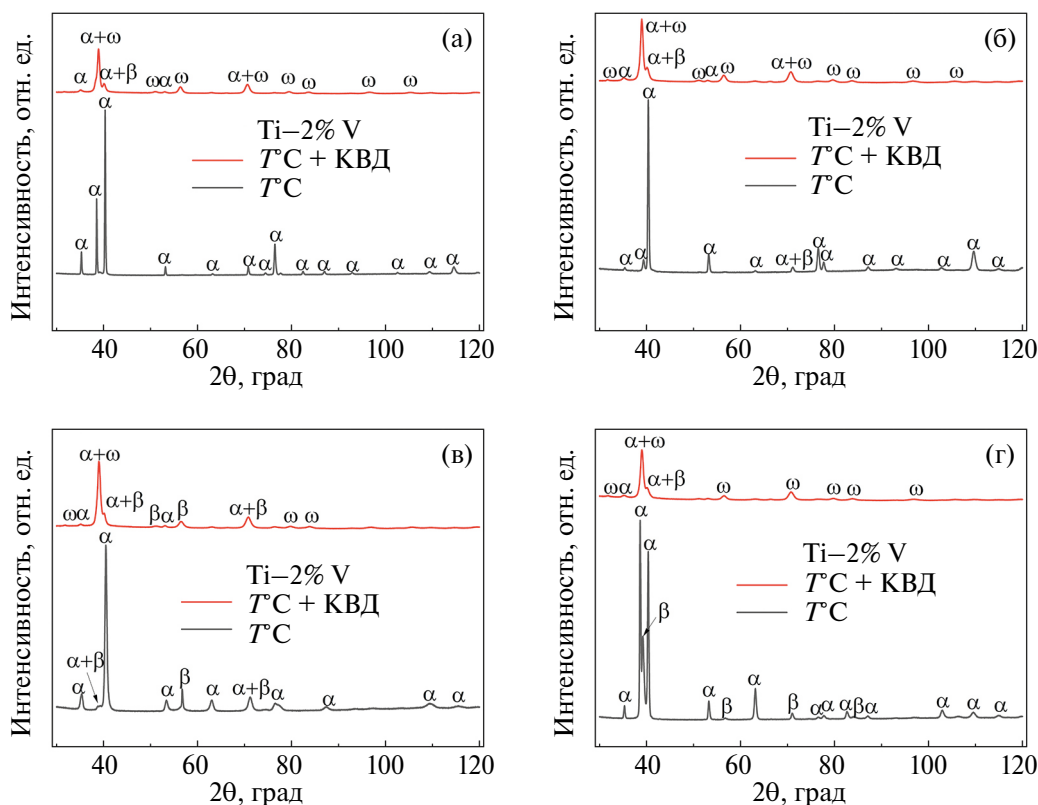


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов Ti–2 вес. % V (а), Ti–4 вес. % V (б), Ti–6 вес. % V (в), Ti–8 вес. % V (г), где черные линии соответствуют отожженным образцам, красные — образцам после КВД.

различных типов α -Ti-фазы, по кинетическим причинам может остаться более высокая доля β -Ti-фазы, чем это следует из равновесной фазовой диаграммы.

В табл. 1 и 2 приведены размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) и параметры решетки для отожженных и обработанных КВД сплавов. Почти во всех случаях разница параметров решетки находится в рамках погрешности. В отожженных сплавах существенно изменяется только параметр c фазы α -Ti. Уменьшение параметра c в сплавах с содержанием ванадия от 2 до 8 вес. % V объясняется увеличением концентрации растворенного в объеме ванадия.

Из-за близких атомных масс атомов титана и ванадия фазовый контраст на СЭМ-изображениях очень слабый. Это подтверждает и РСФА: при добавлении ванадия решетки α -Ti и β -Ti-фаз практически не изменяются. Идентифицировать зерна при использовании СЭМ практически невозможно, поэтому мы ориентировались на определенные РСФА-методом области когерентного рассеивания.

Фазовый анализ и оценку размера ОКР проводили с помощью программы PowderCell 2.4. Программа использует полнопрофильный метод Ритвельда, который сравнивает экспери-

ментальные спектры эталона и исследуемого вещества, при помощи уточненных профильных и структурных параметров. Для уточнения структурных данных методом Ритвельда обычно используется функция Pseudo-Voigt, которая является линейной комбинацией (по сути сверткой) двух функций — Гаусса и Коши (Лоренца) и хорошо аппроксимирует профиль дифракционных линий.

Известно, что размер ОКР в материалах, подвергнутых КВД, меньше характерного размера зерна, поскольку длина когерентности связана не только с размером зерен, но в большей мере с дефектностью структуры. Для исследуемых образцов были определены средние размеры ОКР для каждой обнаруженной фазы. Средний размер ОКР фазы β -Ti во всех образцах составил 20 ± 2 нм. В то же время средний размер зерен в фазах α -Ti и ω -Ti значительно изменяется: в 2–4 раза (см. табл. 1).

3.2. Влияние повышения содержания ванадия в сплаве на структуру и ее эволюцию при КВД

Все сплавы после закалки имеют мартенситный (игольчатый) тип структуры, в которых сложно обнаружить границу раздела между зернами-матрицами (рис. 3). Наиболее явные гра-

Таблица 1. Размеры ОКР и параметры решетки в сплавах после отжига при 1000°С

Доля V, вес. %	α/α' -Ti			β -Ti	
	Размер ОКР, нм	a , Å	c , Å	Размер ОКР, нм	a , Å
2	40	2.944	4.680	70	3.246
4	35	2.942	4.672	67	3.240
6	22	2.942	4.672	—	3.240
8	37	2.943	4.660	31	3.246

Таблица 2. Размеры ОКР и параметры решетки в сплавах после предварительного отжига при 1000 °С и КВД

Доля V, вес.%	α/α' -Ti			β -Ti		ω -Ti		
	Размер ОКР, нм	a , Å	c , Å	Размер ОКР, нм	a , Å	Размер ОКР, нм	a , Å	c , Å
2	27	2.945	4.686	19	3.248	20	4.624	2.819
4	22	2.946	4.685	21	3.247	42	4.626	2.818
8	21	2.949	4.682	22	3.246	62	4.627	2.816
6	23	2.952	4.676	21	3.250	35	4.629	2.817

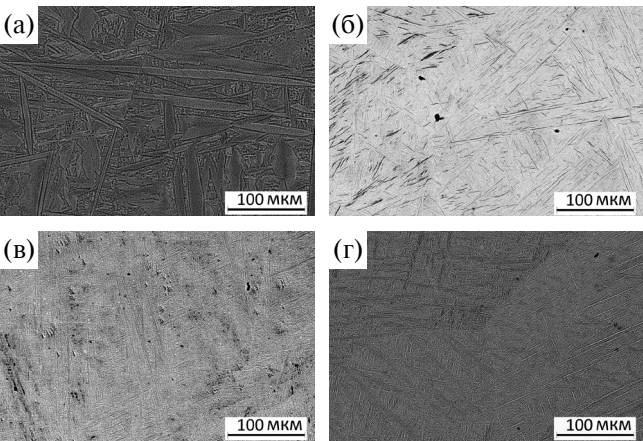


Рис. 3. Микроструктуры сплавов Ti–2вес. % V(а), Ti–4вес. % V (б), Ti–6 вес. % V (в), Ti–8 вес. % V (г), отожженных при 1000°С.

ницы между зернами-матрицами имеет сплав, содержащий 8 вес. % V, рис. 3г. В этом сплаве имеется два типа различных пластин: светлые иголки и темные пластины.

На рис. 4 представлены фотографии структур образцов после КВД, в светлопольном и темнопольном виде, а также их электронограммы.

На электронограммах приведены соответствующие фазы и их кристаллографические направления для ряда колец. На представленных дифрактограммах справа приведены не все кристаллические плоскости и их структуры, а только имеющие наибольшую интенсивность излучения. Например, на рис. 4в за последним кольцом, принадлежащим ω -Ti (211), явно имеются следы еще одного кольца, с меньшим меж-

плоскостным расстоянием. По причине очень низкой интенсивности этого кольца, и подобных ему, соответствующие им фазы и кристаллографические направления не приводятся справа. Межплоскостные расстояния некоторых приводимых справа колец близки не только к представленным фазам и их кристаллографическим направлениям, но и могут соответствовать другим фазам и кристаллографическим направлениям. Например, межплоскостное расстояние для первого кольца на рис. 4в составляет 0.229 ± 0.01 нм, ближайшие подходящие ему межплоскостные расстояния возможных фаз (α -Ti, β -Ti и ω -Ti) являются α -Ti (002) и α -Ti (101), с межплоскостными расстояниями соответственно 0.234 нм и 0.224 нм, β -Ti (110) с межплоскостным расстоянием 0.234 нм и ω -Ti (101) с межплоскостным расстоянием 0.23 нм. Самым подходящим является ω -Ti (101), тем не менее прочие фазы могут накладываться, образуя общее утолщенное кольцо.

3.3. Кривые нагружения и P – h -зависимости

По полученным в процессе КВД данным построены зависимости крутящего момента от угла поворота плунжера, рис. 5.

Расчеты твердости и модуля Юнга проведены по P – h -диаграммам, изображенным на рис. 6. Во всех случаях КВД-обработка приводит к уменьшению глубины вдавливания при одинаковых приложенных напряжениях. По данным P – h -кривых было рассчитано упругое восстановление η (табл. 3).

Сплав Ti–2 вес. % V также имеет два типа внутренних элементов структуры, тогда как в сплавах

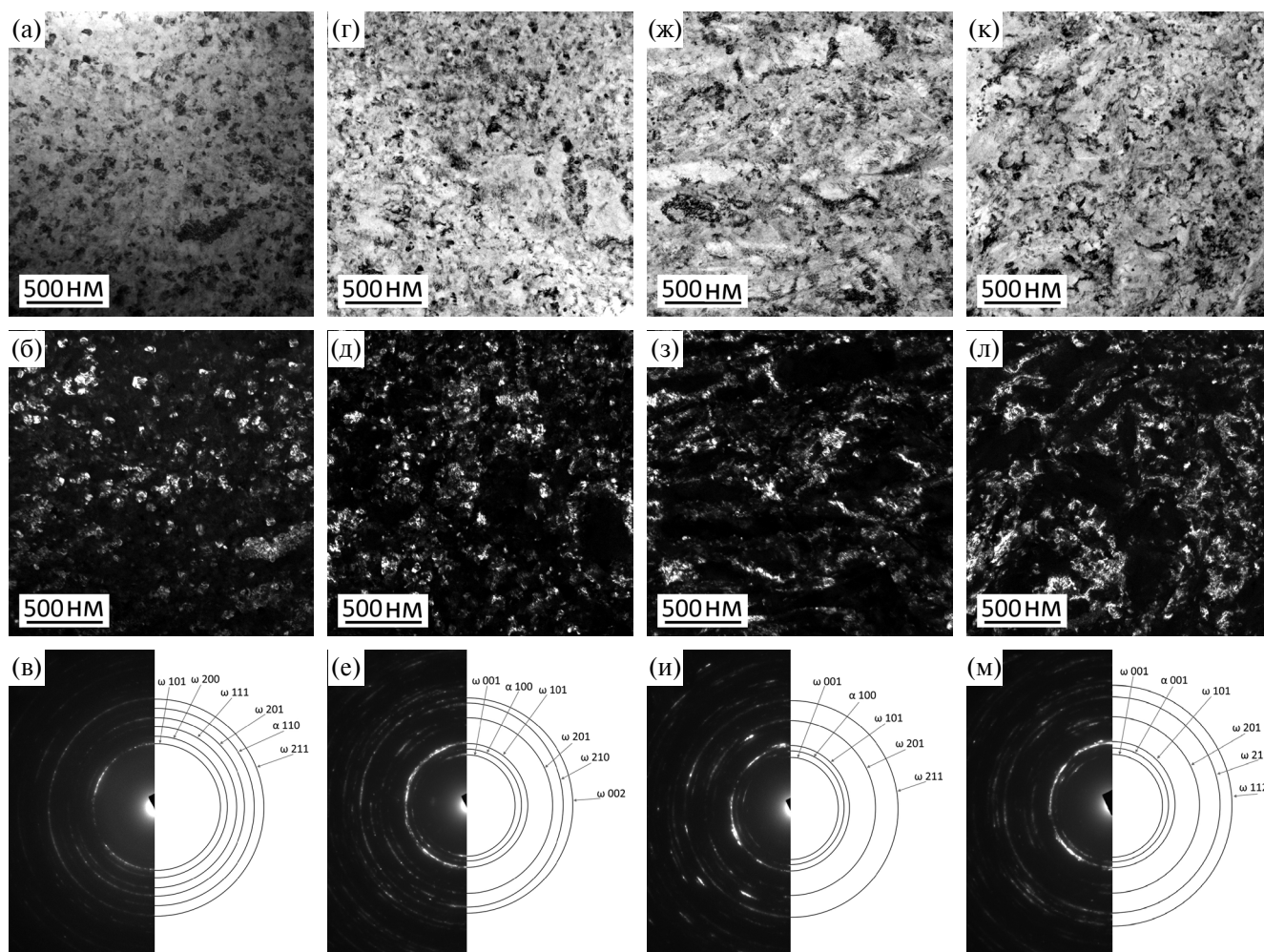


Рис. 4. ПЭМ-изображения микроstructures сплавов в светловом (сверху), темновом (в центре) виде и их электрограммы (снизу) Ti–2 вес. % V (а–в), Ti–4 вес. % V (г–е), Ti–6 вес. % V (ж–и), Ti–8 вес. % V (к–м), после КВД.

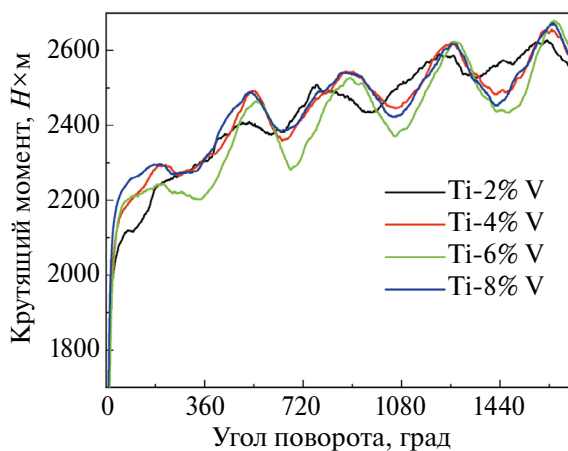


Рис. 5. Кривые нагружения сплавов Ti–V в процессе КВД.

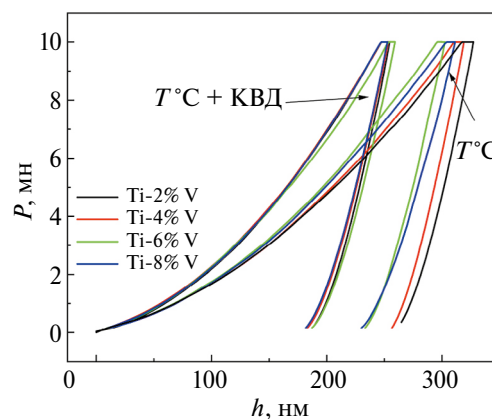


Рис. 6. Кривые P – h сплавов Ti–V после отжига и после КВД, где $T^\circ\text{C}$ соответствует 1000°C .

Ti–6 вес. % V и Ti–8 вес. % V имеют мартенситные иголки, но не имеет пластин другой фазы.

Упругое восстановление образцов, не подвергнутых КВД-обработке, растет от 20.8 до

28.9 %, с ростом концентрации ванадия в сплаве. После КВД упругое восстановление всех сплавов становится примерно равным и составляет 31.2 ± 0.5 %.

Таблица 3. Средние значения твердости, модуля Юнга и упругого восстановления η сплавов после отжига и после КВД-обработки

Доля V, вес. %	Обработка	H , ГПа	E , ГПа	η , %
2	1000 °C	4.11	119.6	20.8
4		4.29	116.0	22.8
6		4.62	118.2	26.5
8		4.30	91.2	28.9
2	1000 °C+ КВД	6.36	146.0	30.8
4		6.29	134.0	31.0
6		6.19	137.0	30.8
8		6.23	132.5	31.7

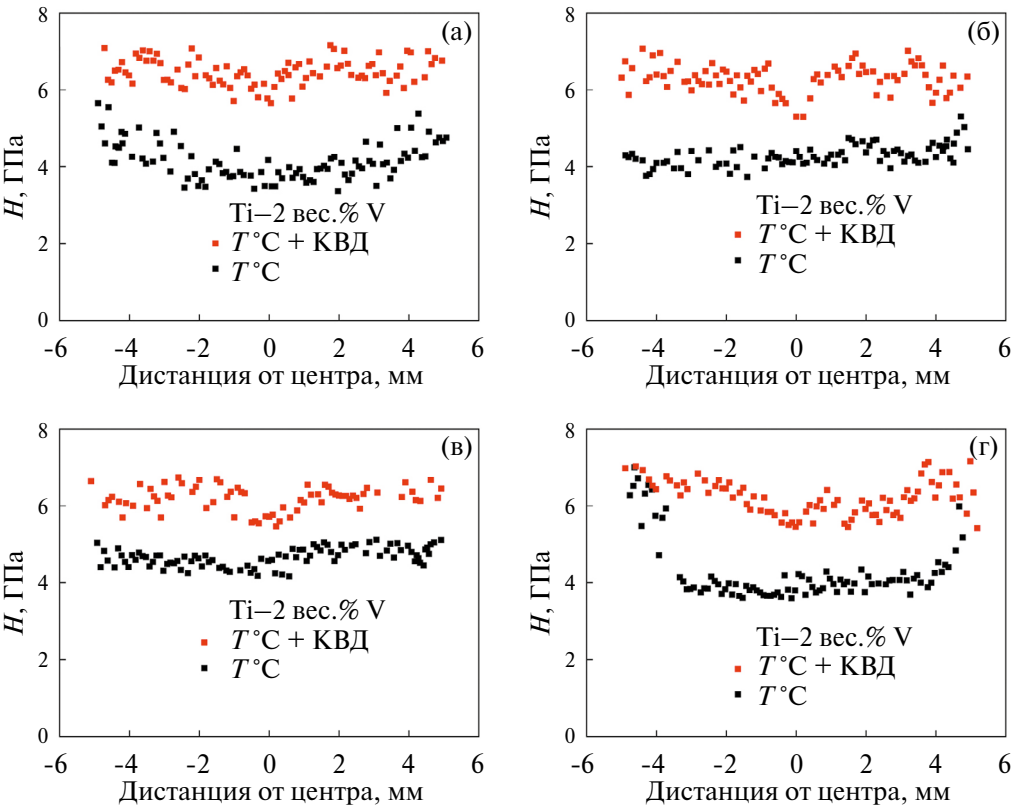


Рис. 7. Твердость сплавов при наноиндентировании в зависимости от расстояния точки измерения от центра образца, для отожженных (черные квадраты) и обработанных КВД (красные квадраты) образцов Ti–2 вес. % V (а), Ti–4 вес. % V (б), Ti–6 вес. % V (в), Ti–8 вес. % V (г).

3.4. Влияние содержания ванадия и КВД-обработки на твердость, модуль Юнга и однородность при наноиндентировании

Значения нанотвердости и модуля Юнга измеряли для отожженных и для обработанных КВД-образцов. Значения нанотвердости вдоль диаметров образцов приведены на рис. 7, значения модуля Юнга на рис. 8. Во всех случаях КВД-обработка привела к повышению твердости и модуля Юнга. При этом в образце, содержащем 2 вес.% V имеется разброс значений твердости

вдоль диаметра образца, значения плавно растут от центра к краю, где в центре меньше 4 ГПа, а по краям более 5.5 ГПа. В образце, содержащем 8 вес.% V наблюдаются аномальные значения по краям диска, сравнимые со значениями после КВД.

Средние значения H и E приведены на рис. 9 и в табл. 3. Отожженный сплав Ti–6 вес.% V, имеющий наибольшую долю фазы β -Ti в системе (27%), имеет и наибольшую твердость. В то же время сплавы Ti–4 вес.% V и Ti–8 вес.% V, в которых содержится 2.5 и 10 % фазы β -Ti соот-

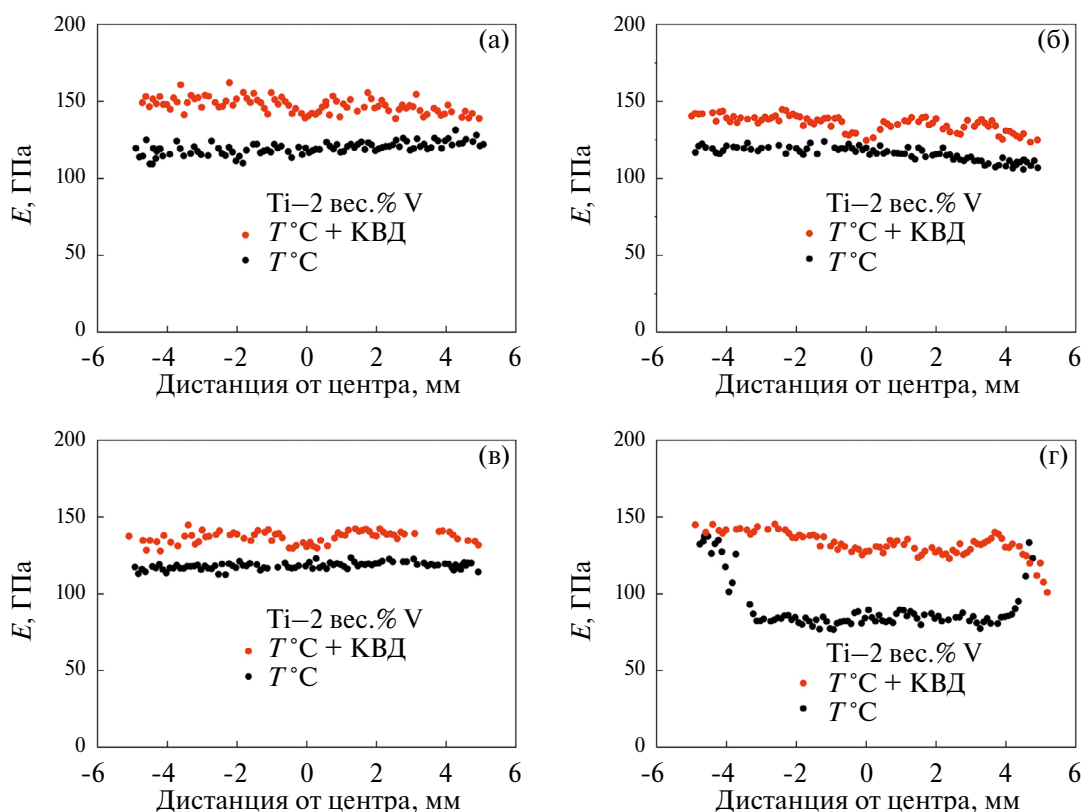


Рис. 8. Модуль упругости сплавов при наноиндентировании в зависимости от расстояния точки измерения от центра образца, для отожженных (черные кружки) и обработанных КВД (красные кружки) образцов Ti–2 вес. % V (а), Ti–4 вес. % V (б), Ti–6 вес. % V (в), Ti–8 вес. % V (г).

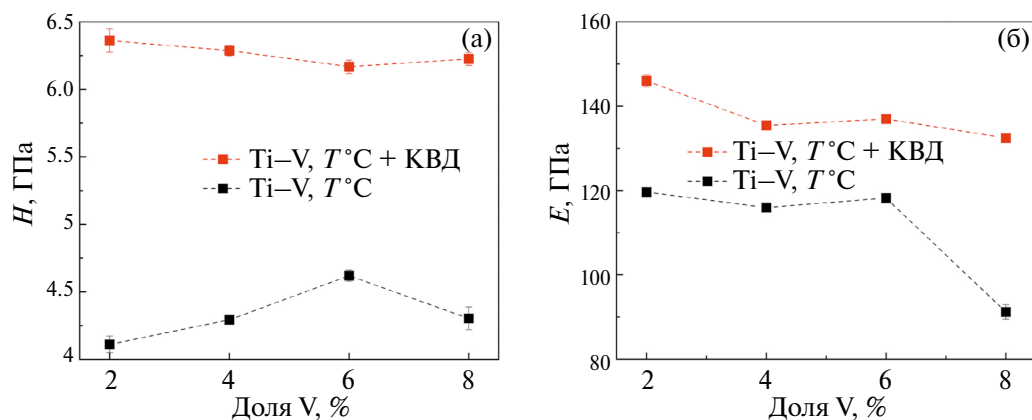


Рис. 9. Средние значения нанотвердости (а) и модуля упругости (б) для отожженных (черные символы) и обработанных КВД (красные символы) исследуемых образцов Ti–V.

ветственно, почти не отличаются по значениям нанотвердости.

Нанотвердость образцов после КВД слабо зависит от доли второго компонента.

3.5. Влияние содержания ванадия и обработки методом КВД на твердость при микроиндентировании

Средние значения микротвердости представлены на рис. 10. В отожженных образцах на-

блюдается корреляция между долями фазы β -Ti и твердостью материала, так что можно сделать вывод, что фаза β -Ti более твердая, чем фаза α -Ti. При этом после КВД не наблюдается прямой корреляции между фазовым составом материала и его твердостью. Доля фазы α -Ti изменяется от 15 до 22 %, в то время как доли фаз ω -Ti и β -Ti изменяются по мере повышения концентрации от 9 до 36 % соответственно. При этом значения

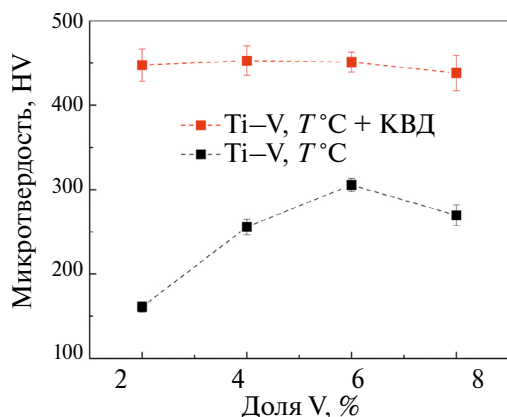


Рис. 10. Средние значения микротвердости для отожженных (черные квадраты) и обработанных КВД (красные квадраты) исследуемых образцов Ti-V.

твердости, в рамках погрешности, практически не различаются между собой. Таким образом, объем фазы α -Ti меняется незначительно, а фазы ω -Ti и β -Ti заменяют друг друга (доля ω -Ti уменьшается, а доля β -Ti увеличивается). Поэтому можно заключить, что твердости фаз ω -Ti и β -Ti одинаковы. Следует отметить, что КВД приводит к повышению твердости в 1.5–3 раза, в зависимости от состава сплава.

3.6. Влияние содержания ванадия и КВД-обработки на предельную прочность и модуль упругости в испытаниях на трехточечный изгиб

Результаты испытаний на трехточечный изгиб предварительно отожженных образцов и обработанных КВД показаны на рис. 11.

Для пластичных образцов испытания останавливали после некоторой деформации, до достижения предельной прочности. После КВД-обработки все исследуемые образцы показали хрупкое поведение.

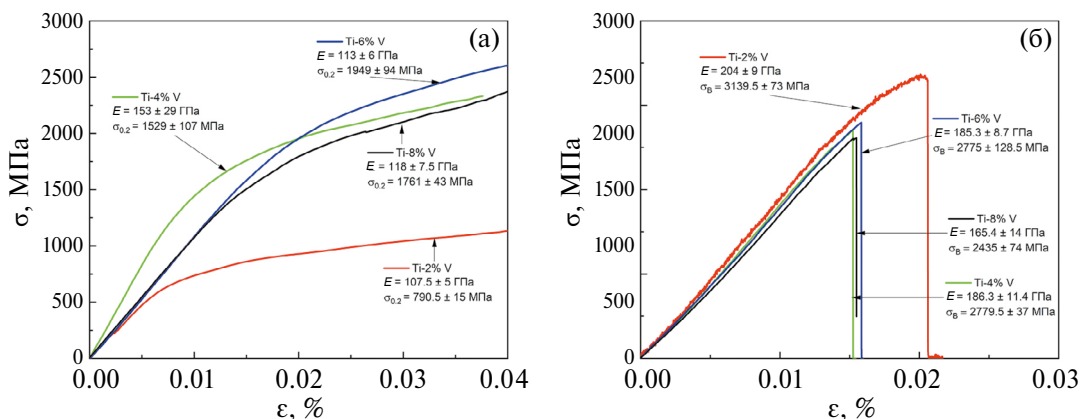


Рис. 11. Результаты испытаний на трехточечный изгиб наиболее средних отожженных (а) и обработанных КВД (б) образцов.

На рис. 12 представлены микрофотографии поверхностей разрушения, образовавшихся при испытаниях на трехточечный изгиб. При испытаниях на верхней части происходило сжатие, а на нижней растяжение. Предельная прочность на сжатие обычно выше предельной прочности на растяжение. Поэтому разлом начинался снизу и шел вверх, пока образец не ломался на две части. Во всех случаях поверхность разлома неоднородна, что говорит о хрупкопластическом изломе. Однако на рис. 11б мы не видим пластической дорожки. Таким образом, после появления трещины, она быстро двигалась, упиралась в область, где происходила пластическая деформация, останавливалась или замедлялась, после чего опять начинала распространяться.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже ранее отмечали, после отжигов и закалки все сплавы имели мартенситные структуры. В сплавах, содержащих 2 вес. % V и 8 вес. % V, помимо мартенситных иголок были обнаружены пластины, химический анализ пластин сплава Ti-8 вес. % V показал пониженное содержание ванадия в них. Весьма вероятно, что в сплаве Ti-2 вес. % V наблюдается такая же ситуация, однако из-за низкого содержания ванадия химический анализ не дал различие в компонентном составе отдельных элементов структуры.

Таким образом, у нас наблюдаются две сильно различающихся между собой структуры в четырех изученных сплавах. Далее, концентрации растворенного в объеме ванадия отличаются. По этой причине особый интерес представляет попарное сравнение сплавов Ti-4 вес. % V с Ti-6 вес. % V и Ti-2 вес. % V с Ti-8 вес. % V, у которых похожие структуры, однако в структурных составляющих этих сплавов растворено разное количество ванадия.

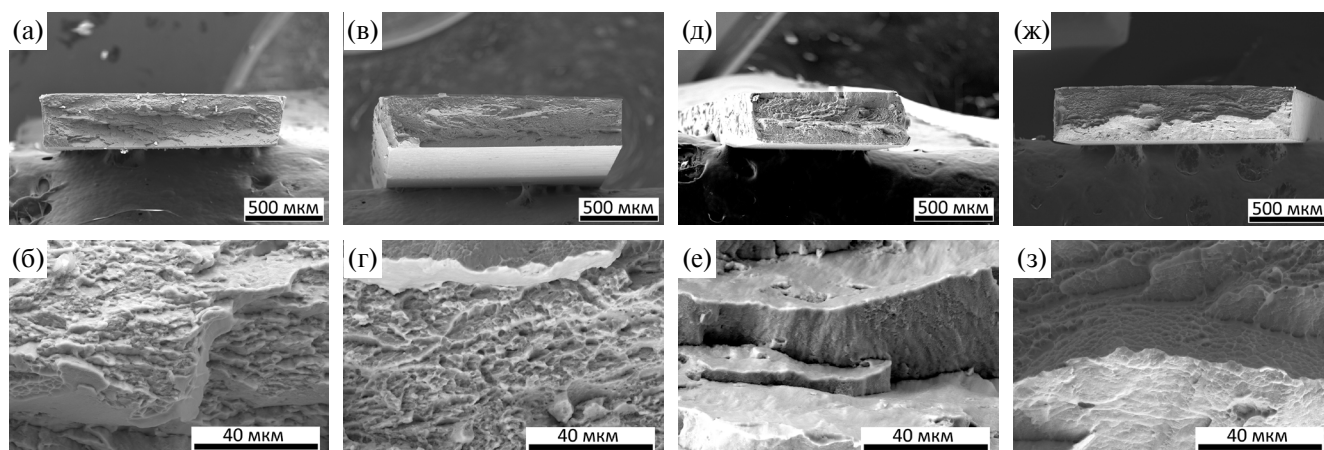


Рис. 12. Фотографии изломов образцов после КВД-обработки, образовавшихся при испытаниях на трехточечный изгиб: Ti–2 вес.% V (а, б), Ti–4 вес.% V (в, г), Ti–6 вес.% V (д, е) и Ti–8 вес.% V (ж, з).

4.1. Рентгеноструктурный и фазовый анализ

Рентгеноструктурный и фазовый анализ показал, что после обработки кручением под высоким давлением образуется фаза ω -Ti, доля которой уменьшается от 76 до 49 % при повышении содержания ванадия в составе. Одновременно увеличивается объем фазы β -Ti. Становится очевидным, что увеличение доли ванадия в системе смещает равновесие системы при КВД от ω -Ti в сторону β -Ti. Сравнивая с работами, в которых изучали сплавы Ti–3.3 ат. % Co [22] и Ti–(1.98–3.93) вес. % Fe [17] можно заметить существенную разницу в образовании фазы ω -Ti. В сплаве Ti–Co доля фазы ω -Ti оказалась равной 83%, а в системе Ti–Fe, в сплаве с 3.93 вес. % Fe доля фазы ω -Ti была равна 92 %. Остальное было фазой α -Ti. В данной работе доля фазы ω -Ti при 4 вес. % V равна 60 %, а доля фазы β -Ti составляет 19 %. В статье [7] авторы изучали сплав Zr–2.5 % Nb. Цирконий является металлом, схожим по своим структуре и свойствам с титаном, а ниобий — с ванадием. Сплав Zr–Nb предварительно отожгли при 580°C в течение 6 ч, после чего обрабатывали КВД с давлением 4 ГПа, 5 об., 1 об/мин. В результате авторы получили 97 % фазы ω -Ti и 3 % фазы α -Ti. Исходя из полученных результатов и их сравнения с результатами других авторов, прослеживается особо сильное положительное влияние ванадия на образование фазы β -Ti в титановых сплавах при их обработке КВД.

Таким образом, мы видим, что структуры образцов Ti–4 вес.% V (рис. 3б) и Ti–6 вес. % V (рис. 3в) после отжигов и фазовый состав тех же сплавов после КВД (рис. 1б) практически не отличаются, но значительно отличаются фазовые составы двух других сплавов. Напрашивается вывод о том, что наибольшее влияние на результаты КВД-обработки вносит не объем растворенного ванадия, а структура материала перед обработкой.

4.2. Влияние концентрации ванадия в сплаве на структуру после КВД

КВД при 7 ГПа, 5 об., 1 об/мин привело к очень сильному измельчению структуры материалов. На рис. 13 приведены средние размеры зерен в четырех исследованных сплавах. В сплаве Ti–8 вес. % V при расчете размера зерен не учитывали не продеформированные пластины. Расчет производили по 100 зернам, таким образом среднее отклонение в 10 раз больше средней ошибки для среднего размера зерна. В целом можно отметить, что средний размер зерен в сплавах Ti–2 вес. % V, Ti–4 вес. % V, Ti–6 вес. % V составляет 60 ± 10 нм, а в сплаве Ti–8 вес. % V он равен 90 ± 5 нм. Как уже отмечали, пластины, показанные на рис. 3а, относятся к более темным пластинам структуры рис. 3г. Изображение на рис. 3г не обрабатывали дополнительной цветокоррекцией и имеет достоверную контрастность, таким образом более темные области соответствуют низкому содержанию ванадия. Нельзя сказать, что более чистые области труднее деформируются при КВД. Так, например,

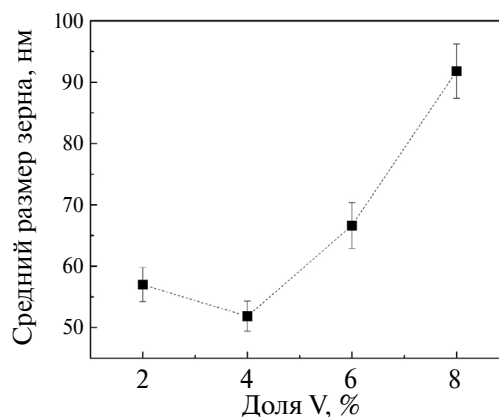


Рис. 13. Средний размер зерна в сплавах Ti–V после КВД.

сплавы с меньшим содержанием ванадия в процессе КВД-обработки достигли полностью однородного структурного состояния, в том числе сплав Ti–2 вес. % V, который также имел пластинчатые структуры после закалки. Материалы после КВД-обработки получают однородными за счет перераспределения внутренних напряжений, которые достигают даже центральных областей и приводят к их деформации. При недостаточной приложенной нагрузке или степени деформации (количества оборотов при КВД) энергии внутренних напряжений может и не хватить для получения однородного состояния. Таким образом, для сплава с 8 вес.% V давление и количество оборотов при КВД оказалось недостаточным, в том числе и для измельчения элементов структуры до 60 ± 10 нм. К сожалению, анализ имеющихся данных не дает однозначного ответа на причину такого поведения сплава при КВД.

4.3. Влияние содержания ванадия и КВД-обработки на твердость, модуль Юнга и однородность при наноиндентировании

КВД-обработка сплавов привела к увеличению нанотвердости во всех случаях, средний ее рост составляет 1.93 ГПа, или примерно 44%. Модуль Юнга в среднем вырос на 26 ГПа, или примерно на 20%. Резкое падение модуля Юнга в отожженном сплаве Ti–8 вес. % V по сравнению с остальными сплавами вероятно связано с образованием какой-то доли α -фазы. Ее модуль Юнга значительно ниже, чем у прочих фаз титана [32]. Полученные результаты близки к значениям для Ti–Co [23] и Ti–Fe [18], где нанотвердость меняется от центра к краям в пределах 4–6 ГПа. Авторы работы по Ti–Co выдвинули предположение, что β -матрица способствует снижению твердости сплавов. Это логично, поскольку наличие β -матрицы должно приводить к снижению доли межфазных границ. Тогда дислокации встречают меньше границ по мере своего движения, и, соответственно, затрачивают меньше энергии при движении.

4.4. Влияние содержания ванадия и КВД-обработки на твердость при микроиндентировании

Чистый титан обладает невысокой твердостью, около 130–150 HV [29]. Мы видим, что легирование высокочистого титана (99.98 %) двумя весовыми процентами ванадия почти не меняет твердость (161 HV). В то же время дальнейшее повышения содержания ванадия в составе приводит к росту значений твердости сплавов. Она растет от 161 HV при 2% V до 305.4 HV при 6% V. Тем не менее, это существенно ниже, чем получаемая при специальной обработке твердость

популярнейшего титанового сплава Ti–6Al–4V, которая достигает 386.1 HV [33]. В то же время КВД-обработка сплавов, состоящих только из титана и ванадия, привела к повышению твердости от 438.4 HV до 452.8 HV, что уже выше обработанного КВД сплава Ti–6Al–4V, в котором авторы [34] смогли достигнуть максимум 432 HV, и существенно выше, чем получили авторы работы [25] — 360 HV. В то же время следует иметь в виду, что авторы, исследовавшие КВД-обработанный коммерчески чистый титан [35], смогли достичь значение 390 HV. Как уже ранее говорили, из полученных нами результатов напрашивается вывод, что фаза α -Ti обладает более низкой твердостью, чем фазы β -Ti и ω -Ti. При этом между собой твердость этих фаз отличается незначительно. Можно предположить, что, получив такую же ультрамелкозернистую структуру, но состоящую только из фаз β -Ti и ω -Ti, мы получим титановый сплав с твердостью выше 450 HV.

4.5. Влияние содержания ванадия и КВД-обработки на предельную прочность и модуль упругости, полученные в испытаниях на трехточечный изгиб

Полученные нами значения предельной прочности, условного предела текучести и максимальной деформации на трехточечном изгибе нельзя сравнивать с данными, полученными в измерениях микро- и нанотвердости. На рис. 14а для предварительно отожженных образцов представлена зависимость средних значений условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$) от содержания ванадия в составе. Как и в случае измерения микротвердости, наблюдается прямая корреляция условного предела текучести с фазовым составом (см. рис. 1а). Повышение доли фазы β -Ti в сплаве приводит к увеличению условного предела текучести $\sigma_{0.2}$. Сравнивая рис. 14б, на котором представлена зависимость предельной прочности (σ_B) обработанных КВД-образцов, и рис. 1б, мы наблюдаем корреляцию σ_B и фазового состава. А именно, со снижением доли фазы ω -Ti при росте содержания ванадия снижается и предельная прочность.

Аналогичную корреляцию мы видим и для модуля Юнга. Его средние значения в зависимости от содержания ванадия в образце представлены на рис. 14в. Таким образом, фаза ω -Ti имеет более высокую предельную прочность и модуль Юнга, чем фазы α -Ti и β -Ti. Представляет интерес сравнение максимальной деформации образцов после КВД, при которой происходит разрушение. На рис. 14г сравниваются средние значения. С учетом погрешности их разница незначительна. Тем не менее деформация разрушения тоже коррелирует с долей фазы ω -Ti, предельной прочностью и модулем Юнга. При-

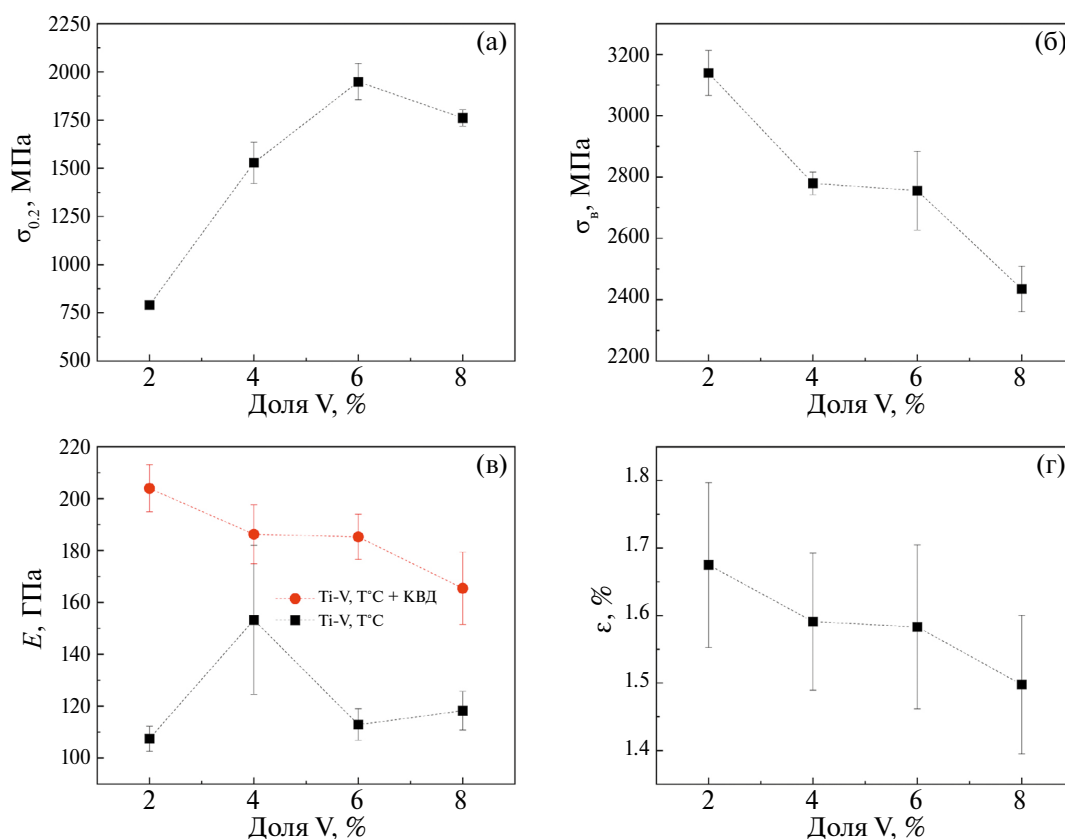


Рис. 14. Средние значения (а) условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ отожженных образцов, (б) предела прочности образцов σ_b после КВД, (в) модуля упругости на изгиб после отжига и после КВД и (г) максимальной деформации перед разрушением образцов после КВД в зависимости от доли второго компонента (V) в сплаве.

нято считать, что ω -Ti способствует охрупчиванию материала. Наши результаты показывают другую картину, делать однозначные выводы пока рано, необходимы дальнейшие исследования взаимосвязи между фазой ω -Ti и пластичностью материала.

ВЫВОДЫ

1. Повышение содержания ванадия в Ti–V-сплавах приводит в процессе КВД-обработки к снижению доли фазы ω -Ti и увеличению доли фазы β -Ti.
2. КВД-обработка образцов сплавов Ti–V привела к увеличению нанотвердости до 6.2 ± 2 ГПа и микротвердости до 440 ± 10 HV по сравнению с отожженным состоянием на 50 и 100% соответственно.
3. Сплавы, в которых в процессе КВД образуется больший объем фазы ω -Ti, а значит, и меньший объем фазы β -Ti, имеют более высокие значения модуля упругости.
4. Это означает, что сплавы с меньшей долей фазы ω -Ti после КВД-обработки имеют также и меньший предел прочности на изгиб.

5. Изученные сплавы Ti–V, подвергнутые КВД-обработке, имеют близкие значения деформации.

Работа частично выполнена в рамках госзадания НЦЧ ИФТТ РАН.

Мы выражаем глубокую признательность за поддержку ЦКП ИФТТ РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Давдян Г.С. Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 4.
2. Cao Y., Ni S., Liao X., Song M., Zhu Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng.: R: Reports. 2018. V. 133. P. 1–59.
3. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress Mater. Sci. 2000. V. 45. № 2. P. 103–189.
4. Langdon T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through

- grain refinement // *Acta Mater.* 2013. V. 61. № 19. P. 7035–7059.
5. Vinogradov A., Estrin Y. Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation. // *Progress in Mater. Sci.* 2018. V. 95. P. 172–242.
 6. Edalati K., Horita Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988 // *Mater. Sci. Engineering: A.* 2016. V. 652. P. 325–352.
 7. Rogachev S.O., Sundeev R.V., Nikulin S.A. Effect of severe plastic deformation by high-pressure torsion at different temperatures and subsequent annealing on structural and phase transformations in Zr-2.5% Nb alloy // *J. Alloys Compounds.* 2021. V. 865. P. 158874.
 8. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Mater. Sci.* 2008. V. 53. № 6. P. 893–979.
 9. 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.
 10. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Valiev R.Z., Afonikova N.S., Gornakova A.S., Hahn H. Diffusive and displacive phase transitions in Ti–Fe and Ti–Co alloys under high pressure torsion // *J. Alloys Compounds.* 2018. V. 735. P. 2281–2286.
 11. Cvijović-Alagić I., Rakin M., Laketić S., Zagorac D. Microstructural study of Ti45Nb alloy before and after HPT processing using experimental and ab initio data mining approach // *Mater. Characteriz.* 2020. V. 169. P. 110635.
 12. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Kopacz S., Szczerba M., Cios G., Lityńska-Dobrzyńska L., Chulist R. Phase transitions and mechanical behavior of Ti-3wt.% Nb alloy after high pressure torsion and low-temperature annealing // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2022. V. 857. P. 144096.
 13. Kilmametov A., Ivanisenko Y., Straumal B., Mazilkin A.A., Gornakova A.S., Kriegel M.J., Fabrichnaya O.B., Rafaja D. Hahn H. Transformations of α' -martensite in Ti–Fe alloys under high pressure torsion // *Scripta Mater.* 2017. V. 136. P. 46–49.
 14. Jiang B., Men D., Emura S., Tsuchiya K. Microstructural response and mechanical properties of α -precipitated Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy processed by high-pressure torsion // *J. Mater. Research Techn.* 2023. V. 23. P. 564–576.
 15. Kerber M., Waitz T., Matsuda M. Structural changes of TiPt high-temperature shape memory alloys induced by high pressure torsion // *J. Alloys Compounds.* 2023. V. 935. P. 168037.
 16. Sun K., Sun B., Yi X., Yaqian Y., Meng X., Gao Z., Cai W. The microstructure and martensitic transformation of Ti-13V-3Al light weight shape memory alloy deformed by high-pressure torsion // *J. Alloys Compounds.* 2022. V. 895. P. 162612.
 17. Roy S., Sharma A., Chaudhuri A., Huang Y., Langdon T.G., Suwas S. Microstructure evolution and mechanical response of a boron-modified Ti-6Al-4V alloy during high-pressure torsion processing // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2022. V. 86. P. 144124.
 18. Gornakova A.S., Straumal B.B., Mazilkin A.A., Afonikova N.S., Karpov M.I., Novikova E.A., Tyurin A.I. Phase composition, nanohardness and young's modulus in Ti–Fe alloys after heat treatment and high pressure torsion // *Metals.* 2021. V. 11. № 10. P. 1657.
 19. Shen J., Nagasaka T., Tokitani M., Muroga T., Kasada R., Sakurai S. Effects of titanium concentration on microstructure and mechanical properties of high-purity vanadium alloys // *Mater. Design.* 2022. V. 224. P. 111390.
 20. Deng G., Bhattacharjee T., Chong Y., Zheng R., Bai Y., Shibata A., Tsuji N. Influence of Fe addition in CP titanium on phase transformation, microstructure and mechanical properties during high pressure torsion // *J. Alloys Compounds.* 2020. V. 822. P. 153604.
 21. Sinha S., Sahu V.K., Beura V., Sonkusare R., Kalsar R., Das A.K., Basu J., Gurao N.P., Biswas K. Initial texture dependence of nanocrystalline omega phase formation during high pressure torsion of commercially pure titanium // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2021. V. 802. P. 140687.
 22. Barjaktarević D., Bajat J., Cvijović-Alagić I., Dimić I., Hohenwarter A., Đokić V., Rakin M. The corrosion resistance in artificial saliva of titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion // *Procedia Struct. Integrity.* 2018. V. 13. P. 1834–1839.
 23. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Gondek Ł., Wierzbicka-Miernik A., Lityńska-Dobrzyńska L., Cios G., Chulist R., Zięba P. Thermal stability and microhardness of metastable ω -phase in the Ti-3.3 at.% Co alloy subjected to high pressure torsion // *J. Alloys Compounds.* 2020. V. 834. P. 155132.
 24. Gunderov D., Prokoshkin S., Churakova A., Sheremet'yev V., Ramazanov I. Effect of HPT and accumulative HPT on structure formation and microhardness of the novel Ti18Zr15Nb alloy // *Mater. Letters.* 2021. V. 283. P. 128819.
 25. Wang Y.C., Langdon T.G. Effect of heat treatment on microstructure and microhardness evolution in a Ti-6Al-4V alloy processed by high-pressure torsion // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 4646–4652.
 26. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1968. С. 1–181.
 27. Цвиккер У. Титан и его сплавы. 1979.
 28. Murray J.L. The Ti–V (titanium-vanadium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1981. V. 2. № 1. P. 48–55.
 29. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С. Титановые сплавы. 2009.
 30. Hu B., Sridar S., Hao L., Xiong W. A new thermodynamic modeling of the Ti–V system including the metastable ω phase // *Intermetallics.* 2020. V. 122. P. 106791.
 31. Davdian G.S., Gornakova A.S., Straumal B.B., Korneva A., Afonikova N.S., Novikova E.A., Tyurin A.I. Effect of pre-annealing on the formation of the ω -phase in the Ti-2 wt% V alloy after high-pressure torsion // *J. Mater. Sci.* 2024. P. 1–16.
 32. Ho W.F., Ju C.P., Lin J.C. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys // *Biomaterials.* 1999. V. 20. № 22. P. 2115–2122.

33. Abdalla A.O., Amrin A., Muhammad S., Hanim M.A. Effect of heat treatment parameters on the microstructure and microhardness of Ti-6Al-4V alloy / In AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1865. № 1. AIP Publishing.
34. Deng G., Zhao X., Su L., Wei P., Zhang L., Zhan L., Chong Y., Zhu H., Tsuji N. Effect of high pressure torsion process on the microhardness, microstructure and tribological property of Ti6Al4V alloy // J. Mater. Sci. Techn. 2021. V. 94. P. 183–195.
35. 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.

EFFECT OF VANADIUM CONCENTRATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF Ti–V ALLOYS SUBJECTED TO HIGH-PRESSURE TORSION

**G. S. Davdian^{1,2,*}, A. S. Gornakova¹, B. B. Straumal^{1,2}, V. I. Orlov⁴, N. S. Afonikova¹,
A. I. Tyurin¹, A. V. Druzhinin³, A. Kilmametov¹, and S. Sommadossi⁵**

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS (ISSP RAS), Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

²*National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

³*Research Institute of Nanotechnology and Nanomaterials, Derzhavin Tambov State University, Tambov, 392000 Russia*

⁴*Laboratory of Technological and Materials Research, Villetanez, 93430 France*

⁵*Institute of Research in Engineering Sciences and Technology, National University of Comahue,
National Council for Scientific and Technological Research,
Buenos Aires 1400 (Q8300IBX), Neuquén — Patagonia, 1400 Argentina*

*e-mail: faberest@yandex.ru

The effect of preliminary annealing at 1000°C and subsequent high-pressure torsion (HPT) on the phase composition and mechanical properties of titanium alloys with 2, 4, 6, and 8 wt % V is studied. The increase in the V concentration in the initial alloy leads to an increase in the volume fraction of the β -Ti phase and a decrease in the volume fraction of the ω -Ti phase after HPT. The nanohardness H and Young's modulus E were measured by nanoindentation. After HPT, the values of H and E are higher than those observed after preliminary annealing by 44 and 20%, respectively. The nanohardness and Young's modulus of the studied alloy subjected to HPT are independent of the fraction of second constituent and are $H = 6.2 \pm 0.2$ GPa and $E = 138 \pm 3$ GPa, respectively. However, the hardness of the alloys subjected to HPT, which was measured by microindentation, also is independent of the fraction of the second constituent. At the same time, the ultimate strength and Young's modulus measured by three-point bending technique have significant differences and, as the V concentration increases, decrease from 3.1 to 2.4 GPa and from 204 to 165 GPa, respectively. The decrease correlates with changing the volume fractions of the ω -Ti and β -Ti phases. The correlation between the vanadium content, phase composition, and ultimate strength of alloys subjected to HPT is found experimentally.

Keywords: high-pressure torsion, titanium–vanadium, phase transformations, Young's modulus, hardness, three-point bending, ultimate strength

УДК 669.1:536.6

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ

© 2024 г. Н. В. Урцев^{a, b, c, *}, С. И. Платов^c, А. В. Шмаков^a, М. А. Рыжков^b, М. Л. Лобанов^{b, d}

^aООО Исследовательско-технологический центр Аусферр, ул. Ломоносова, 11/1, Магнитогорск, 455000 Россия

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

^cФГБОУ ВО Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, пр-т Ленина, 38, Магнитогорск, 455000 Россия

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

*e-mail: n.urtsev@ausferr.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 26.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Контролируемая термомеханическая обработка (КТМО) низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей используется для достижения требуемого уровня механических свойств трубного проката и, соответственно, для обеспечения стабильности и надежности эксплуатации магистральных трубопроводов. КТМО включает горячую деформацию аустенита и последующее ускоренное охлаждение, во время которого реализуется $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Оснащение современных толстолистовых станов позволяет разрабатывать и внедрять в металлургическое производство информационные системы управления структурой и, соответственно, свойствами стали. Уровень надежности и точности работы таких систем возможно повысить, используя корректные теплофизические параметры сталей. В настоящей работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрического анализа и расчетами с использованием программного обеспечения Thermo-Calc определены критические температуры, температурные зависимости теплоемкостей основных фаз и значения тепловых эффектов фазовых превращений в образцах высокопрочной низколегированной трубной стали 05Г2МБ (в мас. % ~ 0.05 C; ≤ 2.0 Mn; ~ 0.2 Mo; ~ 0.05 Nb). Показано, что значение теплового эффекта магнитного превращения значительно превышает значение теплового эффекта полиморфного фазового превращения.

Ключевые слова: контролируемая термомеханическая обработка, высокопрочная низколегированная трубная сталь, фазовые превращения, теплоемкость, тепловой эффект, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрический анализ

DOI: 10.31857/S0015323024110146, EDN: ILSFVK

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение бесперебойной работы магистральных трубопроводов, предназначенных для транспортировки нефти и газа, зачастую эксплуатируемых в сложных климатических условиях, является критически важной задачей для поддержания безопасности и стабильности функционирования энергетической инфраструктуры Российской Федерации [1–3]. Кроме того, повышение эффективности работы трубопроводов за счет увеличения их рабочего давления является важной экономической задачей. Перспективным способом решения данных задач является использование стального проката с высоким уровнем прочностных, пластических и вязких характеристик для производства труб магистральных

трубопроводов [2, 4]. Очевидным преимуществом использования высокопрочных стальных листов является снижение металлоемкости за счет уменьшения толщины стенки трубы [4–6].

Необходимый уровень механических свойств стальных листов, применяемых при производстве магистральных трубопроводов, достигается за счет использования современных высокопрочных сталей, а также в результате применения контролируемой горячей прокатки (ГП) с последующим управляемым ускоренным охлаждением (УО) — КТМО (контролируемая термомеханическая обработка) [4, 7–9]. При этом ГП включает в себя 2 стадии (черновую и чистовую) и осуществляется в однофазной (γ) или двухфазной областях ($\gamma + \alpha$); во время УО реализуется

$\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Производимая с использованием КТМО трубная продукция характеризуется уникальным сочетанием прочности, вязкости, хладостойкости и свариваемости [10].

Современные толстолистовые станы ГП позволяют успешно реализовывать КТМО при производстве высокопрочного трубного проката [1, 11, 12]. Особое значение имеет аппаратное и информационное оснащение таких станов, позволяющее фиксировать и сохранять в соответствующих базах данных множество рядов измеряемых технологических параметров. Подобные данные используются для совершенствования технологий производства, построения физических и математических моделей, разработки цифровых двойников производственных агрегатов и процессов [11, 13]. Внедряемые в условиях металлургического производства ИТ-решения позволяют осуществлять управление структурой стали, во многом определяющей уровень ее механических свойств [12, 14–16]. Корректность работы таких решений зависит от состава и точности используемых исходных данных, включающих в себя теплофизические параметры сталей [17].

Настоящая работа посвящена определению температурных зависимостей теплостойкости основных фаз, критических температур, а также величин тепловых эффектов магнитных и фазовых превращений в высокопрочной трубной стали 05Г2МБ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования была использована высокопрочная низколегированная сталь промышленной выплавки (~ 0.05 мас. % С; ≤ 2.0 мас. % Мп; ~ 0.2 мас. % Мо; ~ 0.05 мас. % Nb), предназначенная для производства труб большого диаметра классов прочности К60, К65 (Х70, Х80). Исходные образцы данной стали представляли собой полную толщину промышленных листов ~ 25.8 мм, прошедших КТМО на толстолистовом стане ГП по двум опытным режимам, существенно отличавшимся температурами окончания ГП, интенсивностью УО и, соответственно, механическими свойствами

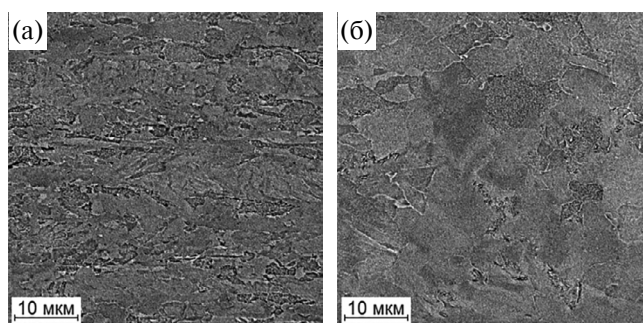


Рис. 1. Микроструктура образцов стали 05Г2МБ в обратно-рассеянных электронах (сканирующая электронная микроскопия) после КТМО: а — по режиму I, б — по режиму II.

(табл. 1). Кроме того, в рамках исследования использовали сплав Fe–3%Si–0.5%Cu (0.003 мас. % С; 3.1 мас. % Si; 0.54 мас. % Cu; 0.21 мас. % Мп) в виде полосы толщиной 0.7 мм как эталонный материал, претерпевающий только одно превращение (магнитное) при нагреве при температуре $\sim 740^\circ\text{C}$ [18]. В качестве второго эталонного материала, характеризующегося двумя практически обособленными превращениями: магнитным ($\alpha \rightarrow \beta$) при температуре $\sim 768^\circ\text{C}$ [19, 20] и полиморфным ($\beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \gamma(\text{ГЦК})$) при температуре $\sim 910^\circ\text{C}$ [19, 20], было использовано армо-железо (0.009 мас. % С; 0.18 мас. % Мп; 0.13 мас. % Si; 0.10 мас. % Cu; 0.019 мас. % S; 0.01 мас. % Р) в виде бруска $25 \times 10 \times 10$ мм.

Проведенный в работе [21] анализ микроструктуры исследуемой стали 05Г2МБ (рис. 1) показал, что размеры бейнитных кристаллитов обоих образцов варьировались от 1 до 30 мкм. При этом микроструктура листа, произведенного по режиму I, характеризовалась меньшей равновесностью и более высокой дисперсностью — средний размер кристаллитов составлял ~ 2 мкм и ~ 4 мкм для режимов I и II соответственно [21]. Очевидно, что понижение температуры окончания ГП в совокупности с повышением интенсивности УО привело к существенному диспергированию структуры стали. В свою очередь, различия в микроструктуре листов определяют более высокий уровень прочностных характеристик образца I (табл. 1).

Таблица 1. Технологические параметры опытных режимов КТМО и механические свойства ($T_{\text{гп}}$ — температура конца прокатки, $v_{\text{тр}}$ — скорость транспортировки проката в линии УО, $v_{\text{охл}}$ — скорость охлаждения проката в линии УО, $\sigma_{\text{т}}$ — предел текучести, $\sigma_{\text{в}}$ — временное сопротивление, KCU — ударная вязкость) образцов стали 05Г2МБ [21]

Режим КТМО	$T_{\text{гп}}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{тр}}, \text{м/с}$	$v_{\text{охл}}, ^\circ\text{C/с}$	$\sigma_{\text{т}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$KCU^{-60}, \text{Дж/см}^2$	$KCU^{-40}, \text{Дж/см}^2$
I	780	1.0	20–30	550	660	340	340
II	920	1.9	25–45	480	560	260	290

Определение теплоемкости осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter. Оборудование и условия эксперимента соответствовали рекомендациям стандарта ASTM E1269-11 [22]: предварительная выдержка составляла 5 мин; скорости нагрева и охлаждения — 20 °/мин; выдержка при максимальной температуре нагрева (1200...1250 °C) — 5 мин; термические циклы реализовывались в потоке аргона — 20 мл/мин. Частота опроса при нагреве и охлаждении составляла ~ 5 точек/° или 100 точек/мин.

Для построения графической зависимости теплоемкости исследуемых материалов от температуры последовательно реализовывали идентичные термические циклы с записью сигнала ДСК (дифференциальный термический анализ (ДТА), мкВ) пустой системы, сапфира (эталона) и исследуемого образца. Сапфир представлял собой диск диаметром ~ 5.2 мм, высотой ~ 1.0 мм. При проведении экспериментов использовали платиновые тигли с крышками и с защитными вставками из оксида алюминия. Взвешивание сапфира и исследуемого образца осуществляли с помощью встроенных весов прибора Netzsch STA 449C Jupiter с точностью ± 0.001 мг.

Принципиальное отличие метода соотношений для расчета теплоемкости от метода, рекомендованного стандартом ASTM E1269-11 [22], состоит в отсутствии учета возможного дрейфа базовой линии (температурной зависимости сигнала ДСК пустой системы) при конечной температуре нагрева по сравнению с ее положением в начале записи. При этом методика стандарта ASTM E1269-11 [22] предусматривает расчет теплоемкости только при нагреве.

Результатом измерений являлись температурные зависимости сигнала ДСК, зарегистрированные при нагреве и охлаждении пустой системы, сапфира и исследуемого образца. При этом после первичного охлаждения проводили повторный нагрев с целью проведения измерений на образцах с более равновесной структурой для получения более четких кривых теплоемкостей. Расчет температурных зависимостей теплоемкости исследуемой стали производили средствами программного обеспечения (ПО) Proteus Analysis.

Кроме того, проводили дилатометрический анализ (ДА) в вакууме на закалочном дилатометре Linseis L78 R. I. T. A. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 20 °/мин до температуры 1000°C. Выдержка при температуре нагрева составляла 5 мин, заданная скорость охлаждения — 20 °/мин. Использовали кварцевые держатели, температуру регистрировали термопарой К-типа (электроды — хромель и алюмель). Частота опроса при нагреве составляла ~ 5 точек/°.

В соответствии с рекомендациями стандарта ASTM A1033-18 [23], критические температуры при нагреве и охлаждении определяли графически по калориметрическим и дилатометрическим кривым как место отрыва касательной (ОК), проведенной к прямолинейному участку, на котором превращение еще не реализуется, и осуществляется обычное расширение (сжатие) образца, или превращение уже завершено, и наблюдается только расширение (сжатие) образовавшейся фазы или смеси фаз. Считается [24], что такой способ позволяет достаточно точно установить моменты самого начала превращений и моменты, отвечающие их полному прекращению или приостановке. Также в зависимости от вида полученных кривых и графических возможностей ПО критические температуры определяли по максимумам тепловых эффектов (max) и методом пересечения касательных (ПК).

Обработку полученных данных осуществляли с использованием ПО Linseis Data Evaluation, поставляемого в комплекте с дилатометром Linseis L78 R. I. T. A. В случае необходимости осуществляли экспорт данных в ПО MS Excel. Расчет температурной зависимости количества аустенита, образующегося в результате α - γ -превращения в армко-железе и исследуемой стали, выполняли по дилатометрическим данным по правилу рычага [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках исследования с использованием ПО Thermo-Calk-3.01 были рассчитаны значения температур A_3 и A_1 для химического состава исследуемой стали, составившие 830°C и 660°C соответственно. Кроме того, значения критических температур были определены экспериментально с использованием ДСК и ДА (табл. 2). Следует отметить близость значений одних и тех же критических температур (A_2 , A_{C1} , A_{C3} , A_{R1} , A_{R3}), измеренных в одинаковых условиях для двух режимов КТМО, и значительные расхождения в значениях критических температур, измеренных разными способами. Данные расхождения, по-видимому, связаны с разным инерционным поведением тепловых систем, используемых при измерениях различными способами. При этом лучшее согласие с расчетными значениями демонстрируют измерения, произведенные с использованием ДА при нагреве образцов, т. е. в системе с условиями, максимально приближенными к равновесным.

Для уточнения методики разделения пиков тепловых эффектов были получены кривые теплоемкости при нагреве эталонных материалов

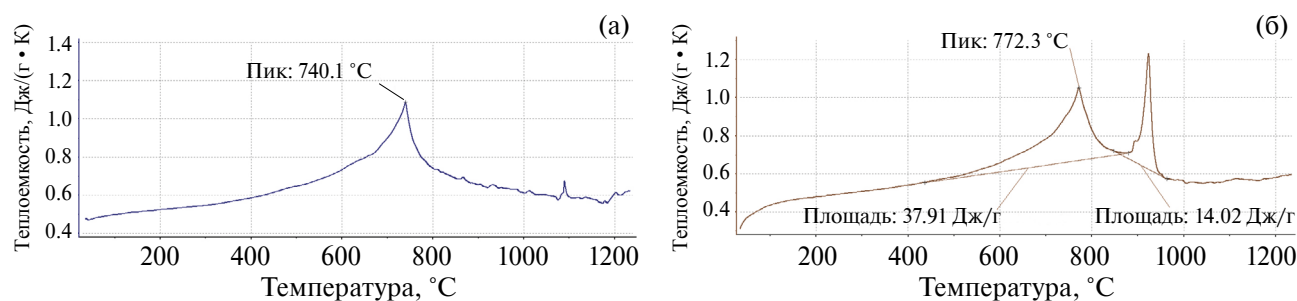


Рис. 2. Кривые теплоемкости при нагреве: а — сплава Fe–3%Si–0.5%Cu; б — армко-железа.

Таблица 2. Расчетные и экспериментально определенные значения критических температур для исследуемой стали (Н — при нагреве, О — при охлаждении), °С

Режим КТМО	ДСК, Н		ДСК, О		ДА, Н			ДА, О		Расчет	
	max	max	ОК	ОК	ОК	ПК	ОК	ОК	ОК		
	A_2	A_{C3}	A_{R3}	A_{R1}	A_{C1}	A_{C3}	A_{C3}	A_{R3}	A_{R1}	A_1	A_3
I	748	841	781	553	723	818	849	668	495	660	830
II	749	842	783	565	727	835	854	665	484		

Таблица 3. Коэффициенты уравнений теплоемкости фаз в сплаве Fe–3%Si–0.5%Cu, армко-железе и образцах исследуемой стали, прошедших КТМО

Материал	Коэффициенты уравнений теплоемкости, Дж/(г·К) $C_p = a \cdot t + b$, где t — температура, °С					
	α -фаза		β -фаза		γ -фаза	
	a	b	a	b	a	b
Fe–3%Si–%0.5Cu	0.000245	0.47254	0.000021	0.5642	—	—
Армко-железо	0.000327	0.40876	—	—	0.0003274	0.238860
КТМО I	0.000337	0.46675	—	—	0.0000380	0.568208
КТМО II	0.000409	0.48038	—	—	0.0000333	0.515147
КТМО среднее	0.00041	0.48038	—	—	0.0000357	0.541676

(рис. 2). Для сплава Fe–3%Si–0.5%Cu пик, соответствующий магнитному превращению, был зарегистрирован при температуре ~ 740 °С. Для армко-железа было зарегистрировано два пика при температурах ~ 772 °С (магнитное превращение) и ~ 917 °С ($\beta \rightarrow \gamma$ -превращение). Полученные значения находятся в хорошем согласии с литературными данными [18–20].

Кривые теплоемкости, полученные при первичном и повторном нагревах образцов I и II, приведены на рис. 3. На кривой теплоемкости при первичном нагреве образца I регистрируются два эндотермических эффекта в температурном интервале 600...900°С, соответствующих магнитному и $\beta \rightarrow \gamma$ -превращениям, а также два экзотермических эффекта в интервалах 300...500 °С и 500...600°С (рис. 3а). Первый экзотермический эффект может быть объяснен отпуском мартенсита и, соответственно, выделением дисперсных карбидных фаз; второй — началом полигонизации в бейнитных и ферритных областях, ха-

рактеризующихся повышенной энергией, запасенной в дефектах кристаллического строения. Кроме того, следует отметить, что пик теплового эффекта, связанного с магнитным превращением, является сдвоенным, что свидетельствует о наличии еще одного теплового эффекта при нагреве. На кривой теплоемкости при первичном нагреве образца II отсутствуют экзотермические эффекты и регистрируются два эндотермических эффекта с четкими пиками магнитного и $\beta \rightarrow \gamma$ -превращений (рис. 3б), что соответствует его более стабильной (равновесной) структуре по сравнению с образцом I (рис. 1).

При повторном нагреве экзотермические пики на кривых теплоемкости обоих образцов становятся более обособленными (рис. 3в, г) по сравнению с первичным нагревом, эндотермические эффекты не регистрируются.

Для определения уравнений теплоемкости α - и γ -фаз в сплаве Fe–3%Si–0.5%Cu, армко-железе и стали 05Г2МБ на соответствующих кривых

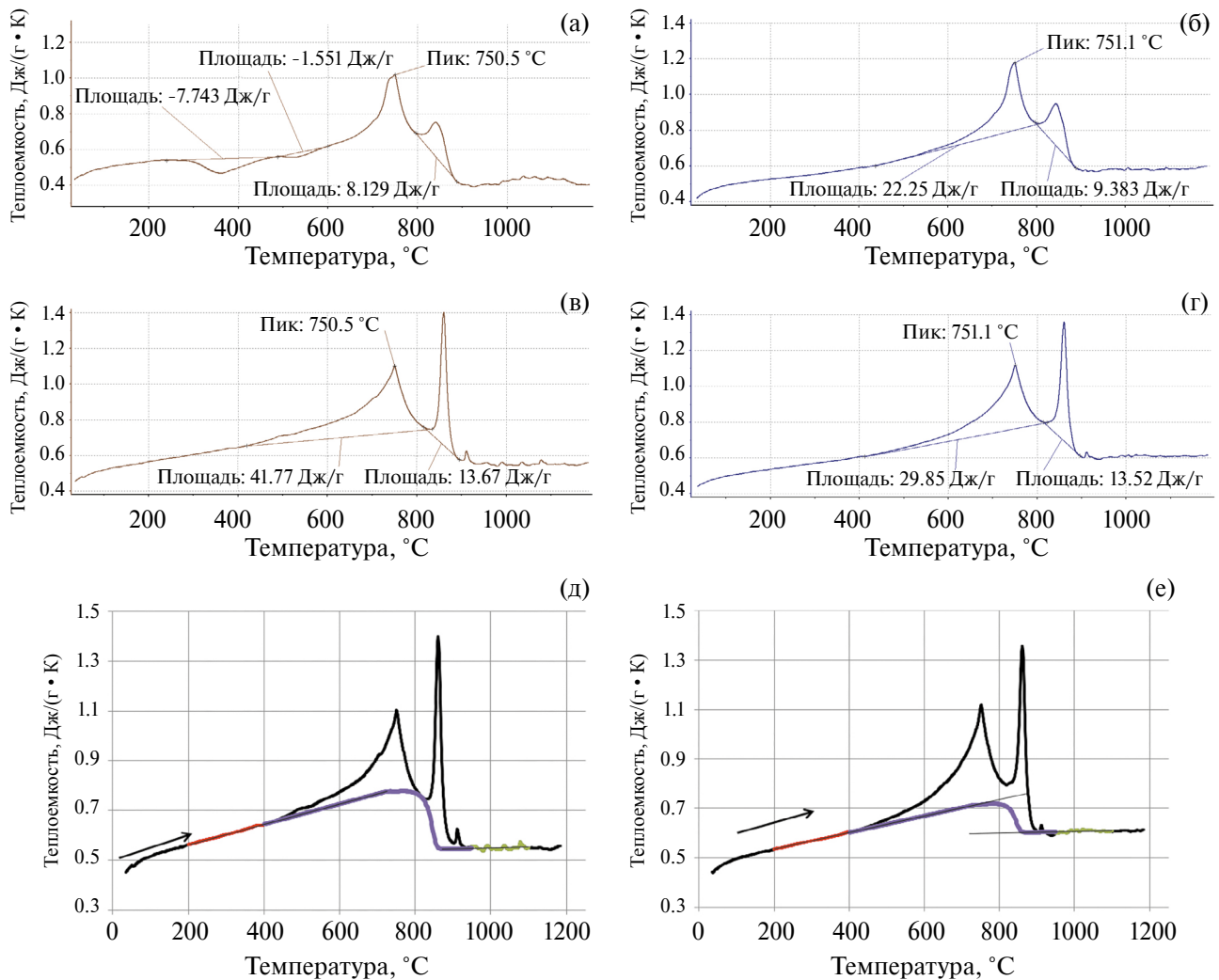


Рис. 3. Кривые теплоемкости при первичном (а, б) и повторном (в, г) нагревах; участки для определения уравнений теплоемкости фаз и проведение базовой линии для расчета тепловых эффектов при повторном нагреве (д, е); а, в, д — образец I; б, г, е — образец II.

теплоемкости при повторном нагреве были выбраны прямолинейные участки.

Для образцов I и II данные участки соответствовали температурным диапазонам: 200...400 °C для α -фазы, 950...1100 °C для γ -фазы (рис. 3д, е). Эти участки были описаны регрессионными линейными уравнениями (табл. 3) зависимости теплоемкостей (C_p^α и C_p^γ , Дж/(г·К)) от температуры (t , °C):

$$C_p^\alpha = 0.00041 \cdot t + 0.48038; \quad (1)$$

$$C_p^\gamma = 0.0000357 \cdot t + 0.541676. \quad (2)$$

Полученные уравнения были использованы при проведении базовых линий в температурных интервалах магнитного ($\alpha \rightarrow \beta$)- и фазового $\beta \rightarrow \gamma$ -превращений (рис. 3д, е) для определения тепловых эффектов, рассчитанные значения которых приведены в табл. 4. С учетом постро-

енной базовой линии значения суммарных тепловых эффектов превращений при повторном нагреве стали, прошедшей КТМО, составили ~ 48.9 Дж/г и ~ 60.1 Дж/г для образцов I и II соответственно. Некоторые различия между образцами I и II при сравнении значений тепловых эффектов магнитных и $\beta \rightarrow \gamma$ -превращений могут быть объяснены неточностью проведения базовых линий при их определении.

При анализе результатов экспериментов обращает на себя внимание рассчитанная величина теплового эффекта магнитного превращения в сплаве Fe–3%Si–0.5%Cu, которая ак минимум в 1.5 раза превышает значения данного параметра для армко-железа и стали 05Г2МБ. Кроме того, особый интерес вызывает то, что рассчитанные значения тепловых эффектов магнитного превращения оказались больше значений тепловых эффектов $\beta \rightarrow \gamma$ -превращения в ~ 3.5 раза

Таблица 4. Значения тепловых эффектов превращений в сплаве Fe–3%Si–0.5%Cu, армко-железе и образцах исследуемой стали, прошедших КТМО

Материал	Низкотемпературные эффекты, Дж/г	Тепловой эффект магнитного превращения, Дж/г (T, °C)	Тепловой эффект $\beta \rightarrow \gamma$ -превращения, Дж/г (T, °C)
Fe–3%Si–%0.5Cu	—	74.4 (740)	—
Армко-железо	—	47.6 (772)	13.6 (840–940)
КТМО I	–7.77; –1.5	29.6 (751)	19.3 (725–870)
КТМО II	—	45.5 (751)	14.6 (720–870)

для армко-железа и в среднем в > 2 раза для стали 05Г2МБ.

ВЫВОДЫ

Рассчитаны и экспериментально определены значения критических температур высокопрочной низколегированной трубной стали 05Г2МБ. Расчетные значения температур A_1 и A_3 составили 660 °C и 830 °C соответственно. Лучшее согласие с расчетными значениями продемонстрировано измерениями, произведенными с использованием дилатометрического анализа при нагреве образцов.

В виде регрессионных линейных уравнений определены зависимости теплоемкостей $\alpha(\beta)$ - и γ -фаз от температуры для высокопрочной низколегированной трубной стали 05Г2МБ.

Коэффициенты линейных уравнений для $\alpha(\beta)$ - и γ -фаз усреднены по двум наборам значений при разных режимах обработки для температурных интервалов 200...400 °C и 950...1050 °C соответственно.

Средние значения тепловых эффектов фазовых превращений при нагреве стали 05Г2МБ составили: 37.6 Дж/г для магнитного превращения и 17.0 Дж/г для $\beta \rightarrow \gamma$ -превращения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00615, <https://rscf.ru/project/23-29-00615/>.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lobanov M.L., Zorina M.A., Karabanalov M.S., Urtsev N.V., Redikultsev A.A. Phase Transformation Crystallography in Pipeline HSLA Steel after TMCP // Metals. 2023. V. 13. № 6. P. 1121.
2. Pumpyanskii D.A., Pyshmintsev I.Y., Lobanov M.L., Urtsev N.V., Denisov S.V., Urtsev V.N. Effect of Finish Rolling Temperature on the Texture and Fracture Resistance of Low-Carbon High-Strength Pipe Steels

during Thermomechanical Treatment // Metal Sci. Heat Treatment. 2023. V. 65. № 5–6. P. 330–337.

3. Petersen Cl., Corbett K., Fairchild D. Improving long-distance gas transmission economics. X120 development over-view / Proceedings of 4th International Pipeline Conference. Ostend. 2004. P. 3–29.
4. Столхейм Д. Дж. Современные схемы легирования и практика производства высокопрочных сталей для магистральных нефтегазопроводов. Часть I // Металлург. 2013. № 11. С. 53–66.
5. Paravicini B.E., Anelli E., Paggi A., Cuonzo S.D. Development of heavy-wall seamless pipes with improved toughness and hardness control / 6-th International pipeline technology conference. Ostend, Belgium, 2013. P. 3–13.
6. Хулка К., Хайстеркамн Ф. Тенденции азработки сталей для труб большого диаметра // Сталь. 1997. № 10. С. 62–67.
7. Morozov Yu.D., Nastich S.Yu., Matrosov M.Yu., Chevskaya O.N. Obtaining high-quality properties of rolled material for large-diameter pipes based on formation of ferrite-bainite microstructure // Metallurgist. 2008. V. 52. № 1–2. P. 21–28.
8. Matrosov M.Yu., Kichkina A.A., Efimov A.A., Efron L.I., Bagmet O.A. Simulating structure-forming processes in tube steels during controlled rolling with accelerated cooling // Metallurgist. 2007. V. 51. № 7–8. P. 367–376.
9. Nastich S.Y., Morozov Y.D., Matrosov M.Y., Denisov S.V., Galkin V.V., Stekanov P.A. Assimilation of production in an MMK 5000 mill of thick rolled sheet from low-alloy steels with improved strength and cold resistance properties // Metallurgist. 2012. V. 55. № 11–12. P. 810–818.
10. Пышминцев И.Ю., Смирнов М.А. Структура и свойства сталей для магистральных трубопроводов. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2019. 242 с.
11. Platov S.I., Gorbatyuk S.M., Lobanov M.L., Maslennikov K.B., Urtsev N.V., Dema R.R., Zvyagina E.Y. Mathematical Model of the Accelerated Cooling of Metal in Thick-Plate Hot Rolling // Metallurgist. 2022. V. 66. № 3–4. P. 462–468.
12. Lobanov M.L., Khotinov V.A., Danilov S.V., Stepanov S.I., Urtsev V.N., Urtsev N.V., Platov S.I. Tensile

- Deformation and Fracture Behavior of API-5L X70 Line Pipe Steel // *Materials*. 2022. V. 15. № 2. P. 501.
13. Gorbachev I.I., Korzunova E.I., Popov V.V., Khabibulin D.M., Urtsev N.V. Simulation of Austenite Grain Growth in Low-Alloyed Steels upon Austenitization // *Phys. Met. Metal.* 2023. V. 124. № 3. P. 290–295.
 14. Морозов Ю.Д., Матросов М.Ю., Арабей А.Б., Насиш С.Ю. Высокопрочные трубные стали нового поколения с феррито — бейнитной структурой // *Металлург*. 2008. № 8. С. 39–42.
 15. Пышминцев И.Ю., Столяров В.И., Гервасьев А.М., Харитоновский В.В., Великоднев В.Я. Особенности структуры и свойств опытных партий труб категории прочности K65 (X80), изготовленных для комплексных испытаний // *Наука и техника в газовой промышленности*. 2009. № 1. С. 56–61.
 16. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Абдуллина Д.Н., Петухов Е.А., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В., Кленов А.И., Пилищikov А.А. Структура и механические свойства аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 5. С. 527–534.
 17. Агажанов А.Ш., Самошкин Д.А., Станкус С.В. Теплопроводность и температуропроводность железа в интервале температур 300–1700 К // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 12. С. 1149–1158.
 18. Massalski T.B., Joanne L.M., Bennett L.H., Baker H. Binary alloy phase diagrams. Ohio: ASM, 1986. 2224 p.
 19. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С. Физические свойства металлов и сплавов. М.: МАШГИЗ, 1953. 352 с.
 20. Геллер Ю.А., Рахматдт А.Г. Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1989. 456 с.
 21. Лобанов М.Л., Платов С.И., Зорина М.А., Урцев Н.В., Масленников К.Б. Влияние режимов контролируемой термомеханической обработки на структурно-текстурные состояния низкоуглеродистой низколегированной стали // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2023. № 8(818). С. 27–35.
 22. ASTM E1269–11 (2018). Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. ASTM International, 2018. 6 p.
 23. ASTM A1033–18. Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations. ASTM International, 2018. 14 p.
 24. Романов П.В., Радченко В.П. Превращение аустенита при непрерывном охлаждении стали: Атлас термокинетических диаграмм. Ч. 1. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1960. 51 с.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF HIGH-STRENGTH LOW-ALLOYED PIPE STEEL

N. V. Urtsev^{1, 2, 3, *}, S. I. Platonov³, A. V. Shmakov¹, M. A. Ryzhkov², and M. L. Lobanov^{2, 4}

¹Research and Technology Center “Ausferr”, Magnitogorsk, 455000 Russia

²Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

³Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, 455000 Russia

⁴Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: n.urtsev@ausferr.ru

Thermo-mechanical controlled processing (TMCP) of low-carbon low-alloy pipe steels is used to attain the required level of mechanical properties in rolled plates designed for pipe production, thereby ensuring the operational stability and reliability of trunk pipelines. The TMCP involves the hot deformation of austenite followed by accelerated cooling, during which the $\gamma \rightarrow \alpha$ -transformation occurs. The technological capabilities of contemporary plate mills permit developing and implementing information systems for the control of steel structure and, consequently, its properties. The reliability and accuracy of such systems can be enhanced by using the correct thermophysical parameters of steels. In the present work the critical temperatures, temperature dependences of heat capacities of main phases, and thermal effects of phase transformations in specimens of 05G2MB (wt % ~ 0.05 C; ≤ 2.0 Mn; ~ 0.2 Mo; ~ 0.05 Nb) high-strength low-alloyed pipe steel have been determined employing differential scanning calorimetry method, dilatometric analysis, and calculations using Thermo-Calc software. It has been demonstrated that the thermal effect of magnetic transformation exhibits a markedly greater value than that of polymorphic phase transformation.

Keywords: thermo-mechanical controlled processing, high-strength low-alloyed pipe steel, phase transformations, heat capacity, thermal effect, differential scanning calorimetry, dilatometry analysis

МНОГОМАСШТАБНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛЗУЧЕСТИ В СТАЛЯХ С УЧЕТОМ МИКРОСТРУКТУРЫ

© 2024 г. К. Ю. Хромов^{а,*}, В. А. Рябов^а, А. В. Козлов^б, В. Л. Панченко^б

^аНИИЦ “Курчатовский институт”, пл. акад. Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

^бАО Институт реакторных материалов, г. Заречный, Свердловская область, 624250 Россия

*e-mail: khromov_ky@nrcki.ru

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Разработана многомасштабная модель для описания влияния микроструктуры и содержания легирующих элементов на скорость радиационной ползучести в сталях ЭП823 и ЭК164. Предложена схема моделирования движения дислокаций и взаимодействия дислокаций с точечными дефектами в рамках метода молекулярной динамики, в реальных сплавах, содержащих петли, поры и precipitates с характерными размерами и составом, определенными в эксперименте. При этом в качестве матрицы использовать неупорядоченные твердые растворы с содержанием Fe, Cr и Ni, соответствующим спецификациям сталей ЭП 823 и ЭК 164. Методом дискретной динамики дислокаций рассчитана эволюция локальной плотности дислокаций в зерне с учетом переползания и скольжения дислокаций. Показано, как происходит изменение локальной плотности дислокаций с образованием микроструктуры. Рассчитано распределение локальных напряжений в решетке с учетом микроструктуры. Рассчитаны значения скорости ползучести в сплавах FeCr и FeCrNi с учетом наличия микроструктуры. Полученные в результате моделирования скорости ползучести отличаются от экспериментальных значений на 20–50%. Выявлены факторы, ограничивающие точность модели, и предложен алгоритм моделирования для повышения точности предсказания скорости ползучести.

Ключевые слова: ползучесть, многомасштабное моделирование, радиационные повреждения

DOI: 10.31857/S0015323024110154, **EDN:** ILJXTI

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы — разработка физической модели для расчетов скорости радиационной ползучести в сталях. Рассматривается движение дислокаций в неоднородном профиле локальных деформаций и напряжений и взаимодействие дислокаций с образовавшимися под действием облучения точечными дефектами и элементами микроструктуры. Меняющаяся со временем микроструктура и напряжения, создаваемые системой протяженных радиационных дефектов, могут существенно менять приложенное извне напряжение и вместе с этим динамику перемещения дислокаций. Поэтому учет взаимодействия дислокаций с кластерами дефектов и дислокаций необходимо проводить в рамках одного последовательного атомистического подхода.

Обычные феноменологические оценки механизма ползучести в литературе практически не учитывают сами механизмы преодоления ба-

рьеров скольжения, создаваемые различными препятствиями, за счет потока точечных дефектов. Предполагается, что скорость переползания дислокаций однозначно связана с эффективностью стока на них и никак не зависит от типа препятствия. Между тем в процессе перестройки микроструктуры, связанной с зарождением и ростом пор и петель и изменением локальных упругих полей, вклад препятствий каждого типа в процессе переползания меняется. А если учесть, что радиационная ползучесть в сталях может зависеть и от других факторов (движение зерен, реакции в частичных дислокациях и т.п.), становится ясно, что улучшение предсказательной силы расчетов ползучести невозможно без понимания физики взаимодействия дислокаций с препятствиями различного типа.

Расчет микроструктуры и ее влияние на деформацию начинается с расчетов концентрации дефектов различного типа, образовавшихся под облучением. Далее учитывается их диффузия, образование кластеров, массивов дисло-

каций и дислокационных петель. В границен-трированных кубических металлах (ГЦК) это в основном тетраэдры дефектов упаковки (ТДУ) (stacking fault tetrahedra (SFT)), поры и петли. А в объемно-центрированных кубических металлах (ОЦК) — это также петли и нанопоры. В процессе облучения эти дефекты создают локальные одноосные, гидростатические и сдвиговые напряжения γ^p , препятствуя движению дислокаций, приводя к коллективному механическому отклику материала, в частности, упрочнению при облучении. Изменения микроструктуры влияют на следующий по масштабу уровень локализации деформации и напряжений, обычно выявляемый расчетами в рамках метода конечных элементов (МКЭ).

Многомасштабная процедура определения скорости ползучести начинается с молекулярно-динамического (МД) моделирования предельных напряжений преодоления дислокацией кластеров и протяженных дефектов. Эти и другие параметры взаимодействия отдельной дислокации с дефектами различного типа использовали далее для определения скорости скольжения дислокации. Затем решали уравнение кинетики системы взаимодействующих дислокаций в профиле дефектов каждого типа с заданной концентрацией с помощью программы дискретной динамики дислокаций (ДДД, Discrete Dislocation Dynamics, DDD). Решение данного уравнения определяло скорость ползучести по механизму скольжения, вызванного переползанием (Climb-Induced Glide (CIG)).

Методы моделирования движения дислокаций и их взаимодействия с собственными точечными дефектами (СТД) хорошо известны, однако их практическая реализация относится в основном к чистым металлам. Обычная трудность расчетов такого типа связана с необходимостью использования гибридных многокомпонентных потенциалов в применении к термодинамическим ансамблям различных типов. В предложенной нами схеме расчета впервые использована единая атомистическая платформа LAMMPS [1] для моделирования движения дислокаций в концентрированных растворах. Критическая важность такой схемы следует из видимого в расчетах принципиального отличия результатов моделирования в сталях и чистых металлах. Обычная и общепринятая модель скольжения дислокации в чистых металлах — рождение и распространение термически активированных кинков и джогов. Между тем в многокомпонентных концентрированных сплавах обычно прямая упругая нить ядра дислокаций существенно искажается в результате не-

регулярного расположения атомов компонент раствора. В результате в процессе движения дислокации становится трудно выделить элементарный шаг перемещения ядра дислокации (ЯД) как относящийся к кинку или джогу. Это меняет силовые характеристики взаимодействия дислокаций по сравнению с чистыми металлами, что отражается на микроструктуре.

Результаты предыдущих исследований, описанные, например, в [2–4], не привели к прояснению в полной мере затронутых в настоящей работе вопросов.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Алгоритм построения дислокаций в кристаллах с ОЦК- и ГЦК-структурой был подробно описан в работе [5]. Сначала проводили минимизацию полной энергии системы, состоящей из атомов одного сорта, поскольку достижение локального минимума, соответствующего наличию квадруполя дислокаций, происходит, как правило, быстрее, чем для сплава. Визуализацию дефектов и анализ дислокационных реакций проводили каждые 100 МД временных шагов. При этом расположение атомов ядра дислокации и включений определяли из анализа параметров отклонения центра симметрии (c_sym), как описано в [5]. Атомы с координацией укладки, отличной от основной структуры, также визуализировали параметром c_sym , доступным в LAMMPS.

Для моделирования взаимодействия краевой дислокации с небольшими кластерами точечных дефектов использовали точные потенциалы взаимодействия атомов легирующих элементов, имеющиеся в базе “Interatomic Potentials Repository” [6]. Для сплава FeCr применяли потенциал, описанный в [7], а для FeCrNi — в [8]. Многочисленные расчеты такого типа, известные из литературы, как правило, относятся либо к чистым металлам, либо к грубым аппроксимациям, использующим методы континуальной механики. LAMMPS обеспечивает последовательную процедуру релаксации МД ячейки с дислокациями, которая возможна только с применением квадруполя дислокаций, где можно наложить периодические граничные условия.

Объем моделирования для ОЦК решетки в сплаве FeCr составлял $0.7 \times 22.7 \times 24.7$ нм и содержал около 33 000 атомов, а для ГЦК-решетки в сплаве FeCrNi — $0.88 \times 22.2 \times 22.4$ нм и около 37 000 атомов. Использованы периодические граничные условия.

Другое использованное нами преимущество LAMMPS — применение различных типов термодинамических ансамблей, без которых

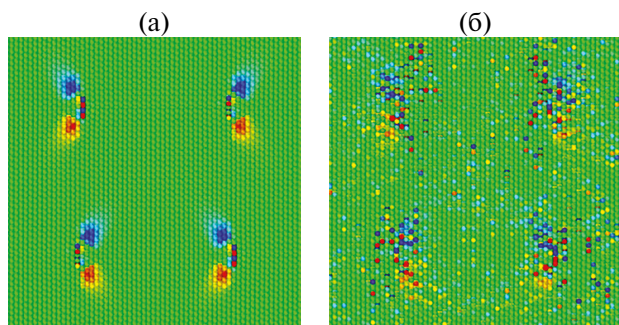


Рис. 1. Поле деформаций вокруг ядер дислокаций в чистом Fe (а) и в сплаве Fe–12%Cr (б).

какая-либо последовательная интерпретация экспериментальных данных по эволюции и устойчивости микроструктур попросту невозможна.

Релаксацию размеров кристаллита с дислокациями при заданном внешнем тензоре напряжений рассчитывали с помощью изо-стрессового-изоэнтальпического ансамбля минимизацией энергии взаимодействия атомов в ОЦК/ГЦК-решетке, содержащей в узлах необходимое количество атомов Fe и случайно распределенных атомов Cr и Ni заданной концентрации. В большинстве наших расчетов применяли гибридный потенциал eam/alloy eam/fs; alloy FeCr_d.eam.alloy [7]. Для чистого железа применяли потенциал Мишина (Fe_Mishin2006.eam.alloy) [9], а для системы FeCrNi — потенциал Fe–Ni–Cr_fcc.eam.fs [8].

На рис. 1 с помощью параметра s_sym (расчет фактора отклонения от центра симметрии) проведено сравнение упругих полей и формы ядра дислокации (ЯД) для чистого железа и сплава Fe12%Cr. Это сравнение показывает, что наличие второй компоненты сплава делает ЯД менее прямолинейным, более размытым, даже без температуры.

Понятно, что такой эффект существенно сказывается на скорости скольжения дислокации в кристалле. И речь идет не просто об изменении скорости дислокации в бездефектном кристалле, которая практически не сказывается на скорости ползучести. Речь идет о сильном различии значений напряжений отрыва из-за искажений линии ядра по сравнению с чистыми металлами, что приводит к качественно иной картине движения дислокаций. Рассчитанные напряжения являются базовыми компонентами в расчетах ДДД, результаты которых свидетельствует о принципиальном отличии движения дислокаций в сталях от того, что наблюдается в чистом железе.

В расчете скорости переползания дислокаций ключевым препятствием для всех работ по ползучести является эффект химического окру-

жения на подвижность ТД в сталях. Нами был развит новый метод расчета сил стока ТД в поле дислокации с приложенным внешним напряжением, использующий ОК МК в интерактивном комплексе программ LAMMPS. Эта схема моделирования точно учитывала локальные поля при определении энергии седловой точки (ЭСТ) без привлечения приближений теории упругости, таких как метод тензора поляризации, что позволило последовательно усложнять модель на случай раздельной диффузии компонентов на стоки.

Для включения LAMMPS в схему симуляции нами был разработан специальный скрипт, являющийся суперпозицией программ, написанных на языке FORTRAN и C++, который позволял отслеживать энергии миграции в процессе моделирования отдельной траектории. Другая независимая программы отслеживала траектории отдельных ТД. Для ускорения расчета эффективности стока была предложена модель “серого” стока с радиусом поглощения/отражения $R_g < r_s$, в которой существенно сокращена диффузионная длина в области, представляющей наибольший интерес для нашей задачи. Модель серого стока проиллюстрирована на рис. 2.

Влияние упругих полей дислокации и внешнего напряжения учитывалось только внутри окружности этого радиуса, что существенно снижало время моделирования.

Симуляцию траекторий производили в этом небольшом объеме для расчета коэффициента поглощения/отражения и числа прыжков до поглощения или выхода из серой зоны. Затем эти результаты объединяли с независимыми универсальными расчетами числа прыжков в нейтральной области (независимых от концентрации компонент сплава и температуры).

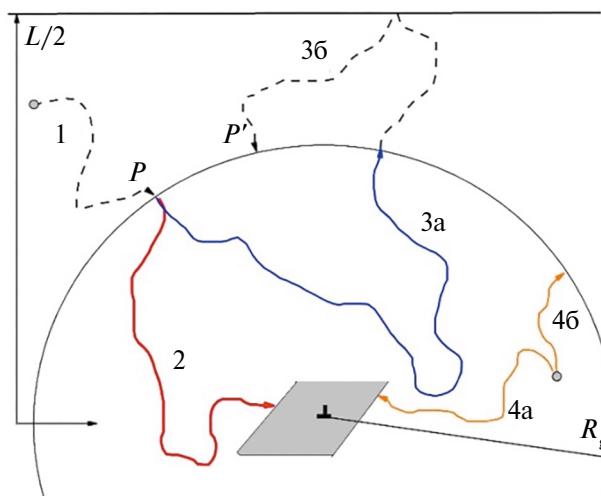


Рис. 2. Модель серого стока.

Модель серого стока, показанная на рис. 2, включает в себя две области, приходящиеся на одну дислокацию и отличающиеся типом прыжков. Первая область имеет форму квадрата размером L , а внутри ограничена окружностью радиусом серого стока R_g . Вторая область внутри круга радиуса R_g содержала черный сток — ядро дислокации (ЯД). Полный объем всей ячейки длиной L_z в направлении дислокации составлял $L^2 L_z$.

Процедура подсчета прыжков на траектории ТД типа 1 начинаются из распределенной равномерно случайной точки в нейтральной области и заканчивается после пересечения окружности радиусом R_g . Таким образом, процесс поглощения ТД на радиусе R_g рассматривали как нейтральный сток. Траектории 2 и 4 включали поглощение на ядре дислокации. Первые начинаются на окружности R_g , вторые — из распределенной равномерно случайной точки внутри круга серой области. Траектории 3а и 3в являются циклическими, без поглощения, они начинающиеся и заканчивающаяся на окружности R_g . И наконец, траектории типа 4а и 4в начинаются внутри круга с поглощением на дислокации или выходом из него. Их доля определяется отношением площадей $q = \pi R_g^2 / L^2$. Траектории, достигающие внешней границы ячейки $L \times L$, испытывали отражение. Траектории каждого типа $i \in 1 \div 4a, 4b$ характеризуется средним числом прыжков k_i до момента захвата, входа или выхода из “серой” зоны. Таким образом, вероятность отражения серым стоком определяется из значений среднего числа траекторий каждого типа.

Моделирование траекторий в наиболее затратной по времени серой зоне давало значения коэффициента поглощения и среднего числа прыжков для каждого типа траекторий. Начальные положения ТД задавали с равномерным распределением в объеме моделирования и прослеживали до момента достижения границы серого стока. Траектории другого типа, где ТД перемещались вне серой зоны, начинались с окружности R_g и заканчивались там же.

Во всех расчетах использовали значение радиуса серой области $R_g = 17.5d \approx 50$ нм.

Методом МК рассчитывалось количество прыжков из случайной точки нейтральной области до отражения серым стоком. Полученное количество прыжков давало отношение эффективностей стока $\xi(\sigma) / \xi(0)$. Таким образом, скорость ползучести становилась универсальной функцией напряжения σ с коэффициентом, зависящим от концентрации дислокаций (для данного значения R_g). Пример расчета эффективностей стока при $T=800$ К при внешнем напряжении $\sigma=200$ МПа и плотности дислокаций $\rho=3 \cdot 10^{14}$ м⁻² приведен в табл. 1.

Наиболее простая оценка скорости ползучести с участием скольжения и переползания дислокаций в среде с препятствиями основана на модели непрозрачных препятствий. Такая оценка следует из комбинации набора высоты и скольжения между двумя препятствиями, которая приводит к известному уравнению Орована:

$$\dot{\epsilon} = \rho V_c \frac{L}{h} b. \quad (1)$$

Здесь V_c — скорость переползания, L — расстояние между препятствиями, h — высота препятствия, A — плотность дислокаций, b — модуль вектора Бюргерса. В более детальной картине взаимодействия дислокаций с СТД различного типа определяющим параметром является напряжение преодоления дислокациями препятствий.

В приближении линейного натяжения теории дислокаций напряжения отрыва и прохождения дислокации через препятствие зависят от критического напряжения отрыва $\tau_c = \alpha Gb/L$, где G — модуль упругого сдвига, α — коэффициент усиления. В случае системы препятствий для дислокации данное выражение переходит в выражение:

$$\tau_c = \frac{\alpha}{\lambda} = \alpha \sqrt{Nd}, \quad (2)$$

где N — плотность препятствующих объектов, d — их диаметр, λ — средняя длина до столкновения дислокации с препятствием.

Напряжение сдвига, вызванное системой пор с плотностью N_{il} и средним диаметром D_{il} , определяется в модели дисперсного барьерного упрочнения:

$$\tau_{il} = \alpha \mu b \sqrt{N_{il} D_{il}}. \quad (3)$$

Коэффициент усиления α , отражающий силу барьера, устанавливали из МД-моделирования, используя формулу (2). Для этого определяли напряжение срыва дислокации как функцию расстояния до центра задерживающего препятствия. В большинстве расчетов он был близок к значению $\alpha \sim 0.43$. Сравнение этой формулы для пор с формулой Бэкона—Кокса—Скаттергуда (BKS) [10]:

$$\tau_{vo0} = \frac{\mu b}{2\pi L_{vo}} \left[\ln \left(\frac{L_{vo}}{b} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \left[\ln \left(\frac{D_{vo}}{b} \right) + C \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (4)$$

где $L_{vo} = 1 / \sqrt{N_{vo} D_{vo}}$ есть среднее расстояние между порами, $D'_{vo} = D_{vo} L_{vo} / (D_{vo} + L_{vo})$, C — постоянная, давало значение $\alpha \sim 0.7$.

МД-моделирование показало, что, как и в чистом металле, критическое напряжение сдвига

Таблица 1. Эффективности стока для чистого Fe и сплавов FeCr и FeCrNi

Композиция	Тип ТД	$\xi(0)$	$\xi(\sigma)$	$1 - \xi(\sigma) / \xi(0)$
Fe	Вак	0.0102	0.0102	0
	СМА	0.0102	0.01	0.006
Fe88Cr12	Вак	0.012	0.0114	0.014
	СМА	0.0078	0.0072	0.030
Fe60Cr30Ni10	Вак	0.0234	0.0216	0.012
	СМА	0.009	0.008	0.032

для прохождения через пору уменьшается с повышением температуры. Если оценивать температурный эффект путем подгонки данных МД согласно модели [9]:

$$\tau_{vo} = \tau_{vo0} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \right), \quad (5)$$

то для Fe12%Cr энергия термической активации получается равной 0.027 эВ. При этом средний размер нанопор в FeCrNi полагали равным $D_{vo}=10$ нм, а среднее расстояние между ними $L_{vo}=1$ мкм.

Для взаимодействия петли с краевой дислокацией среднее значения параметра взаимодействия по ориентациям петли соответствовало величине $\alpha = 0.07$. Для взаимодействия петли с винтовыми дислокациями выбирали $\alpha = 0.6$ независимо от того, являются ли векторы Бюргерса $\mathbf{b}$ изначально параллельными или наклонными, т.е. все петли считали сильными препятствиями для винтовой дислокации. По значению α определяли эффективную скорость скольжения дислокации, применяемую в качестве входного параметра в расчетах ДДД.

Модельный кристаллит в МД-расчетах релаксировали в рамках изоэнтальпического-изотермического ансамбля при температуре $T=300$ К с шагом MD по времени 1 фс в течение 100 пс. Затем прикладывали напряжение сдвига. Соответствующее приложенное разрешенное напряжение сдвига было рассчитано из соотношения $\tau = F_x / (L_x L_y)$, где F_x — сила сдвига, оказываемая атомами внутренней области на верхней границе. Краевая дислокация скользила по плоскостям (110) в сплаве Fe12%Cr со стационарной скоростью 29.2 нм/н. Моделирование без наличия петель показало, что при $T = 300$ К для этого требуется напряжение $\tau = 2.1$ МПа. Моделирование считали завершенным, когда скользящая дислокация либо преодолевала барьер, создаваемый включением, либо достигала границы ячейки.

Для верификации алгоритма динамики дислокаций сначала было выполнено моделирование движения дислокаций в кристалле без precipitates и других дефектов.

Напряжение Пайерлса дислокации в отсутствие кластера составляло ~ 5 МПа. Первоначально наблюдали притяжение дислокации к кластеру с падением напряжения сдвига почти до нуля, но дальнейшая деформация приводила к линейному увеличению напряжения до критического значения 15 МПа. Далее дислокация становилась изогнутой, освобождаясь от петли/встречной дислокации, так что и приложенное напряжение падало до напряжения Пайерлса. Напряжение отрыва (critical resolving shear stress, CRSS) $\tau_c \sim 22$ МПа фиксировали далее для определения скорости скольжения в ДДД.

Чтобы вызвать скольжение дислокации, к МД-ячейке прикладывали сдвиговое напряжение 0, 30, 50 и 80 МПа. МД-ячейка предварительно релаксировала с помощью $N\tau T$ ансамбля при температуре $T = 300$ или 600 К. Установившаяся скорость v_D изолированной дислокации при этой скорости деформации оценивали из соотношения Орована.

Важный вопрос во всей схеме влияния микроструктуры на механические свойства — какие локальные напряжения действуют на дислокацию, заставляющие ее двигаться и преодолевать препятствия. Общее упрочнение, вызванное различными видами дефектов облучения, рассматривается на основе метода суперпозиции. Он также реализуется в методе ДДД. Движение дислокаций приводит к деформации протяженной области кристалла. В рамках линейной теории упругости на каждую дислокацию действует сила Пича–Кехлера. При облучении поле напряжений, испытываемое дислокацией, выражается как $\sigma = \sigma_0 + \sigma_{irr}$, где σ_0 — приложенное поле. Поле σ_{irr} , индуцированное неподвижными дефектами облучения, равно

$$\sigma_{irr} = \begin{cases} \tau_{irr} (\mathbf{b} \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{b}) \text{sign}(\tau_g), & |\tau_g| > \tau_{irr} \\ \tau_g (\mathbf{b} \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{b}) \text{sign}(\tau_g), & |\tau_g| < \tau_{irr} \end{cases}. \quad (6)$$

Здесь $\mathbf{b}$ и $\mathbf{n}$ — вектор Бюргерса и вектор нормали к плоскости скольжения; $\otimes$ обозначает тензорное произведение; τ_g пропорционально силе Пича–Кехлера при отсутствии дефектов.

В классической формулировке трехмерного (3D) ДДД криволинейные линии дислокации разбиваются на небольшие сегменты, и их эволюция отслеживается в плоскостях скольжения и в объеме 3D-моделирования. Для конкретных расчетов нами использован код RheoMan [11], находящийся в открытом доступе. Использована 2D-версия программы, в которой учитывается скольжение лишь в одной плоскости, а взаимодействие дислокаций друг с другом и с неподвижными размерными дефектами учитывается предельными напряжениями срыва. Предполагается, что дислокации представляют собой идеальные прямые отрезки, параллельные друг другу и перпендикулярные плоскости границы. Двигаясь в своих плоскостях скольжения, они меняли локальный профиль напряжений. А по их смещениям вычисляли пластическую деформацию, произведенную за определенный временной шаг. Условные препятствия размером h были распределены равномерно с заданной плотностью. Алгоритм движения дислокаций учитывал преодоление препятствия в случае превышения локального напряжения в точке соприкосновения над предельным значением τ_c .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный результат моделирования ДДД, где применяли постоянное приложенное напряжение 80 МПа в условиях одноосной деформации

растяжения, показан на рис. 3. Когда включается переползание, наблюдается стационарный режим, и пластическая деформация линейно увеличивается со временем. Напротив, когда рассматривается только скольжение после начального переходного процесса, возникающая пластическая деформация выходит на насыщение.

На рис. 4 показаны начальная и окончательная сетки дислокаций в Fe12%Cr при наложении растягивающей нагрузки σ_{yy} . На рис. 5 изображены начальное (равномерное) и конечное распределение напряжений. Видно, как в результате эволюции перераспределение плотности дисло-

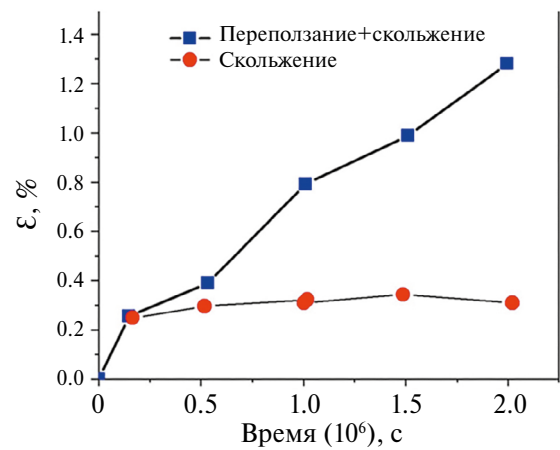


Рис. 3. Накопленная деформация как функция времени для механизмов скольжения и переползания скольжением.

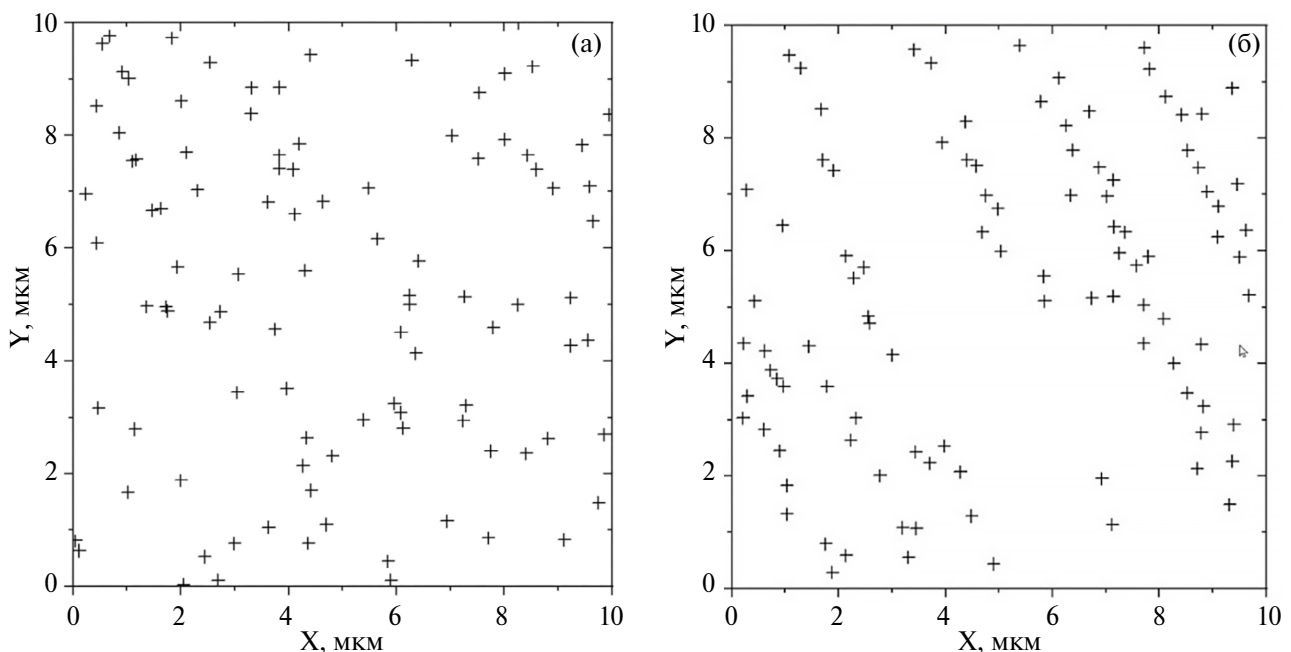


Рис. 4. Распределение дислокаций до облучения (а) и после облучения (б) в ячейке моделирования ДДД. Крестиками показано положение дислокаций.

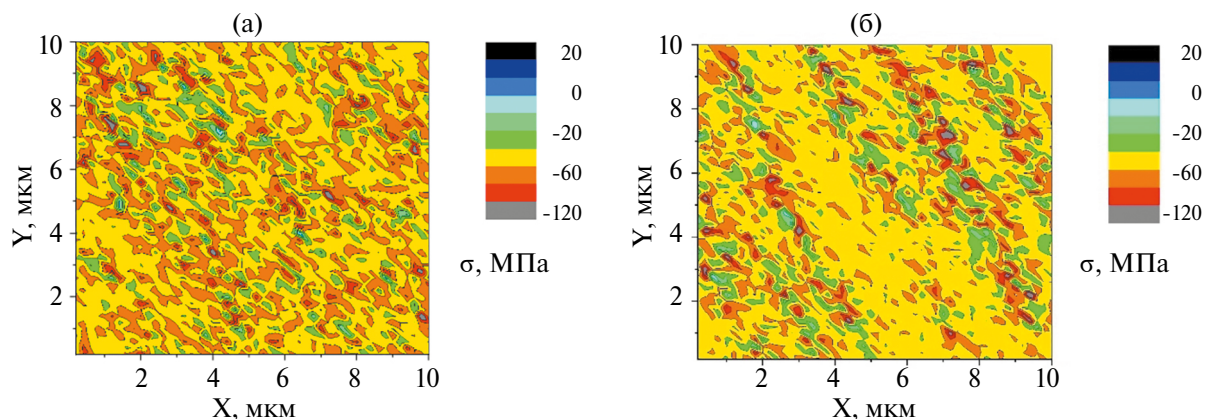


Рис. 5. Распределение напряжений до облучения (а) и после облучения (б) в ячейке моделирования ДДД, соответствующих распределению дислокаций, показанному на рис. 4.

Таблица 2. Данные по скорости радиационной ползучести в сталях

Давление, МПа	Скорость деформации, %/с, эксперимент	Скорость деформации, %/с, переползание	Скорость деформации, %/с, переползание и скольжение
ЭП823			
0	$0.196 \cdot 10^{-8}$	0	$0.1 \cdot 10^{-9}$
50	$0.588 \cdot 10^{-8}$	$0.4 \cdot 10^{-8}$	$0.45 \cdot 10^{-8}$
80	$1.176 \cdot 10^{-8}$	$0.6 \cdot 10^{-8}$	$0.7 \cdot 10^{-8}$
ЭК164			
55	$0.500 \cdot 10^{-8}$	$0.2 \cdot 10^{-8}$	$0.23 \cdot 10^{-8}$

каций приводит к значительному перераспределению напряжений. Нижняя кривая на рис. 3 показывает составляющую поля деформаций, полученную при рассмотрении только скольжения, а верхняя кривая — и переползания и скольжения. В обоих случаях можно идентифицировать стенки дислокаций, перпендикулярные направлению скольжения, поскольку дислокации с одинаковым знаком имеют тенденцию к самоорганизации вдоль этого направления. Более того, наблюдается также образование диполей, пар дислокаций, характеризующихся одним и тем же вектором Бюргерса, но с противоположным знаком.

Пример расчета скорости радиационной ползучести для сталей ЭП823 и ЭК164 приведены в таблице 2. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, получены авторами настоящей работы на экспериментальном оборудовании АО “ИРМ”. Для расчетов использованы средние значения концентрации СТД, близкие к известным из экспериментов.

Размер ДДД ячейки принимали равным экспериментальному значению размера зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработанный выше многомасштабный метод моделирования эволюции микроструктуры выявил принципиальное отличие моделей движения дислокаций в сталях и чистых металлах, вызванное нерегулярной формой ядра дислокаций в концентрированных растворах.

2. Не имеющая аналогов схема моделирования движения дислокаций в оболочке LAMMPS дает для скорости ползучести в модельных сплавах FeCr и FeCrNi значения, близкие к экспериментальным.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. 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. *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp. Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19.
<http://lammps.sandia.gov>

2. Schuler T., Nastar M., Soisson F. Towards the modeling of the interplay between radiation induced segregation and sink microstructure // *J. Appl. Phys.* 2022. V. 132. Iss. 8. P. 080903.
<https://doi.org/10.1063/5.0100298>
3. Mansouri E., Olsson P. Modeling of irradiation-induced microstructure evolution in Fe: Impact of Frenkel pair distribution // *Comp. Mater. Sci.* 2024. V. 236. P. 112852.
4. Castin N., Messina L., Domain C., Pasianot R.C., Olsson P. Improved atomistic Monte Carlo models based on ab-initio-trained neural networks: Application to FeCu and FeCr alloys // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 214117.
5. Khromov K. Yu., Kovalishin A.A., Ryabov V.A., Tsvetkov T.V., Velikhov V.E. A topologically correct method of dislocations construction for atomistic modeling // *Comp. Mater. Sci.* 2019. V. 156. P. 301–309. WOS:000449375500038,
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.048>
6. <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/>.
7. Bonny G., Pasianot R.C., Terentyev D., Malerba L. Iron chromium potential to model high-chromium ferritic alloys // *Philosop. Magazine.* 2011. V. 91(12). P. 1724–1746.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.545780>
8. Béland L.K., Tamm A., Mu S., Samolyuk G.D., Osetsky Y.N., Aabloo A., Klintonberg M., Caro A., Stoller R.E. Accurate classical short-range forces for the study of collision cascades in Fe–Ni–Cr // *Computer Physics Communications.* 2017. V. 219. P. 11–19.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.05.001>
9. Osetsky Y.N., Bacon D.J., Mohles V. Atomic modelling of strengthening mechanisms due to voids and copper precipitates in α -iron // *Philosop. Magazine.* 2003. V. 83(31–34). P. 3623–3641.
10. Bacon D.J., Kocks U.F., Scattergood R.O. The effect of dislocation self-interaction on the Orowan stress // *Phil. Mag.* 1973. V. 28 (6). P. 1241–1263.
11. <https://umet.univ-lille.fr/Projets/RheoMan>.

A MULTISCALE MODEL OF CREEP IN STEELS WITH ACCOUNT FOR THE MICROSTRUCTURE

K. Yu. Khromov^{1, *}, V. A. Ryabov¹, A. V. Kozlov², and V. L. Panchenko²

¹National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123098 Russia

²JSC "Institute of Nuclear Materials", Zarechny, Sverdlovsk region, 624250 Russia

*e-mail: khromov_ky@nrcki.ru

A multiscale model has been developed to describe the influence of microstructure and alloying element content on the rate of radiation creep in EP823 and EK164 steels. A scheme is proposed for modeling the motion of dislocations and the interaction of dislocations with point defects within the molecular dynamics method, in real alloys containing loops, pores, and precipitates with characteristic sizes and composition determined experimentally. Disordered Fe-based solid solutions of Cr and Cr + Ni corresponding to the specifications of EP 823 and EK 164 steels are used as a matrix. The evolution of the local dislocation density in the grain is calculated using the method of discrete dislocation dynamics, taking into account the dislocation climb and slip. It is shown that the local dislocation density changes with the formation of a microstructure. The distribution of local stresses in the lattice caused by the microstructure is calculated. The creep rate values in FeCr and FeCrNi alloys are calculated taking into account the presence of microstructure. The creep rate values obtained as a result of modeling differ from measured values by 20–50%. Factors limiting the accuracy of the model are revealed, and a modeling algorithm is proposed to improve the accuracy of creep rate prediction.

Keywords: creep, multiscale modeling, radiation damage