

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 9

Сентябрь 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 9, 2023

Теория металлов

Моделирование атомной структуры в окрестности сферических пор в алюминии и расчет анизотропии скорости роста пор

А. В. Назаров, А. П. Мельников, А. А. Михеев 785

Атомистическое моделирование пластической деформации в насыщенных водородом двухфазных бикристаллах Al/θ'

П. А. Безбородова, В. С. Красников, А. Е. Майер 791

Электрические и магнитные свойства

Структура и магнитные свойства наночастиц Gd₂O₃, полученных методом искрового разряда

А. В. Свалов, И. В. Бекетов, А. Д. Максимов, А. И. Медведев, Д. С. Незнахин, А. В. Архипов, Г. В. Куляндская 806

Магнитные свойства и структура сплава Fe_{63.5}Mn₁₀Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений

В. А. Лукишина, Н. В. Дмитриева, Е. Г. Волкова, Д. А. Шишкин 811

Анализ условий подавления кристаллизации расплава Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆

Е. А. Свиридова, С. В. Васильев, В. И. Ткач 821

Влияние структурно-композиционных факторов на реализацию эффекта обменного смещения в пленках (Cr–Mn)/Fe₂₀Ni₈₀

А. А. Фещенко, М. Е. Москалев, С. В. Северова, А. Н. Горьковенко, В. Н. Лепаловский, Н. В. Селезнева, Е. А. Кравцов, В. О. Васьковский 830

Структура, фазовые превращения и диффузия

Исследование распада пересыщенного твердого раствора при закалочном охлаждении листов из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si

И. Бенариеб, Ю. А. Пучков, С. В. Сбитнева, Д. В. Зайцев 838

Сплав Al–40Sn, полученный методом селективного лазерного сплавления смеси элементарных порошков

Н. М. Русин, А. Л. Скоренцев, К. О. Акимов 846

Распад метастабильной бета-фазы в высокопрочных титановых сплавах VST5553, Ti–10V–2Fe–3Al и BETA-21S

М. С. Калиенко, А. В. Желнина, А. А. Попов 854

Атомистическое моделирование самодиффузии и диффузии Co вдоль симметричных границ зерен наклона $[2\bar{1}\bar{1}0]$ в α-Ti

М. Г. Уразалиев, М. Е. Ступак, В. В. Попов 861

Прочность и пластичность

Исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti–18Zr–15Nb в различных температурно-скоростных условиях

М. А. Деркач, В. А. Шереметьев, А. В. Коротницкий, С. Д. Прокошкин

873

Влияние Ni на вклады действующих механизмов сверхпластической деформации сплава Al–Zn–Mg–Cr

О. А. Яковцева, М. Н. Постникова, А. В. Иржак, О. В. Рофман, А. В. Михайловская

884

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 539.12.043

МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В ОКРЕСТНОСТИ СФЕРИЧЕСКИХ ПОР В АЛЮМИНИИ И РАСЧЕТ АНИЗОТРОПИИ СКОРОСТИ РОСТА ПОР

© 2023 г. А. В. Назаров^{a, b, *}, А. П. Мельников^a, А. А. Михеев^c

^aНациональный исследовательский ядерный университет, МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115487 Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики,
ул. Большая Черемушкинская, 25, Москва, 117218 Россия

^cРГУ им. А.Н. Косыгина, ул. Садовническая, 33, Москва, 117997 Россия

*e-mail: avn46@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 26.06.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Моделируется структура в окрестности пор разного размера в алюминии с помощью модифицированного метода молекулярной статики (МС). В этом варианте МС атомная структура в окрестности нанопор и параметры, определяющие смещения атомов, помещенных в упругий континуум вокруг основной расчетной ячейки, определяются самосогласованным образом. Для расчетов скорости перемещения элементов поверхности пор в определенных кристаллографических направлениях применяются полученные ранее кинетические уравнения. Эти уравнения учитывают влияние полей деформации на потоки вакансий. Рассчитаны скорости перемещений в зависимости от температуры. Результаты показывают, что анизотропии скорости роста пор в алюминии заметно меньше, чем в ОЦК-железе и вольфраме.

Ключевые слова: поры, моделирование структуры, потоки вакансий, упругие поля, изменение формы пор

DOI: 10.31857/S0015323023600752, **EDN:** DMIRRH

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в материалах под облучением образуются и растут поры [1–12]. Фундаментальное понимание кинетики образования [5–7] и роста пор является важным в прогнозировании распухания в облученных материалах и изменений прочностных свойств [1–4, 10–13]. Более того, во многих случаях изначально сферически-симметричные поры со временем приобретают кубоидную форму [9, 10, 13–15]. Авторы ряда работ выделяют несколько факторов, влияющих на изменение формы пор при облучении [9, 14]:

1. Анизотропия поверхностной энергии для разных кристаллографических плоскостей.
2. Предпочтительная адсорбция атомов на определенных кристаллографических поверхностях.
3. Анизотропия диффузионных потоков вакансий в окрестности пор.

Обычно в моделях, прогнозирующих поведение материалов под облучением, не учитываются упругие поля, создаваемые порами [1]. Однако, как показано ранее [16–18], эти поля влияют на диффузионные потоки и в случае нанопор оказы-

вают существенное влияние на потоки вакансий, и, как следствие, на скорость роста и растворения пор [19–21]. Компонента плотности потока вакансий по направлению X в нулевом приближении по влиянию упругого поля, согласно результатам [18], имеет вид:

$$J_x = -\frac{1}{\Omega} \left[D_V \frac{\partial c}{\partial x} - c \frac{K^V}{kT} \left(D_V \frac{\partial Sp\epsilon}{\partial x} \right) \right], \quad (1a)$$

где J_x — плотность потока вакансий в направлении x , Ω — объем, приходящийся на атом, c — концентрация вакансий, D_V — коэффициент диффузии вакансий в идеальной (недеформированной) системе, ϵ — тензор деформаций, $Sp\epsilon$ — след тензора деформаций, k — константа Больцмана, T — температура. Вклад упругого поля в поток вакансий [18] определяет величина K^V :

$$K^V = \frac{1}{2} \sum_s \sum_{k \neq s} \frac{(x_{ks}^V)^2}{R_{ks}^V} \frac{\partial E}{\partial R_{ks}^V} \bigg|_{R_{ks}^V}, \quad (16)$$

где x_k, y_k, z_k — координаты атомов k , которые могут принадлежать только основной расчетной ячейке [16], $x_{ks} = x_k - x_s, y_{ks} = y_k - y_s, z_{ks} = z_k - z_s, k \neq s, x_s, y_s, z_s$ — координаты атомов s , которые могут принадлежать и основной расчетной ячейке, и упругой среде, окружающей основную расчетную ячейку [16].

$$R_{ks} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_s| = \sqrt{x_{ks}^2 + y_{ks}^2 + z_{ks}^2}.$$

Расстояния R_{ks}^V рассчитываются по координатам конфигурации системы, содержащей вакансию. Следует подчеркнуть, что энергия системы E зависит от расстояний R_{ks} и не зависит от внешних упругих полей [18].

Во многих работах поля смещений в окрестности дефектов определяют из уравнений изотропной теории упругости. Решение уравнений для изолированной поры сферической формы радиуса R имеет вид [22]:

$$u_i = C_1 \frac{x_i}{r^3}, \quad (2)$$

где u_i — смещение атома из исходного положения в направлении x_i, r — расстояние от центра поры, C_1 определяется как характеристиками материала, так и параметрами системы:

$$C_1 = -\frac{1+\nu}{2E} \gamma R^2, \quad (3)$$

где R — радиус сферической поры, γ — поверхностная энергия, ν — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга.

Компоненты тензора деформаций определяются по формулам:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (4)$$

После подстановки (2) в (4) диагональные компоненты тензора деформаций будут иметь вид:

$$\varepsilon_{ii} = C_1 \left(\frac{1}{r^3} - \frac{3x_i^2}{r^5} \right), \quad (5)$$

след тензора деформации в этом случае равен постоянной величине, и его производная равна нулю:

$$\nabla \text{Sp} \varepsilon = 0. \quad (6)$$

Таким образом, при таком описании упругие поля не влияют на диффузионные потоки и скорости роста пор. По этой причине во многих работах и монографиях поры называются нейтральными стоками [1].

В нашей работе используется модифицированный вариант метода молекулярной статистики [23–25], для определения изменений атомной структуры вблизи пор и нахождения смещений атомов [20, 21, 27]. Этот подход учитывает дис-

кретность структуры и ее анизотропию. В результате найденные смещения атомов для различных кристаллографических направлений различаются, след тензора деформаций отличен от константы и его градиент не равен нулю. Как следствие в уравнениях для потоков вакансий появляется дополнительное слагаемое, неодинаковое для различных кристаллографических направлений. Модель подробно описана в [20], там же и в [21] приведены некоторые результаты для ОЦК-железа.

В настоящей работе проводится изучение зависимости скоростей перемещения элементов поверхности нанопор для различных кристаллографических направлений от температуры в алюминии, металле с ГЦК-структурой. В наших работах [20, 21] было показано, что упомянутые зависимости для кристаллографических направлений типа $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$ существенно различаются. Таким образом, анизотропия упругого поля в окрестности пор в металлах с ОЦК-структурой может быть причиной изменения формы изначально сферических пор в облучаемых материалах. Как оказалось, в алюминии упомянутые эффекты выражены гораздо слабее.

МЕТОДЫ И МОДЕЛИ

Модифицированный метод молекулярной статистики (МММС) [23–25] применяется для определения атомной структуры в окрестности нанопор. Атомы окружают сферическую пору радиусом R , положения атомов определяются радиус-вектором $\mathbf{r}$. Систему разбивают на две зоны — основную расчетную ячейку (зона I) и упругая среда (зона II), в которую погружены атомы. Структура зон представлена на рис. 1. Координаты атомов первой зоны рассчитывают с использованием обычной вариационной процедуры, применяемой в методе МС. Атомы, окружающие основную расчетную ячейку, погружены в упругую среду, а их смещения определяются на основе решений уравнения теории упругости, см. (2).

Важной особенностью модели, в отличие от ранее разработанной в работе [26], является самосогласованная итерационная процедура вычисления положений атомов в основной расчетной ячейке, и расчетов константы C_1 , определяющей смещения в упругой зоне. Константа C_1 рассчитывается на основе результатов моделирования смещений атомов в шаровом слое, расположенном примерно посередине между дефектом и границей основной расчетной ячейки, по формуле:

$$C_1 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N r_k \left(u_k^x x_k + u_k^y y_k + u_k^z z_k \right), \quad (7)$$

полученной из уравнения (2), N — число атомов в шаровом слое. В работе [25] показана устойчивая сходимость итераций.



Рис. 1. Схема расчетной ячейки в окрестности поры радиуса R (сечение для $z = 0$). R_G — общий радиус зоны вычислений.

Модель позволила получить структуру в окрестности пор различных размеров в α -Fe и W [20, 21]. В следующем разделе представлены результаты моделирования для алюминия, которые в дальнейшем используются при расчете скорости перемещения элементов поверхности пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В ОКРЕСТНОСТИ ПОР

Моделирование проводили с применением многочастичного EAM потенциала [28]. Этот потенциал был использован нами ранее [25] для расчетов диффузионных характеристик в Al. На рис. 2 и 3 представлены зависимости смещений атомов от расстояния до центра поры в Al для кристаллографических направлений типа $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Там же для сравнения приведены расчеты смещений атомов на основе решения уравнения изотропной теории упругости для поры такого же размера. Из приведенных на этих рисунках данных следует, что смещения атомов для

различных кристаллографических направлений отрицательны и отличаются по величине. Однако эти отличия значительно меньше, чем те, что были получены при моделировании аналогичных величин для α -Fe [20, 21]. Так, в частности, для направлений типа $\langle 100 \rangle$ смещения вблизи поры положительны для α -Fe. Причем изменение знака смещения на отрицательный происходит для атомов, удаленных от центра поры на расстояние более 42 Å (более 12 параметров решетки) и для пор разных размеров (вплоть до 20 Å [33]), зависимости имеют аналогичный вид.

Из анализа результатов видно, что след тензора деформации не равен нулю, и уравнения для потоков вакансий, и как следствие, кинетические уравнения для скорости роста пор должны содержать дополнительные слагаемые, обусловленные упругим полем:

$$\nabla S p e \neq 0. \quad (8)$$

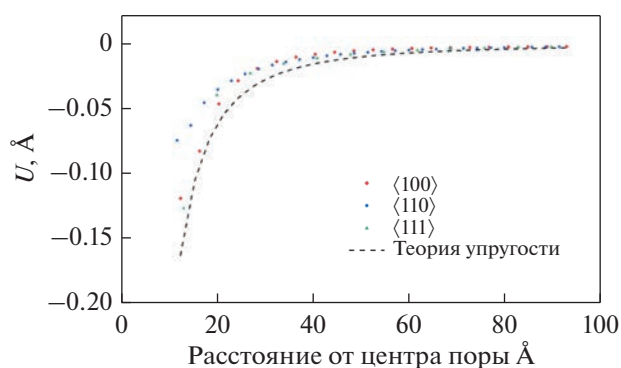


Рис. 2. Смещения атомов по различным направлениям в алюминии для нанопоры ($R = 12.7$ Å).

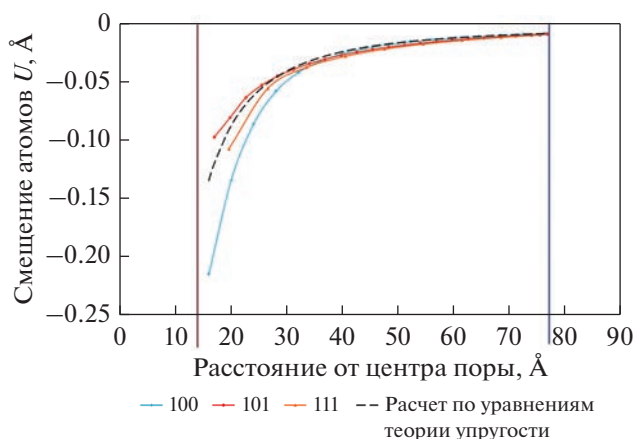


Рис. 3. Смещения атомов по различным направлениям в алюминии для нанопоры ($R = 16.91$ Å).

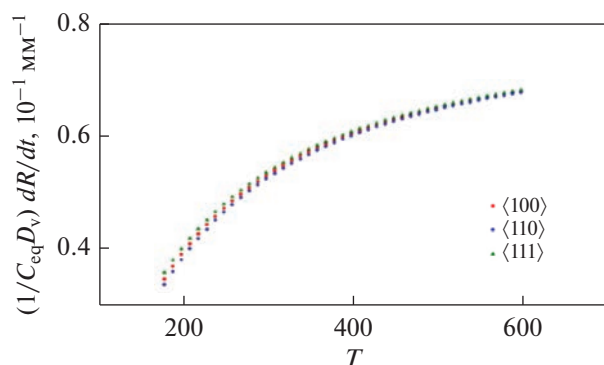


Рис. 4. Нормированные скорости перемещения элементов поверхности поры по разным направлениям, ГЦК-Al, $R = 12.7 \text{ \AA}$, $\Delta = 10$.

Поэтому в следующем разделе мы приводим вывод уравнений для скоростей перемещения элементов поверхности пор, основываясь на результатах оригинального теоретического подхода, развиваемого нами в последние годы [17, 18], позволяющего описывать диффузионные потоки под напряжением. Компонента потока вакансий по направлению X в нулевом приближении по влиянию упругого поля, согласно результатам [19], имеет вид (1a).

СКОРОСТЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОР ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ

Можно показать способом, аналогичным использованному нами ранее в [20], что перемещение элементов поверхности нанопор в определенном направлении определяется уравнением:

$$\frac{dR}{dt} = -(\vec{n}, \vec{j}), \quad (9)$$

где R — радиус поры, $\vec{n}$ — нормаль к поверхности поры, $\vec{j}$ — плотность потока вакансий на поверхность поры.

Для оценки влияния упругого поля на поток вакансий в области вблизи пор и получения аналитических решений используется метод последовательных приближений. В качестве первого приближения выберем решение уравнения диффузии для концентрации вакансий, в котором не учитывается влияние поля, аналогично тому, как это сделано в [29, 30], в этом случае скорость изменения радиуса поры R описывается уравнением [29]:

$$\frac{dR}{dt} = C_{eq} D_v \left[\frac{R_G}{R_G - R} R^{-1} \left(\Delta + 1 - \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \right) \right], \quad (10)$$

где c_{eq} — равновесная концентрация вакансий для плоской поверхности, V^f — объем образования вакансии, $\Delta = \frac{c_m - c_{eq}}{c_{eq}}$ — пересыщение вакансиями,

где $c_m = c(R_G)$, где R_G — радиус сферы, приходящейся на одну пору (половина среднего расстояния между порами).

Следующим шагом является получение уравнений для скорости перемещения элемента поверхности нанопор для различных кристаллографических направлений с учетом поля упругих деформаций. Преобразования для получения таких уравнений приведены в [20], где используется модель для перемещения элемента поверхности, предложенная ранее в [31]. Окончательные выражения для скоростей перемещения элементов поверхности сферических пор для трех характерных кристаллографических направлений имеют вид:

Для направлений типа $\langle 100 \rangle$:

$$\frac{dR}{dt} = c_{eq} D_v \left[\frac{1}{R} \left(\Delta + 1 - \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \right) - \frac{K^V}{kT} \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \frac{\partial Sp\epsilon}{\partial x} \right]. \quad (11)$$

Для направлений типа $\langle 110 \rangle$:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{c_{eq} D_v}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{2}}{R} \left(\Delta + 1 - \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \right) - \frac{K^V}{kT} \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \left(\frac{\partial Sp\epsilon}{\partial x} + \frac{\partial Sp\epsilon}{\partial y} \right) \right]. \quad (12)$$

Для направлений типа $\langle 111 \rangle$:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{c_{eq} D_v}{\sqrt{3}} \left[\frac{\sqrt{3}}{R} \left(\Delta + 1 - \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \right) - \frac{K^V}{kT} \exp\left(\frac{2\gamma V^f}{kTR}\right) \left(\frac{\partial Sp\epsilon}{\partial x} + \frac{\partial Sp\epsilon}{\partial y} + \frac{\partial Sp\epsilon}{\partial z} \right) \right]. \quad (13)$$

На основе аппроксимированных результатов моделирования для смещений атомов вблизи поверхности пор рассчитываются компоненты тензора деформаций для каждого из кристаллографических направлений, след тензора деформаций и его производные по соответствующим координатам. Это позволяет рассчитать, используя уравнения (11)–(13), скорости перемещения элементов поверхности пор в зависимости от температуры при различных значениях пересыщений. На рис. 4 приведены нормированные зависимости упомянутых скоростей от температуры для алюминия при степени пересыщения $\Delta = 10$.

Аналогичные зависимости таких скоростей от температуры были получены для пор нескольких других размеров. Во всех случаях различие скоростей мало. Отметим, что с уменьшением степени

пересыщения вакансий различие скоростей по разным кристаллографическим направлениям немного увеличивается в области низких температур, однако остается небольшим.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из уравнений (11)–(13), дополнительное слагаемое, связанное с упругим полем смещений в окрестности пор, может вносить вклад в скорости перемещения элементов поверхности пор. По результатам ранее проведенного моделирования для α -Fe [20, 21, 32], скорость перемещения элементов поверхности поры в направлении типа $\langle 100 \rangle$ существенно отличается от направлений типа $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Для W [21] смещения в направлении $\langle 100 \rangle$ также положительные. Однако смещения атомов на поверхности поры в вольфраме заметно меньше, чем в железе, и влияние упругих полей в меньшей степени сказывается на скорости перемещений элементов поверхности пор.

Вклад упругих смещений в скорость перемещения элементов поверхности поры в ГЦК-Al (рис. 4) значительно меньше, чем в железе и вольфраме. Причем в алюминии скорость роста пор в направлениях типа $\langle 110 \rangle$ заметно уменьшается по сравнению с другими направлениями по мере понижения температуры.

Нужно подчеркнуть, что из вида уравнений (11)–(13) следует, что вклад второго слагаемого будет тем более значимым, чем меньше величина пересыщения. Этот эффект характерен как для ОЦК металлов [20, 21], так и для ГЦК-алюминия.

Таким образом, если для α -Fe [20, 21] основной причиной, влияющей на изменение формы изначально сферических пор, является анизотропия потока вакансий из-за асимметрии атомных смещений в окрестности пор, то для алюминия этот эффект не является определяющим. Для алюминия, вероятно, основной причиной изменения формы поры является различие поверхностных энергий для кристаллографических плоскостей разного типа. Однако в этой работе мы применили линеаризованное уравнение для потока вакансий (1a). Следует ожидать, что использование более общего уравнения для потока вакансий [18] должно приводить к большему влиянию упругого поля на компоненты скорости роста пор в области низких температур. (Отметим, что упомянутое уравнение учитывает нелинейную зависимость элементов матрицы коэффициентов диффузии от компонент тензора деформаций). И как следствие применения такого уравнения, большему различию скоростей роста по разным кристаллографическим направлениям как для металлов с ОЦК-структурой, так и с ГЦК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана модель для определения атомной структуры вблизи нанопор и расчета скоростей смещения элементов поверхности пор в ГЦК-металлах.

Получена атомная структура вблизи нанопор в алюминии.

Расчеты скоростей смещения элементов поверхности пор в ГЦК-Al выполнены с использованием результатов атомного моделирования.

Показано, что если основной причиной анизотропии скорости роста пор в ОЦК-железе является существенное различие в смещениях атомов по разным кристаллографическим направлениям, то в алюминии эти эффекты выражены заметно слабее.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Was G.S. Fundamentals of radiation materials science: Metals and alloys. Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2016. P. 827.
2. Garner F.A. Radiation damage in austenitic steels, in: Comprehensive Nuclear Materials., Elsevier Ltd. 2012. P. 33–95.
3. Конобеев Ю.В., Голубов С.И., Печенкин В.А. Распухание и газы в металлах под облучением // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1981. Вып. 3(17). С. 44–55.
4. Wang Xu, Monterrosa Anthony M., Zhang Feifei, Huang Hao, Yan Qingzhi, Jiao Zhijie, Was Gary S., Wang Lumin. Void swelling in high dose ion-irradiated reduced activation ferritic–martensitic steels // J. Nucl. Mater. 2015. V. 462. P. 119–125.
5. Singh B.N., Bilde-sbrensen J.B., Leffers T., Ozhigov L.S., Gann V.V. Cavity formation in aluminium irradiated with a pulsating beam of 225 mev electrons // J. Nucl. Mater. 1984. V. 122–123. P. 542–546.
6. Девятко Ю.Н., Тронин В.Н. Возникновение зародышей новой фазы в облучаемых металлах // ФММ. 1987. Т. 63. № 4. С. 635–643.
7. Девятко Ю.Н., Каган М.Ю., Хомяков О.В. Новый механизм образования вакансионных пор // Физика низких температур. 2010. Т. 36. № 4. С. 398–402.
8. Антропов А.С., Озрин В.Д., Стегайлов В.В., Тарасов В.И. Связь поверхностной самодиффузии и подвижности пузырей в твердом теле: теория и атомистическое моделирование // ЖЭТФ. 2019. Т. 156. № 1. С. 7.
9. Chen C.W. The shapes of irradiation-produced voids in nickel // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 16. P. 197–210.
10. Zinkle S.J. Radiation-induced effects on microstructure // Comprehen. Nucl. Mater. 2012. P. 4.
11. Ge W., Zhao S., Wang C., Liu H., Su Y., Huang J., Gao Z., Xue J., Wang Y. A Model for Dose Dependence of the Void Swelling in Electron Irradiated Alloys // Metals. 2022. V. 12. P. 244–255.

12. *Портных И.А., Козлов А.В.* Рост вакансионных пор на начальной стадии нестационарного распухания // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 636–644.
13. *Niwase K., Ezawa T., Fujita F.E., Kusanagi H., Takaku H.* Morphology of micro-cavities in nickel during Helium bombardment and post-irradiation annealing // Radiation Effects. 1998. V. 106. № 1–2. P. 65–76.
14. *Han G.M., Wang H., Lin D.Y., Zhu X.Y., Hu S.Y., Song H.F.* Phase-field modeling of void anisotropic growth behavior in irradiated zirconium // Comp. Mater. Sci. 2017. V. 133. P. 22–34.
15. *Kitayama M., Glaeser A.M.* The kinetics of pore shape evolution in alumina // J. Mater. Synthesis and Processing. 1998. № 6. P. 161–167.
16. *Nazarov A.V., Mikheev A.A.* Diffusion under a stress in fcc and bcc metals // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 485203–7.
17. *Nazarov A.V., Mikheev A.A., Valikova I.V., Zaluzhnyi A.G.* Diffusion under a stress in metals and interstitial alloys // Solid State Phenomena. 2011. V. 172–174. P. 1156–1163.
18. *Nazarov A.V., Mikheev A.A.* General Approach to Diffusion under a Stress in Metals and Interstitial Alloys // Defect and Diffusion Forum. 2015. V. 363. P. 112–119.
19. *Mikheev A.A., Nazarov A.V., Ershova I.V., Zaluzhnyi A.G.* Kinetics of Void Growth in Cubic Metals. Theory and Simulation // Defect and Diffusion Forum. 2015. V. 363. P. 91–98.
20. *Nazarov A.V., Mikheev A.A., Melnikov A.P.* Simulation of the atomic structure near voids and estimation of their growth rate anisotropy // J. Nucl. Mater. 2020. V. 532. P. 152067–7.
21. *Nazarov A.V., Melnikov A.P., Mikheev A.A., Ershova I.V.* Modeling the atomic structure in the vicinity of the spherical voids and calculation of void growth rate anisotropy in bcc iron and tungsten // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 1005. P. 012026–6.
22. *Eshelby J.D.* The continuum theory of lattice defects in Solid State Physics / Ed. by *F. Seitz and D. Turnbull*. Academic Press. New York, 1956. P. 79–144.
23. *Valikova I.V., Nazarov A.V.* Simulation of Pressure Effects on Self-Diffusion in BCC Metals // Defect and Diffusion Forum. 2008. V. 277. P. 125–132.
24. *Валикова И.В., Назаров А.В.* Моделирование характеристик, определяющих влияние давления на концентрацию и диффузионную подвижность вакансий в ОЦК металлах: Новый подход // ФММ. 2008. Т. 105. № 6. С. 1–9.
25. *Валикова И.В., Назаров А.В.* Моделирование характеристик, определяющих влияние давления на самодиффузию в ОЦК и ГЦК металлах // ФММ. 2010. Т. 109. № 3. С. 237–244.
26. *Ganchenkova M., Nazarov A., Kuznetsov A.* Formation and stability of radiation defect complexes in Si and Si:Ge: Composition and pressure effects // Nucl. Instrum. Method B. 2003. V. 202. P. 107–113.
27. *Germanov A.B., Ershova I.V., Kislytskaya E.V., Nazarov A.V., Zaluzhnyi A.G.* Atomic structure in the vicinity of nanovoids and features of these defects // Met. Phys. Adv. Techn. 2013. V. 35. № 10. P. 1391–1403.
28. *Mishin Y., Farkas D., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A.* Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 5. P. 3393–3407.
29. *Nazarov A.V., Ershova I.V., Volodin Y.S.* Simulation of Atomic Structure Near Nanovoids in BCC Iron // KnE Mater. Sci. 2018. <https://doi.org/10.18502/kms.v4i1.2197>
30. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1990. 615 с.
31. *Slezov V.V.* Kinetics of First-order Phase Transitions. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 415 p.
32. *Назаров А.В.* Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Киркендалла // ФММ. 1973. Т. 35. № 3. С. 645–649. *Nazarov A.V.* // Phys. Metals. and Metallography, 1973. V. 35. № 3. P. 184–186. https://www.researchgate.net/publication/283492271_Uncompensated_vacancy_flow_and_the_kirkendall_effect.
33. *Nazarov A.V., Ershova I.V., Volodin Y.S.* Simulation of Atomic Structure Near Nanovoids in BCC Iron // KnE Mater. Sci. 2018. <https://doi.org/10.18502/kms.v4i1.2197w>

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 539.214.9

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ ДВУХФАЗНЫХ БИКРИСТАЛЛАХ Al/θ'

© 2023 г. П. А. Безбородова^а *, В. С. Красников^а, А. Е. Майер^а

^аЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

*e-mail: ibragimova-polin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 01.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Методом молекулярной динамики изучено влияние атомов водорода на деформационное поведение Al/θ' бикристаллов с (001)_{Al}/(001)_{θ'} межфазной границей при сдвиге. При сдвиге в направлении [100]_{Al} параллельном плоскости (001)_{Al} первоначальное испускание дислокаций с межфазной границы приводит к развитию проскальзывания по границе с образованием разупорядоченного слоя атомов в алюминии. Критическое напряжение активации пластической релаксации в этом случае достигает 6.4 ГПа. При сдвиге [100](010)_{Al} пластическая релаксация происходит за счет генерации и скольжения дислокаций в алюминии, а так же пластического течения в слое θ'-фазы, в этом случае пластическая релаксация активируется при сдвиговом напряжении 7.9 ГПа. Введение водорода в систему приводит к понижению критических напряжений в среднем на 34% вследствие значительного снижения стойкости материала θ'-фазы к сдвигу. Системы с водородом демонстрировали большую чувствительность к понижению скорости деформации, снижение скорости деформации в 20 раз сопровождается снижением критических напряжений на 20%, в то время как для бикристаллов без водорода аналогичное снижение составляет 5%. Повышение температуры приводит к снижению критических напряжений со средним коэффициентом температурной чувствительности –4 МПа/К.

Ключевые слова: деформация, водородное охрупчивание, межфазные границы, θ'-фаза, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0015323023600569, EDN: DMLCBB

ВВЕДЕНИЕ

Проблема снижения механических свойств металлов и сплавов при насыщении их атомами водорода, называемая водородным охрупчиванием (ВО), привлекает внимание исследователей уже более ста лет [1, 2]. Известно, что сплавы Al–Cu обладают высокой стойкостью к водородному охрупчиванию, однако и в их случае водород проникает в объем материала в процессе функционирования, приводя к снижению эксплуатационных характеристик сплава [3]. Механические свойства сплавов во многом определяются фазовым составом и распределением по размерам интерметаллических включений. В настоящее время вопросы, связанные с влиянием атомов водорода на деформационное поведение сплавов Al–Cu, активно изучаются, однако полное понимание деформационных механизмов не достигнуто. В работах [4, 5] показано, что упрочняющие включения вторых фаз накапливают во-

дород, что в значительной мере ответственно за деградацию механических свойств сплава.

Пластические свойства сплавов, обеспечиваемые, в том числе, межфазными процессами, и процессами, происходящими на границах зерен, активно изучаются с помощью атомистического моделирования и электронной микроскопии, позволяющими выявить особенности пластической деформации на атомарном уровне [6]. По сравнению с монокристаллическим состоянием металла, в бикристаллах наблюдаются более сложные деформационные механизмы [7–9]. Межфазные границы в сплавах Al–Cu оказывают существенное влияние на деформационное поведение, в настоящее время существует множество как экспериментальных [10–14], так и теоретических [14, 15] работ, посвященных влиянию межфазных границ на поведение кристалла при деформации.

При изучении свойств сплавов Al—Cu особое внимание уделяется изучению свойств θ' -фазы — основного упрочняющего включения в сплавах Al—Cu [16–18]. Широкая грань θ' полностью когерентна с матрицей ГЦК-Al по плоскости (001), а кромка включения полукогерентна с матрицей ГЦК-Al по плоскости (010), что приводит к большому соотношению длин сторон: включения θ' -фазы часто имеют толщину 1–10 нм при длине 0.1–1 мкм. По сравнению с θ'' , θ' демонстрирует более высокую устойчивость к деформации и частоту образования. Помимо высокой плотности и прочности, а также отношения размеров сторон θ' , границы раздела $(001)_{\text{Al}}/(001)_{\theta'}$ вносят значительный вклад в ползучесть сплавов Al—Cu, препятствуя движению дислокаций при деформации [19].

Большое количество работ посвящено изучению роли наноразмерных упрочняющих включений θ' [20–23]. В то же время, плохо исследованными остаются механизмы развития пластического течения в случае крупных включений θ' , когда существенную роль могут играть процессы на межфазных границах. В работе [24] показано, что взаимодействие дислокации в системе $[1\bar{1}0](111)$ с протяженной межфазной границей может приводить к активации скольжения по плоскости (100) вдоль когерентной границы включения θ' с Al-матрицей. В работе [25] изучены механизмы деформации, инициирующиеся на межфазной границе Al и θ' , и исследованы структура и свойства границ раздела $(001)_{\text{Al}}/(001)_{\theta'}$ с использованием атомистического моделирования. Результаты моделирования показывают, что межфазная граница состоит из двух наборов дислокаций несоответствия. При приложении сдвиговой деформации реализуется межфазный сдвиг за счет скольжения дислокаций несоответствия вдоль границы раздела. Развитие деформации приводит к накоплению решеточных дислокаций на межфазных границах раздела и последующей активации пластичности включений θ' , реализующейся посредством локализованных сдвигов в плоскостях $(1\bar{2}1)_{\theta'}$. Для системы Al— θ' остается неизученной активация пластического течения на межфазной границе в случае отсутствия первоначальных дислокаций, что может быть актуальным при изучении деформации малых объемов вещества, например, микро- и наностолбиков, или в случае высокоскоростной деформации.

В ранее опубликованной работе [26], методом молекулярной динамики определены энергетически предпочтительные места накопления водорода вблизи межфазной границы θ' -фазы в Al-мат-

рице. Показано, что энергии атомов водорода на межфазной границе и внутри включения значительно ниже энергии атомов водорода в алюминиевой матрице на удалении от границы. Накопление водорода в объеме θ' вызывает снижение сопротивляемости включения сдвигу и вызывает смену механизма взаимодействия дислокации с включением от формирования петли Орована к перерезанию. Для оценки критических напряжений сдвига в чистых и насыщенных водородом θ' -фазах рассматривались системы, состоящие только из материала θ' -фазы. Было показано, что при насыщении водородом материала θ' фазы сдвиговые напряжения в системе снижаются.

В предыдущих работах было проведено исследование взаимодействия дислокаций и уединенных включений размером до 20 нм [22, 26–28]. В упомянутых работах исследовались механизмы огибания и перерезания включения θ' в том числе, насыщенного водородом. В настоящее время достаточно активно ведутся работы по возбуждению ударных волн в тонких пленках ультракоротким лазерным облучением, в которых на фронте скорость деформации составляет 10^9 – 10^{10} 1/с [29–31]. Интерес в таких исследованиях связан как с развитием теоретических представлений о механизмах деформации вещества при ультравысоких скоростях деформации, так и с практическими задачами разработки защиты космических аппаратов, движущихся с высокой скоростью, и применения коротких лазерных импульсов для поверхностного упрочнения металлов [32, 33]. При указанных скоростях деформации феноменологические модели пластичности перестают работать, что требует применения физически обусловленных моделей для описания распространения ударных волн. В условиях столь высоких скоростей деформации амплитуды упругих предвестников могут достигать нескольких ГПа, а малое время нарастания напряжений может вызывать ситуацию, когда имеющихся в металле дислокаций и других носителей пластической деформации может быть недостаточно для эффективной релаксации сдвиговых напряжений. В этих условиях могут реализовываться специфические особенности пластической релаксации, такие как сверхзвуковое движение дислокаций, гомогенное зарождение дислокаций в объеме металла, гетерогенное зарождение дислокаций с межфазных границ и др. В нашей работе мы рассматриваем возможный вклад межфазных границ в релаксацию напряжений при сверхвысоких скоростях деформации, когда классические механизмы не успевают снимать напряжения.

Для дальнейшего изучения влияния атомов водорода на пластическую деформацию Al—Cu

сплава предложена система, представляющая собой бикристалл, одна из частей которого состоит из ГЦК-Al, а вторая из тетрагональной θ' -фазы. Система бикристалла позволяет изучить поведение межфазных границ и механизмы генерации дислокаций, а также другие возможные особенности пластической деформации, наблюдаемые при высокой скорости деформации в образцах, где экспериментально обнаружены включения θ' с характерными размерами порядка 100 нм. Исследования ВО-сплавов и роли межфазных границ в нем в настоящее время только начинают развиваться. Получены только результаты первопринципных расчетов энергии растворения водорода и когезии матрицы и границы [34]. Эти результаты свидетельствуют о высокой значимости именно межфазных границ в накоплении водорода и последующим его влиянии на ВО алюминиевых сплавов. Особенности пластической деформации вблизи межфазной границы Al/ θ' в присутствии водорода к настоящему времени не исследовались.

ПОСТАНОВКА МД ЗАДАЧИ

В данной работе исследовали влияние атомов водорода на активацию пластического течения в Al/ θ' бикристалле с изначально совершенной кристаллической решеткой внутри каждой части системы. На рис. 1 представлено схематическое изображение бикристалла, межфазные границы закрашены серым. При моделировании кристаллографические направления $[100]_{\text{Al}}/[100]_{\theta'}$, $[010]_{\text{Al}}/[010]_{\theta'}$ и $[001]_{\text{Al}}/[001]_{\theta'}$ были заданы как оси x , y и z декартовой системы координат. Все направления системы выбраны периодическими, что дает возможность рассматривать системы с протяженной межфазной границей. Системы для молекулярно-динамических расчетов создавались путем сопряжения слоев каждого из материалов, так чтобы на межфазной границе алюминиевая матрица была когерентна решетке θ' -фазы. Каждый слой сформирован транслированием элементарных ячеек Al и θ' по трем кристаллографическим направлениям с учетом того, что постоянные элементарной ячейки ГЦК-алюминия $a = 4.04 \text{ \AA}$ и тетрагональной ячейки θ' -фазы $a = 4.04 \text{ \AA}$, $c = 5.8 \text{ \AA}$ известны из эксперимента [14].

Молекулярно-динамические (МД) расчеты выполняли с использованием пакета LAMMPS [35]. Для описания межатомных взаимодействий в тройной системе Al–Cu–H применяли потенциал BOR, предложенный в работе [36]. Как показали авторы, потенциал хорошо воспроизводит константы решетки, энергию когезии, упругие

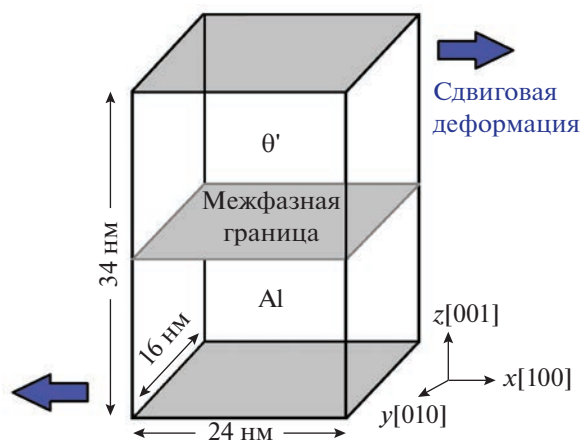


Рис. 1. Схематическое изображение системы.

свойства, близкие к результатам расчетов по теории функционала плотности в первом приближении и к экспериментальным данным. В нашем исследовании мы рассматриваем простой сдвиг в направлении $[100]_{\text{Al}}$ параллельно плоскости $(001)_{\text{Al}}$, соответствующий деформации ϵ_{xz} , и сдвиг $[100](010)_{\text{Al}}$ с деформацией ϵ_{xy} . В предварительных расчетах было установлено, что системы демонстрируют одинаковое течение пластической деформации при сдвиге $[100](001)_{\text{Al}}$ и $[010](001)_{\text{Al}}$. Деформация производится при температурах: 100, 300, 500, 700 К и скоростях 10^{10} и $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Выбор высоких скоростей деформации обусловлен ресурсозатратностью МД расчетов с выбранным потенциалом. Скорости деформации такого порядка достигаются на фронте ударной волны, возбуждаемой мощным ультракоротким лазерным облучением [37]. Последнее время большое внимание исследователей привлекает технология лазерной ударной обработки, используемая для увеличения прочности поверхности металлов и сплавов [37–39]. Таким образом, исследование процессов высокоскоростной деформации помимо научного интереса важно и в технологических приложениях.

Рассмотрены два размера бикристаллов: 1) первая система представляет собой бикристалл с размерами $240 \times 160 \times 340 \text{ \AA}^3$, одна половина которого состоит из материала θ' , а другая – ГЦК-алюминия; данная система содержит 844 800 атомов; 2) создавая вторую систему мы увеличили в два раза слой бикристалла, состоящий из ГЦК-алюминия. Данная система имеет размеры $240 \times 160 \times 520 \text{ \AA}^3$ и содержит 1257600 атомов. Начальные состояния систем созданы с использованием пакета Atomsk [40].

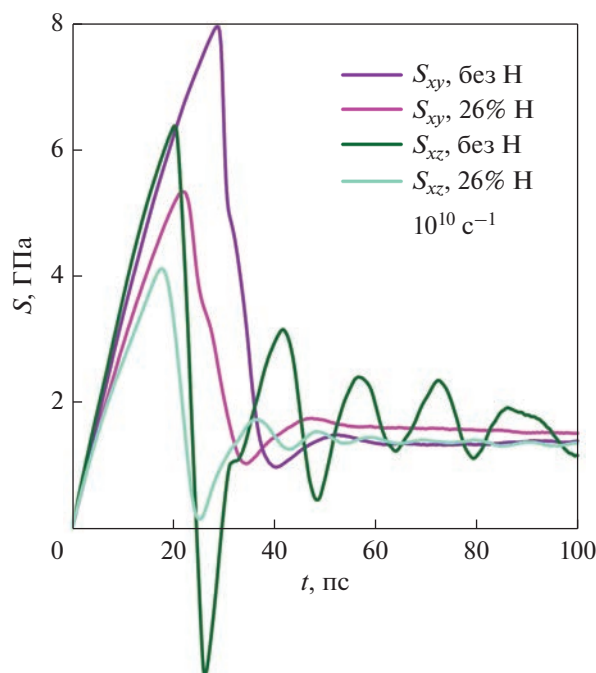


Рис. 2. Зависимость напряжения в системе от времени деформации. Малый бикристалл, скорость деформации 10^{10} с^{-1} , $T = 300 \text{ К}$.

Для двух размеров систем были рассмотрены два состояния: системы без водорода и системы с 26% концентрацией атомов водорода в материале θ' -фазы. Основные исследования проведены для бикристалла меньшего размера. Для него проведена серия из 16 расчетов при скорости деформации 10^{10} с^{-1} : рассматривались два направления деформации (ϵ_{xz} и ϵ_{xy}), четыре температуры (100, 300, 500, 700 К) и два состояния (без водорода и с 26% концентрацией водорода в материале θ'). Для исследования скоростной зависимости проведены 4 расчета с пониженной скоростью деформации $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ для малой системы при комнатной температуре. Для системы большего размера проведено 4 расчета при температуре 300 К и скорости деформации 10^{10} с^{-1} .

Молекулярно-динамические расчеты включают в себя два этапа. На первом этапе для исходной структуры бикристалла производилась минимизация энергии. Далее для систем, содержащих водород, для гашения волн, возникающих в кристалле вследствие расширения системы при нагревании, реализована следующая процедура: 1) атомам системы задавалось распределение скоростей по Максвеллу при заданной температуре; 2) после чего производилась выдержка системы в NPT -ансамбле, реализующем гашение колебаний, при заданной температуре и нулевых компонентах тензора напряжений в течение 5 пс. Ком-

бинация вязкого гашения осцилляций при термостатировании системы и случайного задания скоростей в начале каждой итерации процедуры эффективно гасила согласованное движение атомов, подавляя волны в системе. Такая процедура повторялась 10 раз, суммарная длительность составляла 50 пс. В случае отсутствия водорода система помещается в условия NPT баро- и термостатирования на 20 пс при заданной температуре и нулевых компонентах тензора напряжений.

На втором этапе сдвиговая деформация с фиксированной скоростью сдвига, эквивалентной скорости деформации 10^{10} и $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, осуществлялась с помощью команды `fix deform`. Системы, деформируемые со скоростью 10^{10} с^{-1} , достигают величины деформации 0.5, для скорости $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ достигается деформация 0.25.

Анализ и визуализация полученных данных осуществляется с помощью пакета OVITO [41]. Дислокационные сегменты идентифицируются с помощью алгоритма DXA [42]. В дополнение к DXA для обнаружения других дефектов, возникающих при пластической деформации, используется центрально-симметричный параметр [43]. Дополнительно вычислялись вектора смещений атомов из их начальных положений за вычетом смещений, связанных с общей деформацией системы (аффинное преобразование). В качестве количественных характеристик изучаемых процессов используются усредненные по системе механические напряжения, которые получаются усреднением по большому числу атомов и поэтому могут рассматриваться как полный аналог напряжений, используемых в механике сплошной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ МД ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследуется влияние атомов водорода на активацию пластического течения и механизмы пластической релаксации в Al/θ' бикристалле. Полученные данные показывают сложную взаимосвязь деформационных процессов в алюминиевой и заполненной θ' -фазой частях бикристаллической системы.

На рис. 2 приведены сдвиговые напряжения в системе в зависимости от времени деформации для малой МД-системы при скорости деформации 10^{10} с^{-1} . Первоначальный упругий рост напряжений приводит к активации пластического течения и сбросу напряжений, которые далее колеблются вблизи уровня, лежащего в пределах от 1 до 2 ГПа. В табл. 1 приведены максимальные напряжения в больших МД-системах при той же скорости деформации для температуры 300 К. Видно, что размер системы слабо влияет на пороговые напряжения начала пластического течения

и дальнейшую эволюцию напряжений. Также в табл. 1 представлены результаты расчетов при $T = 300$ К для малого бикристалла при скорости деформации $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Для систем без водорода средние по системе сдвиговые напряжения выше, по сравнению с системами, содержащими водород в материале θ' , для деформаций ϵ_{xz} и ϵ_{xy} .

Первоначальная деформация вызывает упругий рост напряжений, продолжающийся до момента начала пластической деформации. Отклонения кривых от линейной зависимости на ранних стадиях связаны с изменением упругих модулей с ростом деформации. Пластическая деформация в системах развивается за счет активации дислокационных источников, а также активируются другие механизмы пластичности. Отсутствие первоначальных дислокаций в системе позволяет достигнуть высоких напряжений до момента активации того или иного механизма пластической релаксации.

В случае деформации ϵ_{xz} активируется проскальзывание по границам и разориентация зерен, также наблюдается зарождение дислокаций как в объеме Al, так и с межфазных границ. Для ϵ_{xy} деформации характерно формирование дислокационных петель преимущественно с межфазных границ.

В МД-расчетах рассматривалось два размера системы: бикристалл с размерами $240 \times 160 \times 340 \text{ \AA}^3$ и бикристалл с увеличенным слоев алюминия и размерами $240 \times 160 \times 520 \text{ \AA}^3$. Исследование влияния толщины слоя алюминия важно, поскольку в реальных сплавах Al–Cu включения θ' -фазы разделены большими слоями алюминия. Увеличение размера алюминиевого слоя в два раза практически не влияет на механизмы деформации как при ϵ_{xy} , так и при деформации ϵ_{xz} . Разница в уровнях напряжений при температуре 300 К для бикристаллов двух размеров не превышает 5%, что укладывается в рамки статистического разброса типичного для МД-расчетов.

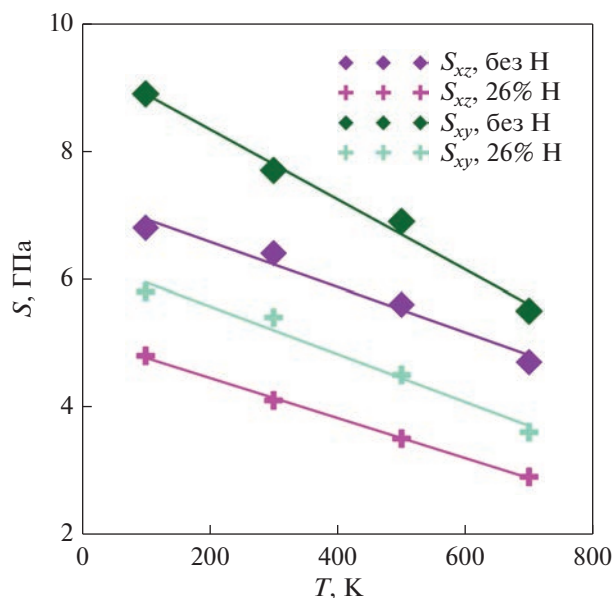


Рис. 3. Зависимости критических напряжений в системах от температуры для разных направлений сдвига и содержания водорода. Малый бикристалл, скорость деформации 10^{10} с^{-1} .

Для выявления зависимости напряжений в системе от времени деформации при различных температурах были проведены расчеты для меньшего размера бикристалла при скорости деформации 10^{10} с^{-1} при температурах 100, 300, 500 и 700 К. С ростом температуры атомы в системе становятся более подвижными, роль термических активаций возрастает, вследствие чего понижаются пороги зарождения дислокаций и активации проскальзывания зерен по границам. В связи с этим наблюдается снижение уровня напряжений с увеличением температуры для всех рассмотренных случаев во всем диапазоне деформаций. Зависимости критических сдвиговых напряжений от температуры (рис. 3) демонстрируют с хорошей точностью линейное снижение критических напряжений с увеличением температуры.

Таблица 1. Максимальные напряжения в системах при температуре 300 К, ГПа

ϵ	Малый бикристалл, 10^{10} с^{-1}		Малый бикристалл, $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$		Большой бикристалл, 10^{10} с^{-1}	
	ϵ_{xz}	ϵ_{xy}	ϵ_{xz}	ϵ_{xy}	ϵ_{xz}	ϵ_{xy}
Без H	6.4	7.9	4.4	7.5	6.4	7.5
26% H	4.1	6.7	3.5	6	4	5.5

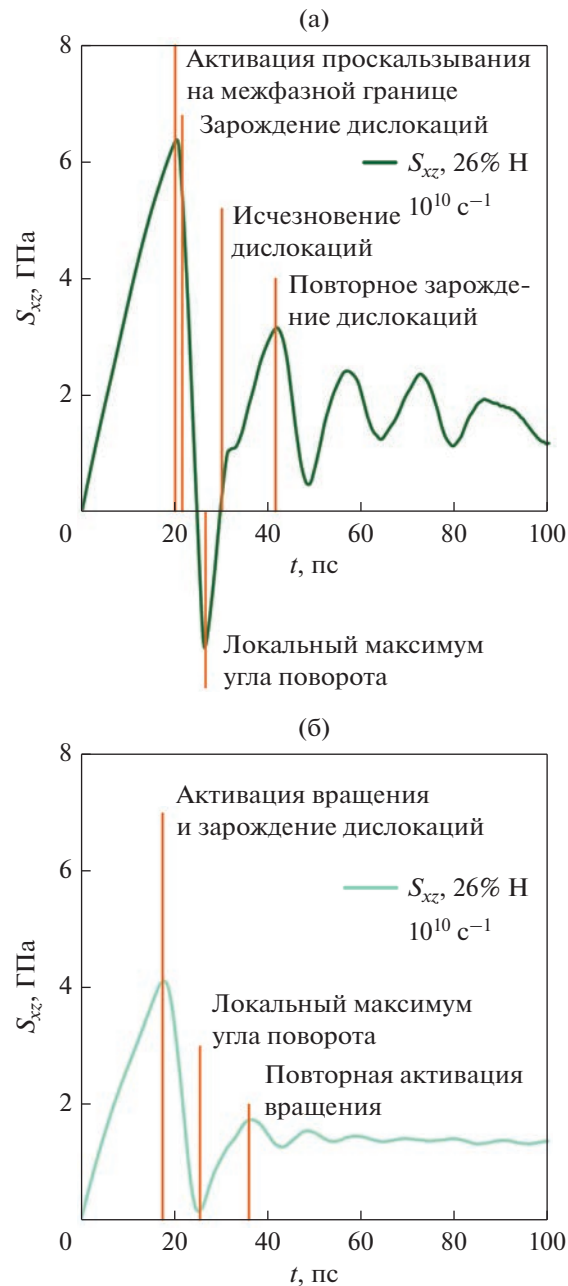


Рис. 4. Зависимость напряжения в системе от времени деформации для бикристалла малого размера при $T = 300 \text{ К}$: ϵ_{xz} -деформация, система без водорода (а); ϵ_{xz} -деформация, система с 26% Н (б).

Средний коэффициент теплового разупрочнения составляет -4 МПа/К .

МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

1. Скорость деформации 10^{10} с^{-1}

На рис. 4 отражены зависимости напряжения в системе без водорода и с водородом от времени для бикристалла малого размера и скорости де-

формации 10^{10} с^{-1} . Для более детального описания механизма пластической деформации рассмотрим случай для бикристалла меньшего размера без водорода и ϵ_{xz} -деформации (рис. 4а). Стадии развития пластической деформации при ϵ_{xz} -деформации и системы без водорода представлены на рис. 5. Максимальное достигнутое сдвиговое напряжение в этом случае составляет 6.4 ГПа . На рис. 5а видно формирование разрыва смещений верхней и нижней частей системы на

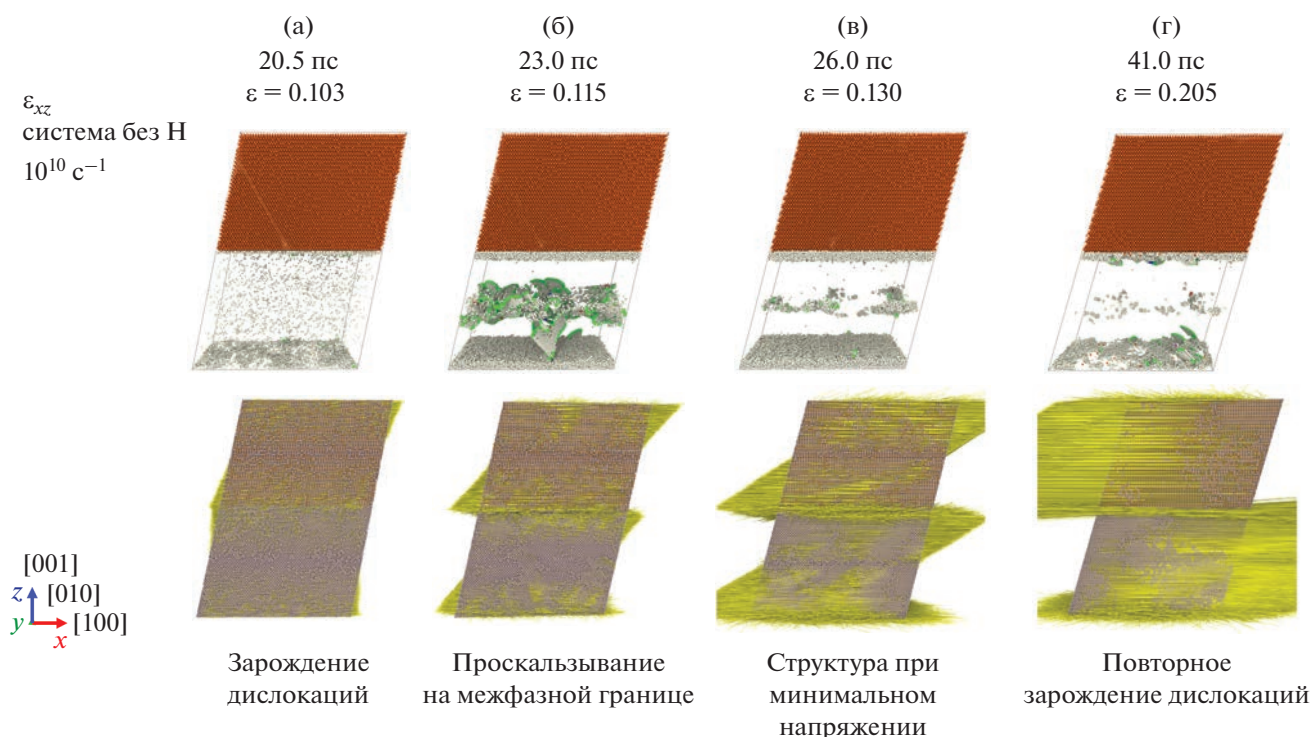


Рис. 5. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле: ε_{xz} -деформация, система без Н, скорость деформации 10^{10} с^{-1} , $T = 300 \text{ K}$. В верхней части рисунка показаны атомы меди (оранжевые точки on line), атомы алюминия, центральносимметричный параметр которых превосходит 5 (серые точки) и дислокационные сегменты (зеленые линии on line). В нижней части рисунка показаны все атомы системы и вектора их смещений из начального положения. а–г – разные стадии деформации.

межфазной границе. При этом алюминиевая часть системы свободна от дефектов.

Рисунок 5б демонстрирует распределение векторов смещений атомов. Отчетливо заметен разрыв смещений на межфазных границах, а характер распределения вдоль вертикального направления свидетельствует о вращении половинок бикристалла. При проскальзывании частей бикристалла относительно друг друга в алюминии вблизи межфазной границы формируется разупорядоченный слой атомов (рис. 5б и 5в), за счет которого становится возможным взаимное движение половинок системы. Скорость релаксации напряжений, связанная с вращением зерен, оказывается недостаточной для компенсации скорости внешней деформации, что приводит к активной генерации дислокаций в системе на момент времени 23 пс (см. рис. 5б). Формирование дислокаций происходит из слоя разупорядоченных атомов в алюминии вблизи обеих межфазных границ. Дислокации имеют типичный характер для ГЦК-системы с частичным вектором Бюргерса $[11\bar{2}]$, лежащим в плоскости (111). При увеличении сдвиговой деформации происходит интен-

сивное испускание дислокаций из разупорядоченного слоя вблизи межфазных границ, что приводит к значительному росту числа дислокаций в системе. Совместное действие двух механизмов пластической релаксации – межфазного проскальзывания при вращении частей системы и дислокационного скольжения – приводит к резкому понижению действующих в системе напряжений, а поскольку при активации вращения происходит согласованное движение атомов каждой из частей системы, то такой процесс обладает инерционностью, вследствие которого напряжения в системе понижаются в область отрицательных значений.

Провал напряжений в системе происходит на момент 26 пс до величины -2.3 ГПа и соответствует максимальному смещению атомов в горизонтальном направлении. Угол разориентировки в этот момент времени максимальный и составляет около 5° . Остановка вращения приводит к понижению скорости пластической релаксации, что вызывает рост сдвиговых напряжений, начиная с момента времени 26 пс. Испущенные дислокации, двигаясь в алюминиевой части системы, аннигилируют друг с другом, на рис. 5б вид-

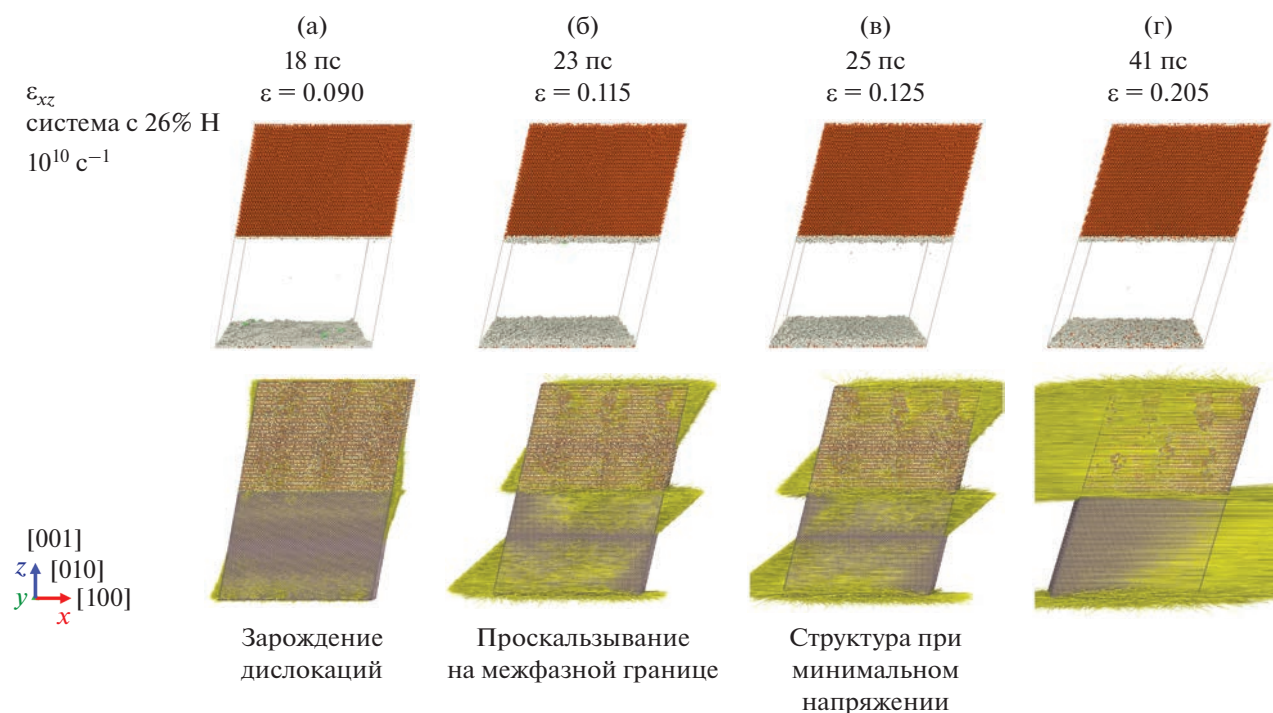


Рис. 6. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле: ϵ_{xz} -деформация, система с 26% концентрацией H, скорость деформации 10^{10} с^{-1} , $T = 300 \text{ К}$. В верхней части рисунка показаны атомы меди (оранжевые точки on line), атомы алюминия, центральносимметричный параметр которых превосходит 5 (серые точки) и дислокационные сегменты (зеленые линии on line). В нижней части рисунка показаны все атомы системы и вектора их смещений из начального положения. а–г – разные стадии деформации.

ны дефекты, образованные примерно посередине алюминиевой части системы в результате аннигиляции дислокационных сегментов. Дислокационные сегменты могут, приближаясь к противоположной межфазной границе, поглощаться разупорядоченным слоем атомов. Совместное действие аннигиляции и поглощения дислокаций приводит систему к состоянию без дислокаций на момент 26 пс (см. рис. 5в). Дальнейшая деформация ведет к чередованию циклов активного испускания и поглощения дислокаций межфазными границами (рис. 5г), в результате чего зависимости напряжений от времени приобретают зигзагообразный вид (см. рис. 4а).

Для системы с 26% концентрацией водорода в слое θ' -фазы зависимость напряжения в системе от времени деформации приведена на рис. 4б. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле с 26% концентрацией водорода отражены на рис. 6. В этом случае происходит активация проскальзывания и разориентировка двух частей бикристалла, дислокации появляются с межфазной границы (рис. 6а) на момент 18 пс, максимальное достигнутое сдвиговое напряжение в этом случае составляет 4 ГПа. По

сравнению с системой без водорода в данной системе активация пластического течения происходит раньше, что может быть объяснено понижением устойчивости материала θ' -фазы к сдвигу, как отмечалось в [23]. Первоначальное формирование дислокаций на межфазной границе на момент времени 18 пс (рис. 6а) приводит к быстрому нарушению структуры межфазной границы, в результате чего развивается проскальзывание вдоль границы с формированием разупорядоченного слоя атомов (рис. 6б, 6в, 6г). Дислокационные механизмы оказываются подавленными, поскольку скорости пластической релаксации за счет проскальзывания достаточны для снятия напряжений. Алюминиевая часть системы остается чистой от дислокаций на протяжении всей деформации (рис. 6). Падение напряжений после максимального значения происходит до величины 0.17 ГПа на 25 пс (см. рис. 4б). В этом случае не наблюдается провала сдвигового напряжения до отрицательных значений, что объясняется ранней активацией вращения частей системы, в результате чего силы, действующие на части системы, оказываются ниже и инерционность приводит к па-

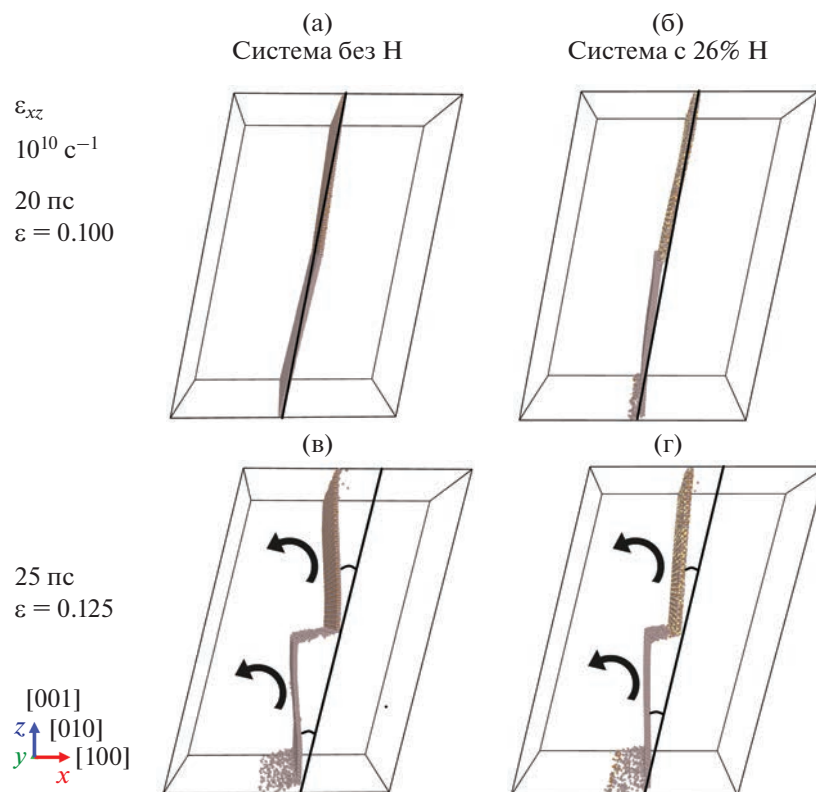


Рис. 7. Активация проскальзывания и поворота (а, б) и достижение максимального угла разориентировки (в, г) в малом бикристалле, $T = 300$ К. ϵ_{xz} -деформация, система без водорода (а, в); ϵ_{xz} -деформация, система с 26% Н (б, г).

дению напряжений, но не до отрицательных значений.

Участок на графике, соответствующий минимальному значению напряжений, соответствует локальному максимуму смещения атомов частей системы (рис. 6в). С дальнейшим развитием деформации дислокации в системе не образуются, происходит поворот обеих частей бикристалла на угол равный 5° против часовой стрелки с проскальзыванием по межфазной границе. При дальнейшей деформации этот угол поворота начинает уменьшаться.

На рис. 7 показаны моменты активации проскальзывания и поворота (рис. 7а, 7б) и достижения максимального угла разориентировки (рис. 7в, 7г) обеих частей бикристалла для системы без водорода и с 26% концентрацией водорода. Видно, что появление разориентировки активирует проскальзывание вдоль межфазной границы, что ведет к снижению напряжений в системе (см. рис. 7).

В случае ϵ_{xy} -деформации со скоростью 10^{10} с^{-1} дислокации начинают зарождаться с межфазных границ, а затем заполняют весь объем алюминия, как в случае системы с водородом, так и для си-

стемы без водорода (рис. 8). Пластическая релаксация в этом случае происходит за счет испускания дислокаций с межфазных границ. Дислокации в алюминии скользят по плоскостям (111) и имеют характер частичных дислокаций Шокли с вектором Бюргерса, направленным вдоль $[11\bar{2}]$. В системе без водорода максимальное напряжение в системе соответствует 7.9 ГПа, далее происходит зарождение первых петель в момент 27 пс (рис. 8а), а на момент 28.5 пс в алюминиевой части наблюдается большое количество дислокационных сегментов.

Развития проскальзывания по границам в этом случае не происходит и слой разупорядоченных атомов не формируется. Отсутствие поглощения дислокаций приводит к их накоплению в алюминиевой части. Так же отсутствие проскальзывания приводит к совместному деформированию обеих частей системы, а отсутствие вращения приводит к росту сдвиговых напряжений в слое θ' . Рост сдвиговых напряжений в слое θ' приводит к развитию пластического течения в нем, что происходит на момент 33 пс (рис. 8в).

Пластическое течение в θ' -фазе отчетливо видно по формированию локальных областей сме-

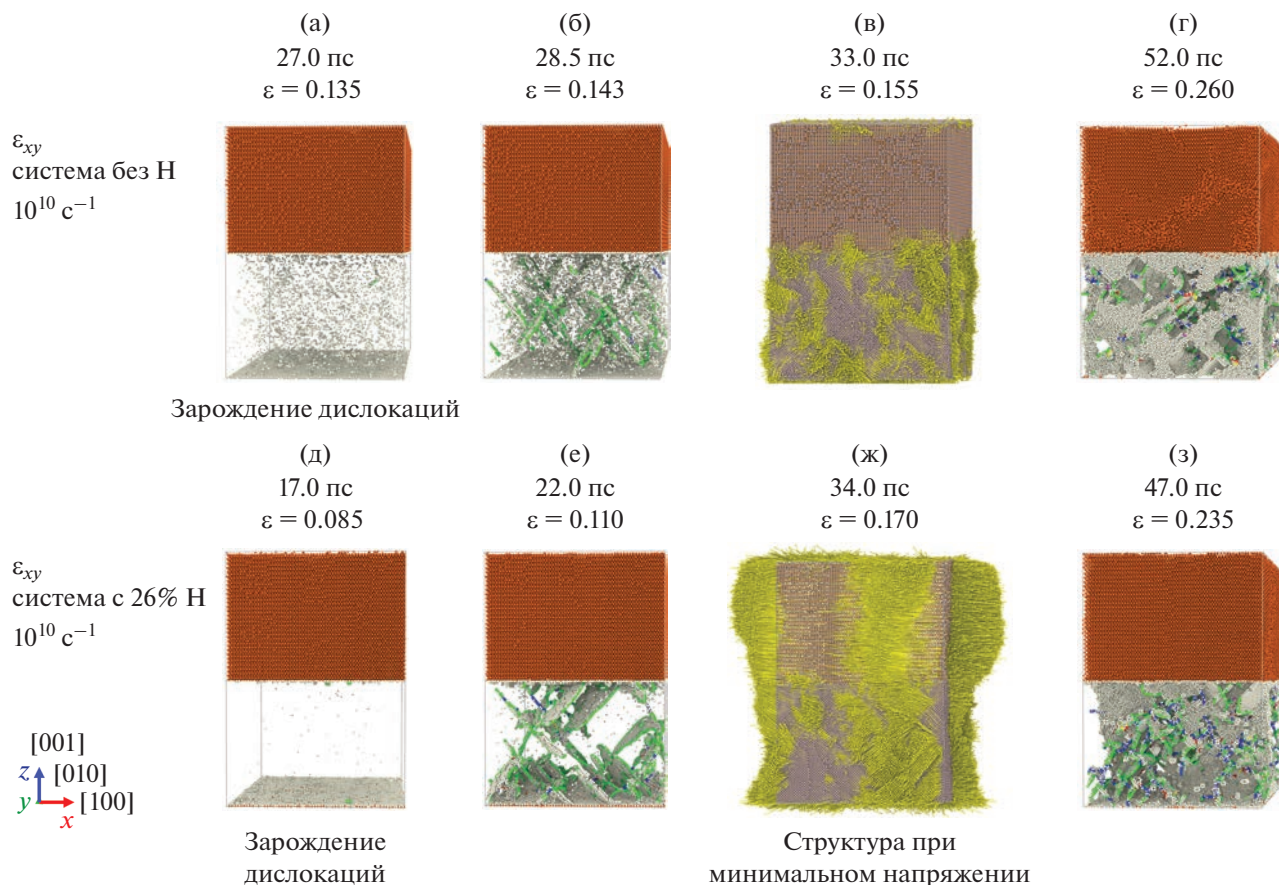


Рис. 8. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле: ε_{xy} -деформация; а–г — система без водорода, д–з — система с водородом, скорость деформации 10^{10} с^{-1} , $T = 300 \text{ К}$. На вкладках (а, б, г, д, е, з) показаны атомы меди (оранжевые точки on line), атомы алюминия, центральносимметричный параметр которых превосходит 5 (серые точки) и дислокационные сегменты (зеленые, синие, красные линии on line). На вкладках (в, ж) показаны все атомы системы и вектора их смещений из начального положения, видно, что в случае с водородом (ж) пластическая деформация развивается в объеме θ' .

щенных атомов. На 40 пс напряжения достигают минимальных значений 0.96 ГПа. Дальнейшая деформация ведет к активному пластическому течению в обеих частях системы (рис. 8г), приводящему к искажению межфазной границы и всей структуры бикристалла.

С добавлением водорода в слой θ' пластическое течение в системе начинается раньше, зарождение дислокаций на межфазной границе происходит в момент 17 пс (рис. 8д). Развитие пластической деформации в слое θ' начинается с момента 22 пс (рис. 8е), до этого в системе наблюдаются максимальные напряжения 5.4 ГПа. В сравнение с системой без водорода деформация в слое θ' при добавлении водорода происходит более хаотично (см. рис. 8ж и 8з), что связано со значительным понижением стойкости материала θ' к сдвигу. Минимальные напряжения в системе зарегистрированы на 34 пс и соответствуют 1.1 ГПа.

2. Скорость деформации $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$

При снижении скорости деформации до $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (в 20 раз) наблюдается та же тенденция к снижению напряжений в системе при добавлении атомов водорода (см. табл. 1). Зависимости напряжения от времени при обеих скоростях деформации имеют схожий вид, в системах наблюдаются аналогичные механизмы перехода от упругой деформации к пластической.

В случае системы без водорода происходит практически одновременная активация испускания дислокаций с межфазной границы и проскальзывание обеих межфазных границ (рис. 9); зарождение дислокаций начинается в момент времени 373 пс (рис. 9а) при напряжении около 6 ГПа. При дальнейшей деформации наблюдается увеличение плотности дислокаций в объеме алюминия вплоть до момента 376 пс, после чего дисло-

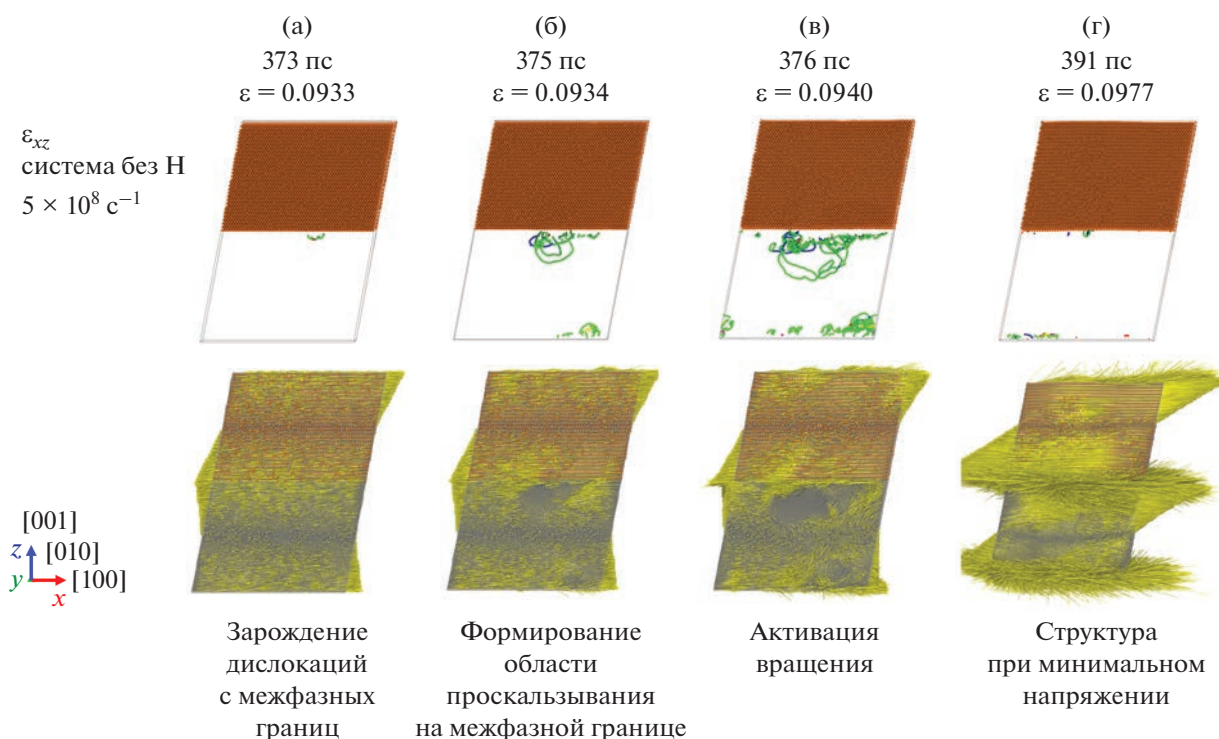


Рис. 9. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле: ϵ_{xz} -деформация, система без водорода, скорость деформации $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, $T = 300 \text{ К}$. В верхней части рисунка показаны атомы меди (оранжевые точки on line) и дислокационные сегменты (зеленые, синие и красные линии on line). В нижней части рисунка показаны все атомы системы и вектора их смещений из начального положения. а–г — разные стадии деформации.

кации аннигилируют и поглощаются аморфным слоем атомов. Дальнейшая деформация осуществляется преимущественно посредством поворота частей системы при проскальзывании границ.

Для системы с водородом (рис. 10) пластическое течение активируется формированием дислокаций на межфазной границе на момент 297 пс (рис. 10а) при напряжении 3.4 ГПа. Возникновение первых дислокаций на межфазных границах стимулирует образования аморфного слоя атомов. В этом случае разрыв векторов смещений возникает только на одной межфазной границе, вдоль которой и осуществляется проскальзывание частей системы. Развитие скольжения по межфазной границе подавляет дислокационный механизм пластичности.

На рис. 11 изображены стадии развития пластической деформации при ϵ_{xy} -деформации для бикристалла малого размера и скорости деформации $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Здесь видно, что для системы с водородом дислокации начинают зарождаться с нижней межфазной границы, и активация пластического течения происходит раньше, на 326 пс (рис. 11е). Для системы без водорода пластиче-

ское течение активируется на 503 пс (рис. 11б). При добавлении водорода в систему в структуре θ' после активации пластического течения практически сразу происходит нарушение идеальной кристаллической структуры. Для системы без водорода идеальная кристаллическая структура слоя θ' сохраняется значительно дольше. Максимальные напряжения для системы без водорода составляют 7.5 ГПа, для системы с водородом — 6 ГПа.

3. Влияние температуры

В случае ϵ_{xy} -деформации (см. рис. 2) провалы в напряжениях до отрицательных значений на графике зависимости от времени деформации не наблюдаются ввиду отсутствия проскальзывания на межфазных границах в системе и последующего поворота частей бикристалла. Для ϵ_{xz} -деформации в случае систем без водорода (см. рис. 2) на графике наблюдаются провалы в напряжениях до отрицательных значений. Установлено, что провалы в напряжениях сохраняются для всех рассмотренных температур. Это связано с тем, что даже при повышении температуры механизмы

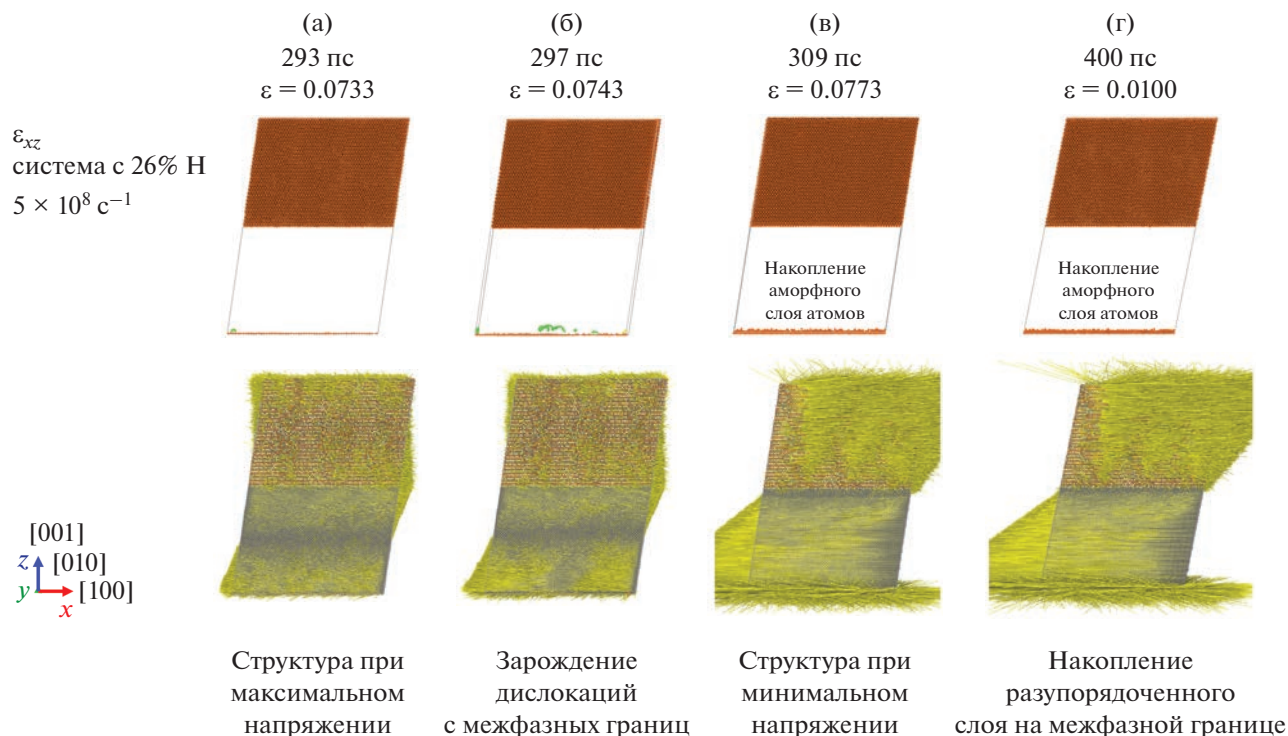


Рис. 10. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле: ϵ_{xz} -деформация, система с 26% концентрацией Н, скорость деформации $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, $T = 300 \text{ К}$. В верхней части рисунка показаны атомы меди (оранжевые точки on line) и дислокационные сегменты (зеленые линии on line). В нижней части рисунка показаны все атомы системы и вектора их смещений из начального положения. а–г — разные стадии деформации.

пластической деформации сохраняются. Снижение критических напряжений с увеличением температуры укладывается с хорошей точностью на линейную зависимость (см. рис. 3). Средний коэффициент температурной чувствительности, оцененный по МД-данным, равен -4 МПа/К .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики проведено исследование механизмов пластической деформации, возникающих при сдвиговой деформации в Al/θ' -бикристаллах в отсутствии водорода и с насыщенным водородом слоем θ' -фазы. Для каждого состояния рассмотрены два размера систем и два направления сдвига $[100](001)_{\text{Al}}$ и $[100](010)_{\text{Al}}$. Характер пластической деформации при сдвиге в значительной мере зависит от направления деформации, а наличие водорода понижает величину критических напряжений активации пластической релаксации, сохраняя основной механизм пластической деформации.

При ϵ_{xz} -деформации системы без водорода пластическая релаксация активируется при формировании дислокационных петель в алюминии на межфазной границе при напряжении 6.4 ГПа.

Появление дефектов на межфазной границе приводит к формированию разупорядоченного слоя атомов вблизи межфазных границ, вдоль которого осуществляется проскальзывание и поворот частей системы. В случае системы, не содержащей водорода, дальнейшая пластическая релаксация осуществляется также за счет дислокационного механизма, проскальзывания вдоль межфазных границ и разориентировки кристаллитов. Присутствие водорода в объеме слоя θ' , приводит к более раннему зарождению дислокаций вблизи межфазной границы в силу снижения стойкости материала θ' к сдвигу. Активация пластического течения происходила при напряжении 4 ГПа. Зарождение дислокаций провоцирует межфазное проскальзывание, скорость которого оказывается достаточной для эффективного снятия напряжений, в результате чего пластическая релаксация в дальнейшем развивалась за счет межфазного скольжения. При деформации ϵ_{xz} наблюдается поворот каждой части системы на угол 5° против часовой стрелки как для системы без водорода, так и для системы с водородом.

При ϵ_{xy} -деформации пластическая релаксация происходит за счет генерации и последующего скольжения дислокаций в алюминии, а также

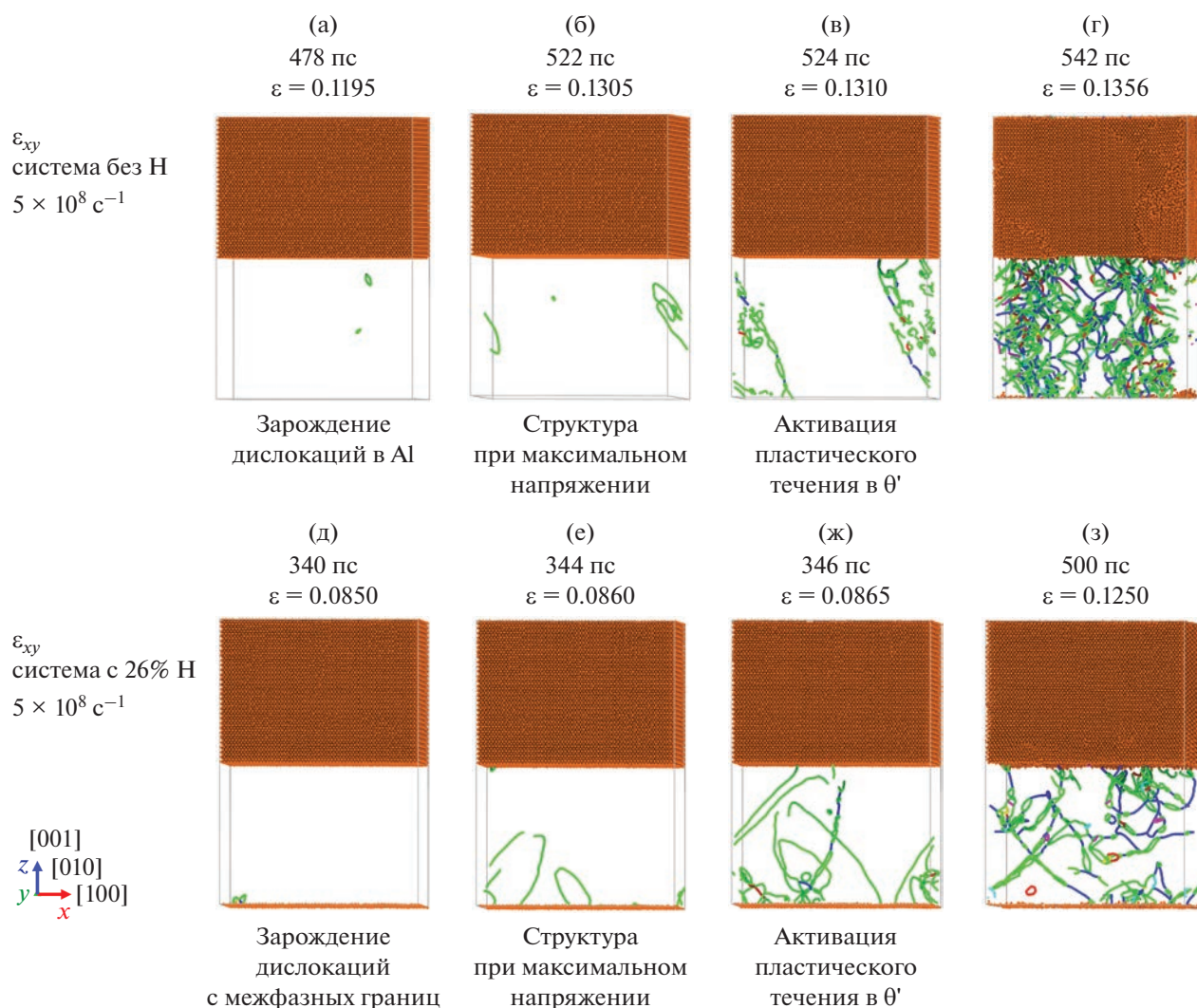


Рис. 11. Стадии развития пластической деформации в малом бикристалле: ϵ_{xy} -деформация. а–г — система без водорода, д–з — с водородом, скорость деформации $5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$. Показаны атомы меди (оранжевые точки on line) и дислокационные сегменты (зеленые, синие и красные линии on line).

пластической релаксации в материале θ' , имеющей не дислокационную природу. Введение водорода в систему приводит к существенному понижению величины критических напряжений от 7.5 до 5.5 ГПа. Это связано с более низкой стойкостью материала θ' -фазы к сдвигу. Насыщенный водородом слой θ' демонстрировал более раннее нарушение кристаллической структуры при деформации.

Увеличение толщины алюминиевой прослойки в два раза не сказывается на величине критических напряжений и механизмах пластической релаксации. Понижение скорости деформации в 20 раз приводит к уменьшению пороговых напряжений для систем без водорода на 5%. Слабую скоростную чувствительность алюминиевого

сплава ранее фиксировали в эксперименте на динамический сдвиг [44]. Системы, содержащие водород, демонстрируют большую чувствительность к скорости деформации, для них снижение напряжений составляет 20%. Нагрев системы приводит к понижению критических напряжений с температурной чувствительностью -4 МПа/К .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-71-10038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson W.H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids // Nature. 1875. V. 11. № 281. P. 393.

2. Merrick R.D. An overview of hydrogen damage to steel at low temperature // *Mater. Perform.* 1989. V. 28. P. 53–55.
3. Safyari M., Moshtaghi M., Kuramoto S. Environmental hydrogen embrittlement associated with decohesion and void formation at soluble coarse particles in a cold-rolled Al–Cu based alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2021. V. 799. P. 139850.
4. Su H., Toda H., Shimizu K., Uesugi K., Takeuchi A., Watanabe Y. Assessment of hydrogen embrittlement via imagebased techniques in Al–Zn–Mg–Cu aluminum alloys // *Acta Mater.* 2019. V. 176. P. 96–108.
5. Tsuru T., Shimizu K., Yamaguchi M., Itakura M., Ebi-hara K., Bendo A., Matsuda K., Toda H. Hydrogen-accelerated spontaneous microcracking in high-strength aluminium alloys // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 1998.
6. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Зернограничное проскальзывание по специальным асимметричным границам зерен в бикристаллах Al. Атомистическое молекулярно-динамическое моделирование // *Физика металлов в металловедении.* 2021. Т. 122. № 11. С. 1187–1195.
7. Hua A., Zhao J. Shear direction induced transition mechanism from grain boundary migration to sliding in a cylindrical copper bicrystal // *Int. J. Plast.* 2022. V. 156. P. 103370.
8. Yao B.N., Liu Z.R., Legut D., Kong X.F., Germann T.C., Zhang H.J., Zhang R.F. Cooperative roles of stacking fault energies on dislocation nucleation at bimetal interface through tunable potentials // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 193. P. 110416.
9. Волков А.Ю., Калонов А.А., Завалишин В.А., Глухов А.В., Комкова Д.А., Антонов Б.Д. Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-компози- тов // *Физика металлов в металловедении.* 2020. Т. 121. № 6. С. 628–634.
10. Shayanpoor A.A., Rezaei Ashtiani H.R. Microstructural and mechanical investigations of powder reinforced interface layer of hot extruded Al/Cu bimetallic composite rods // *J. Manuf. Process.* 2022. V. 77. P. 313–328.
11. Kim I.K., Hong S. Effect of heat treatment on the bending behavior of tri-layered Cu/Al/Cu composite plates // *Mater. Des.* 2013. V. 47. P. 590–598.
12. Han J., Li S., Gao X., Huang Z., Wang T., Huang Q. Effect of annealing process on interface microstructure and mechanical property of the Cu/Al corrugated clad sheet // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V. 23. P. 284–299.
13. Sas-Boca I.M., Iluțiu-Varvara D.A., Tintelecan M., Aciu C., Frunză D.I., Popa F. Studies on Hot-Rolling Bonding of the Al–Cu Bimetallic Composite // *Materials.* 2022. V. 15. № 24. P. 8807.
14. Krasnikov V.S., Mayer A.E. Initiation and Mechanisms of Plasticity in Bimetallic Al–Cu Composite // *Metals.* 2023. V. 13. № 1. P. 102.
15. Zhang J., Ma A., Wang J., Liu C., Xie J., Jia Y. Grain boundary heredity from Cu/Al solid–liquid interface via diffusion during the solidification processes // *Chem. Phys.* 2022. V. 552. P. 111369.
16. Bourgeois L., Dwyer C., Weyland M., Nie J.-F., Muddle B.C. Structure and energetics of the coherent interface between the θ' precipitate phase and aluminium in Al–Cu // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 18. P. 7043–7050.
17. Gazizov M.R., Boev A.O., Marioara C.D., Andersen S.J., Holmestad R., Kaibyshev R.O., Aksyonov D.A., Krasnikov V.S. The unique hybrid precipitate in a peak-aged Al–Cu–Mg–Ag alloy // *Scr. Mater.* 2021. V. 194. P. 113669.
18. Шуркин П.К., Акопян Т.К., Лелягин Н.В. Влияние микродобавки индия на структуру и упрочнение бинарных Al–Cu-сплавов // *Физика металлов в металловедении.* 2021. Т. 122. № 8. С. 866–872.
19. Ma Z., Zhan L., Liu C., Xu L., Xu Y., Ma P., Li J. Stress-level-dependency and bimodal precipitation behaviors during creep ageing of Al–Cu alloy: Experiments and modeling // *Int. J. Plast.* 2018. V. 110. P. 183–201.
20. Krasnikov V.S., Mayer A.E. Dislocation dynamics in aluminum containing θ' -phase: Atomistic simulation and continuum modeling // *Int. J. Plast.* 2019. V. 119. P. 21–42.
21. Krasnikov V.S., Mayer A.E., Pogorelko V.V., Gazizov M.R. Influence of θ' Phase Cutting on Precipitate Hardening of Al–Cu Alloy during Prolonged Plastic Deformation: Molecular Dynamics and Continuum Modeling // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 11. P. 4906.
22. Krasnikov V.S., Gazizov M.R., Mayer A.E., Bezborodova P.A., Pogorelko V.V., Kaibyshev R.O. Prediction of the strength of aged Al–Cu alloys with non-hybrid and hybrid $\{100\}$ Al plates // *Comput. Mater. Sci.* 2022. V. 207. P. 111331.
23. Adlakha I., Garg P., Solanki K.N. Revealing the atomistic nature of dislocation-precipitate interactions in Al–Cu alloys // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 797. P. 325–333.
24. Zhang P., Bian J.J., Zhang J.Y., Liu G., Weiss J., Sun J. Plate-like precipitate effects on plasticity of Al–Cu alloys at micrometer to sub-micrometer scales // *Mater. Des.* 2020. V. 188. P. 108444.
25. Liu G., Wang S., Misra A., Wang J. Interface-mediated plasticity of nanoscale Al–Al₂Cu eutectics // *Acta Mater.* 2020. V. 186. P. 443–453.
26. Krasnikov V.S., Bezborodova P.A., Mayer A.E. Effect of hydrogen accumulation on θ' precipitates on the shear strength of Al–Cu alloys // *Int. J. Plast.* 2022. V. 159. P. 103475.
27. Krasnikov V.S., Mayer A.E., Pogorelko V.V. Prediction of the shear strength of aluminum with θ phase inclusions based on precipitate statistics, dislocation and molecular dynamics // *Int. J. Plast.* 2020. V. 128. P. 102672.
28. Krasnikov V.S., Mayer A.E., Pogorelko V.V., Gazizov M.R. Influence of θ' -phase cutting on precipitate hardening of al–cu alloy during prolonged plastic deformation: molecular dynamics and continuum modeling // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 4906.
29. Kanel G.I., Zaretsky E.B., Razorenov S.V., Ashitkov S.I., Fortov V.E. Unusual plasticity and strength of metals at ultra-short load durations // *Phys. Usp.* 2017. V. 60. P. 490–508.

30. Zuanetti B., McGrane S.D., Bolme C.A., Prakash V. Measurement of elastic precursor decay in pre-heated aluminum films under ultra-fast laser generated shocks // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. № 19. P. 195104.
31. Majchrzak E., Poteralska J. Numerical-analysis-of-short-pulse-laser-interactions-with-thin-metal-film // *Archives of foundry eng.* 2010. V. 10. P. 123–128.
32. Путилин В.А., Камашев А.В. Формирование упрочненного слоя в хромистых сталях при обработке короткоимпульсным лазерным излучением // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2018. Т. 20. № 4–2. С. 290–292.
33. Ромашевский С.А., Ашитков С.И., Агранат М.Б. Фемтосекундная лазерная технология обработки твердотельных материалов: создание функциональных поверхностей и селективная модификация наноразмерных слоев // *Теплофизика высоких температур.* 2018. Т. 56. № 4. С. 609–630.
34. Kumar P., Garg P., Solanki K.N., Adlakha I. Effect of hydrogen on the ideal shear strength in metals and its implications on plasticity: A first-principles study // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. V. 46. № 50. P. 25726–25737.
35. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19.
36. Zhou X.W., Ward D.K., Foster M.E. A bond-order potential for the Al–Cu–H ternary system // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 5215–5228.
37. Meng X., Leng X., Shan C., Zhou L., Zhou J., Huang S., Lu J. Vibration fatigue performance improvement in 2024-T351 aluminum alloy by ultrasonic-assisted laser shock peening // *Int. J. Fatigue.* 2023. V. 168. P. 107471.
38. Nakamura M., Takahashi K., Saito Y. Effect of Shot and Laser Peening on Fatigue Strength of Additively Manufactured Aluminum Alloy with Rough Surfaces // *J. Mater. Eng. Perform.* 2023. V. 32. № 4. P. 1589–1600.
39. Li B., Qin Z., Zhang H., Xue H. The effects of laser peening treatment on the very high cycle fatigue properties for AA2024-T351 alloy using a crystal plasticity framework // *Eng. Fract. Mech.* 2022. V. 275. P. 108840.
40. Hirel P. Atomsk: a tool for manipulating and converting atomic data files // *Comput. Phys. Commun.* 2015. V. 197. P. 212–219.
41. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009. V. 18. № 1. P. 015012.
42. Stukowski A., Bulatov V.V., Arsenlis A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces // *Model. Simulat. Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 20. P. 085007.
43. Kelchner C.L., Plimpton S.J., Hamilton J.C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 11085.
44. Kuzmin V.A., Galiev F.F., Pushkov V.A., Sherstobitov E.S., Koshatova E.V., Gerasimov S.I., Mishustin A.T. A Study of the Deformation of a Low-Density Aluminum–Lithium Alloy under Impact Compression and Localized Shear // *Physics of Metals and Metallography.* 2022. V. 123. № 10. P. 1017–1023.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Gd_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

© 2023 г. А. В. Свалов^{a, *}, И. В. Бекетов^{a, b}, А. Д. Максимов^b, А. И. Медведев^b,
Д. С. Незнахин^a, А. В. Архипов^a, Г. В. Курляндская^a

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

^bИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: andrey.svalov@urfu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 26.07.2023 г.

Электрофизическим методом искрового разряда получены наночастицы оксида гадолиния. Особенности их структуры, магнитные и магнитокалорические свойства сравнительно проанализированы. По данным рентгенофазового анализа синтезированные наночастицы Gd_2O_3 содержат две кристаллографические фазы: кубическую и моноклинную. Изменение магнитной части энтропии ΔS_M было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла. Максимальная величина ΔS_M для амплитуды изменения магнитного поля 2 Тл составила примерно 17 Дж/(кг К) и наблюдалась при температуре 2.5 К.

Ключевые слова: оксид гадолиния, искровой разряд, фазовый состав, кривые намагничивания, магнитокалорический эффект, криогенные температуры

DOI: 10.31857/S0015323023600776, **EDN:** DOKSQF

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы оксида гадолиния продолжают привлекать внимание исследователей как материал, имеющий большой потенциал для использования в устройствах преобразования УФ- и ИК-излучений в видимый свет [1], в качестве контрастного агента для такого диагностического метода как магниторезонансная томография [2]. Сравнительно недавно интерес к данному материалу усилился в связи с возможностью использовать оксид гадолиния Gd_2O_3 как рабочее тело для систем криогенного магнитного охлаждения [3–5]. В последние годы необходимость в охлаждении в области криогенных температур заметно увеличилась для сжижения гелия и водорода, а также создания криогенных сред для квантовых вычислений [6]. Ожидается, что магнитное охлаждение придет на смену традиционной технологии, основанной на расширении рабочего газа. Магнитное охлаждение базируется на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), который заключается в изменении температуры магнитного образца при его намагничивании или размагничивании. МКЭ исследуют уже на протяжении столетия, но только современный прогресс в области материаловедения, в том числе и возможность получения ансамблей наночастиц с заданными свойствами и суспензий на их основе

приближает выход устройств магнитного охлаждения в широкую практику [7, 8].

Известно, что магнитокалорические свойства наноструктурированных материалов зависят не только от химического состава и кристаллической структуры, как у объемного материала, но и от ряда других факторов [9]. В частности, особенности МКЭ наночастиц определяются размером частиц, их концентрацией, взаимодействием между ними, наличием магнитоупорядоченного ядра и разупорядоченной оболочки и особенностями свойств поверхности, определяющими возможность получения устойчивых суспензий на их основе [10]. Кроме того, порошки обладают дополнительной гибкостью с точки зрения конструирования конкретных устройств, так как на их основе могут быть получены полимерные композиции различного типа и суспензии с использованием стабилизаторов различного типа.

Одним из основных параметров магнитокалорического эффекта является величина изменения магнитной части энтропии ΔS_M . Первые работы по исследованию МКЭ частиц оксида гадолиния [3, 4] показали, что по данному параметру частицы Gd_2O_3 не уступают бинарным и тройным интерметаллическим соединениям на основе редкоземельных элементов, которые рассматриваются

как перспективные материалы для криогенного магнитного охлаждения [11].

Проведенные ранее исследования МКЭ оксида гадолиния были осуществлены на образцах, полученных химическими методами, будь то наностержни [12], нанотрубки [3] или наночастицы, встроенные в периодическую пористую матрицу SiO_2 [4, 5]. В настоящей работе наночастицы оксида гадолиния были получены электрофизическим методом искрового разряда. Этот метод широко используется для приготовления наночастиц самых разных материалов (металлов, сплавов, полупроводников, оксидов) и различных размеров вплоть до единиц нанометров [13, 14]. Технологические параметры синтеза (изменение энергии, выделяющейся в разрядном промежутке, напряжения заряда емкостного накопителя и расстояния между электродами) позволяют варьировать размер получаемых частиц, а состав рабочего газа влияет на особенности фазового состава.

Настоящая работа посвящена исследованию кристаллической структуры, магнитных и магнитокалорических свойств наночастиц оксида гадолиния Gd_2O_3 , полученных методом искрового разряда.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы оксида гадолиния были получены электрофизическим методом искрового разряда. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Разряд осуществляли в атмосфере азота с небольшим содержанием кислорода при давлении 0.12 МПа. В качестве электродов использовали цилиндрические прутки гадолиния (Goodfellow, 99.9%) диаметром 6 мм. Частота следования разрядных импульсов составляла 60 Гц. Компрессор установки обеспечивал циркуляцию рабочего газа с расходом 70 л/мин. Частицы порошка, образующиеся в процессе искрового разряда, вместе с потоком рабочего газа проходили через ловушку инерционного типа, в которой отделяли крупные микронные частицы, а наноразмерные частицы собирались на поверхности фильтра.

Рентгенофазовый анализ наночастиц, извлеченных из фильтра, осуществляли на дифрактометре D8 DISCOVER (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Обработка дифрактограмм выполнена с использованием программы полнопрофильного анализа TOPAS 3 (Bruker, Германия). Величину удельной поверхности определяли методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) по низкотемпературной адсорбции азота [15].

Магнитные измерения проводили на базе измерительного комплекса PPMS DynaCool 9T. Измеряли как температурные зависимости намаг-

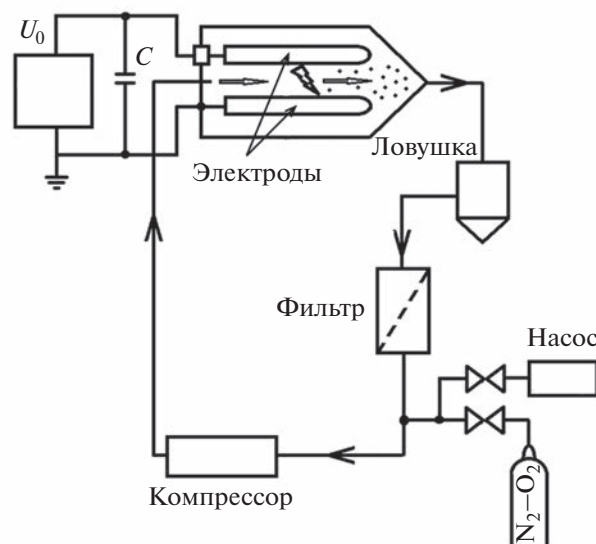


Рис. 1. Принципиальная схема установки для получения наночастиц электрофизическим методом искрового разряда. Основные части установки обозначены на схеме; U_0 — генератор импульсов напряжения; C — конденсатор.

ненности $M(T)$ по методике ZFC–FC [15], так и кривые намагничивания при разных температурах в температурном интервале от 2 до 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Средний диаметр частиц порошка, определенный по величине удельной поверхности, составил около 8 нм. Рентгенофазовый анализ показал, что порошки Gd_2O_3 содержат две фазы: кубическую ($Ia-3$) и моноклинную ($C2/m$), причем большую часть объема образцов (~ 60 мас. %) составляет кубическая фаза (рис. 2). При этом область когерентного рассеяния (ОКР) для обеих фаз составила примерно 3 нм. Соотношение величин среднего диаметра, полученного из данных БЭТ и ОКР, свидетельствует о том, что наночастицы Gd_2O_3 , скорее всего, состоят из кристаллического ядра и рентгено-аморфной оболочки.

Кривые температурной зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные по методике ZFC–FC при величине поля $\mu_0 H = 0.01$ Тл, совпадают, т.е. ZFC не отличается от FC. На них отсутствуют какие-либо особенности (рис. 3). Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi$, измеренная при $\mu_0 H = 0.01$ Тл, хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в рамках закона Кюри–Вейса:

$$\chi = C_C / (T - \theta), \quad (1)$$

где C_C — константа Кюри, θ — парамагнитная температура Кюри. Величина $\theta \approx -3$ К, что свиде-

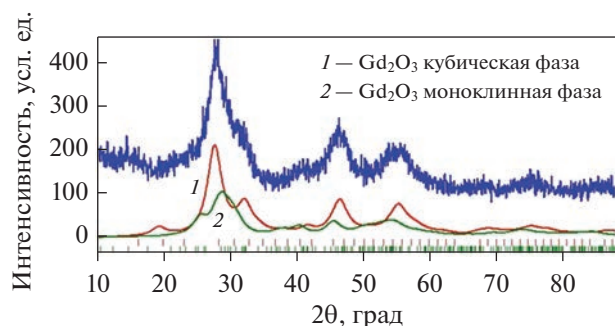


Рис. 2. Дифрактограмма порошка Gd_2O_3 , полученного методом искрового разряда: синяя линия — экспериментальные данные; 1 и 2 — результаты подгонки с использованием программы TOPAS 3 для анализа профиля.

тelleствует об антиферромагнитном взаимодействии между магнитными моментами ионов Gd^{3+} и хорошо согласуется с литературными данными для наночастиц оксида гадолиния [16, 17]. Отсутствие особенностей на кривых ZFC–FC означает, что температура Нееля исследованных наночастиц Gd_2O_3 меньше 2 К. Для кубической фазы Gd_2O_3 в объемном состоянии отсутствие магнитного упорядочения было подтверждено данными других исследователей до температур вплоть до 1.2 К, для моноклинной фазы антиферромагнитное упорядочение возникает в интервале температур 3.4–3.9 К [18]. Однако в случае наночастиц влияние размерного фактора может приводить к заметному снижению температуры возникновения магнитного упорядочения [19], поэтому температура Нееля моноклинной фазы в исследованных частицах Gd_2O_3 может лежать ниже 2 К.

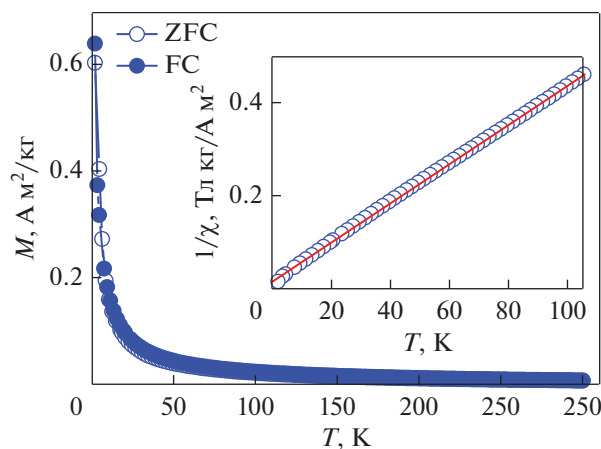


Рис. 3. Зависимости магнитного момента от температуры для порошка Gd_2O_3 , измеренные по методике ZFC–FC при $\mu_0 H = 0.01$ Тл. На вставке показана температурная зависимость обратной восприимчивости (точки), описываемая законом Кюри–Вейсса (линия).

Используя выражение для константы Кюри:

$$C_C = n\mu^2/3k, \quad (2)$$

где n — плотность носителей магнитных моментов, μ — магнитный момент, k — константа Больцмана, была определена величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = (6.7 \pm 0.2)\mu_B/\text{Gd}$, что меньше $\mu_{\text{эфф}} = 7.94\mu_B$ для свободного иона Gd^{3+} . Подобное уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ наблюдали ранее для наночастиц и наностержней Gd_2O_3 и связывали с размером объектов [12, 17]. Также недавно было показано, что при диаметре частиц Gd_2O_3 в диапазоне 20–50 нм, на поверхности частиц формируется слой толщиной 2–10 нм с пониженной намагниченностью [20].

Полевые зависимости намагниченности исследованных наночастиц Gd_2O_3 характеризуются отсутствием гистерезиса и остаточной намагниченности. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые $M(H)$ для некоторых температур. Здесь же приведена нормированная зависимость $M(H)$ для $T = 2$ К, построенная с помощью функции Бриллюэна $B_J(\mu H/k_B T)$, где $\mu = g\mu_B J$, J — угловой момент иона Gd^{3+} , $g = 2$ — множитель Ланде. Видно, что экспериментальная кривая $M(H)$ имеет более пологий ход, чем расчетная, описывающая намагниченность идеального парамагнетика. Такое расхождение обычно связывают с наличием в образце заметных антиферромагнитных взаимодействий дипольной или обменной природы [21]. Данный результат коррелирует с полученной выше отрицательной величиной θ .

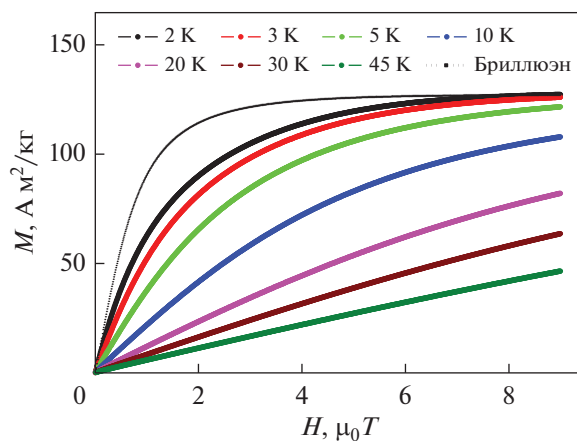


Рис. 4. Кривые намагничивания для порошка Gd_2O_3 , измеренные при разных температурах, и нормированная зависимость $M(H)$ для $T = 2$ К, построенная с помощью функции Бриллюэна.

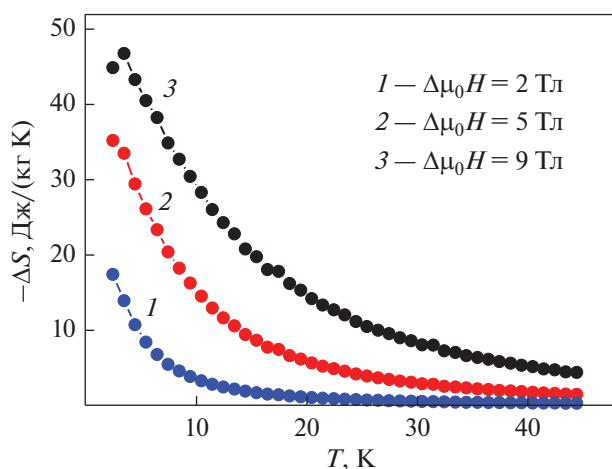


Рис. 5. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии наночастиц Gd_2O_3 , полученных методом искрового разряда.

Изменение магнитной части энтропии ΔS_M было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла:

$$\Delta S_M = - \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (3)$$

где H – магнитное поле, M – намагниченность, T – температура. Кривые намагничивания измеряли в поле до 9 Тл в температурном интервале от 2 до 45 К с шагом 1 К.

Температурные зависимости $\Delta S_M(T)$ для различных амплитуд изменения поля $\Delta\mu_0 H$ представлены на рис. 5. Зависимости $-\Delta S_M(T)$ демонстрируют типичное парамагнитное поведение с резким увеличением величины $-\Delta S_M$ при приближении к низким температурам. Наличие пика на зависимости $-\Delta S_M(T)$ при $T = 3.5$ К наблюдали только для $\Delta\mu_0 H > 7$ Тл. Недостаток данных в области самых низких температур не исключает возможности, что данный пик является артефактом.

Величина ΔS_M , измеренная при $\Delta\mu_0 H = 5$ Тл, не уступает аналогичному параметру для частиц Gd_2O_3 , приготовленных методом химического синтеза [4], и превосходит величину ΔS_M для поликристаллического гадолиния вблизи температуры фазового перехода при амплитуде внешнего магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 2$ Тл, которое может быть создано системами на основе современных постоянных магнитов [22, 23].

Природа такой большой величины МКЭ в наночастицах Gd_2O_3 в настоящее время является предметом дискуссий. В первую очередь это связывают с большой величиной магнитного момента гадолиния $\mu_{\text{нас}} = g\mu_B J \approx 7\mu_B$. Известно, что наибольшая величина МКЭ наблюдается вблизи

температуры фазового перехода [8]. Поэтому в работе [4] высказано предположение, что максимальные значения зависимости $\Delta S_M(T)$ связаны с фазовым переходом из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла, которое обусловлено разориентацией спинов на поверхности частиц. Авторы работы [5] связывают большую величину МКЭ с возможным магнитным фазовым переходом в оксиде гадолиния из парамагнитной фазы в антиферромагнитную при $T < 2$ К. Результаты настоящих исследований находятся в согласии с данным предположением, если учесть полученную величину температуры Кюри–Вейсса $\theta \approx -3$ К и наличие моноклинной фазы в наночастицах Gd_2O_3 , в которой ранее наблюдали возникновение антиферромагнитного упорядочения при $T \sim 3$ К [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы Gd_2O_3 были синтезированы электрофизическим методом искрового разряда. Их средний размер, определенный из данных измерения удельной поверхности, составил примерно 8 нм. Порошки Gd_2O_3 содержали две фазы: кубическую и моноклинную, причем большую часть объема образцов (~ 60 мас. %) составляла кубическая фаза.

Полученные максимальные значения изменения магнитной части энтропии ΔS_M исследованных наночастиц Gd_2O_3 не уступают величине ΔS_M наночастиц Gd_2O_3 , полученных химическими методами, а также бинарных и тройных интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов.

Метод искрового разряда является перспективной технологией изготовления нанопорошков оксида гадолиния как материала для систем криогенного магнитного охлаждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00025, <https://rscf.ru/project/23-29-00025/> ФГАОУВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Свердловская обл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пустоваров В.А., Трофимова Е.С., Кузнецова Ю.А., Зацепин А.Ф. Антистоксова люминесценция нанокристаллов Gd_2O_3 , легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 14. С. 42–49.
2. Fang J., Chandrasekharan P., Liu X.-L., Yang Y., Lv Y.-B., Yang C.-T., Ding J. Manipulating the surface coating of ultra-small Gd_2O_3 nanoparticles for improved T1-weighted MR imaging // Biomaterials. 2014. V. 35. P. 1636–1642.
3. Paul R., Paramanik T., Das K., Sen P., Satpati B., Das I. Magnetocaloric effect at cryogenic temperature in gad-

- olinium oxide nanotubes // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 417. P. 182–188.
4. Zeleňáková A., Hrubovčák P., Kapusta O., Zeleňák V., Franco V. Large magnetocaloric effect in fine Gd_2O_3 nanoparticles embedded in porous silica matrix // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 122412–5.
5. Zeleňáková A., Hrubovčák P., Berkutova A., Šofranko O., Kučerka N., Ivankov O., Kuklin A., Girman V., Zeleňák V. Gadolinium-oxide nanoparticles for cryogenic magnetocaloric applications // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 2282–11.
6. Yang Z.W., Qin S., Zhang J., Lu D., Zhao H., Kang C., Cui H., Long Y., Zeng Y.-J. Gadolinium oxyorthogermanate Gd_2GeO_5 : An efficient solid refrigerant material for magnetic cryocoolers // Mater. Today Phys. 2022. V. 27. P. 100810–7.
7. Taskaev S., Khovaylo V., Karpenkov D., Radulov I., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., Gunderov D., Skokov K., Gutfleisch O. Plastically deformed Gd-X (X = Y, In, Zr, Ga, B) solid solutions for magnetocaloric regenerator of parallel plate geometry // J. Alloys Compd. 2018. V. 754. P. 207–214.
8. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
9. Doblas D., Moreno-Ramírez L.M., Franco V., Conde A., Svalov A.V., Kurlyandskaya G.V. Nanostructuring as a procedure to control the field dependence of the magnetocaloric effect // Mater. Des. 2017. V. 114. P. 214–219.
10. Franco V., Conde A. Magnetic refrigerants with continuous phase transitions: Amorphous and nanostructured materials // Scr. Mater. 2012. V. 67. P. 594–599.
11. Li L., Yan M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration // J. Alloys Compd. 2020. V. 823. P. 153810–15.
12. Hazarika S., Morozkin A.V., Gururaj K., Nama R., Pradeep K.G., Nirmala R. Magnetic and magnetocaloric properties of rare-earth substituted Gd_2O_3 nanorods // AIP Advances. 2022. V. 12. P. 035208–6.
13. Pfeiffer T.V., Feng J., Schmidt-Ott A. New developments in spark production of nanoparticles // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. P. 56–70.
14. Kurlyandskaya G.V., Portnov D.S., Beketov I.V., Larranaga A., Safronov A.P., Orue I., Medvedev A.I., Chle-
nova A.A., Sanchez-Ilarduya M.B., Martinez-Amesti A., Svalov A.V. Nanostructured materials for magnetic biosensing // Biochim. Biophys. Acta. 2017. V. 1861. P. 1494–1506.
15. Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M. Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: focus on magnetic nanofluids // AIP Advances. 2012. V. 2. P. 022154–24.
16. Hazarika S., Suchismita Behera P., Mohanta D., Nirmala R. Magnetocaloric effect of Gd_2O_3 nanorods with 5% Eu-substitution // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 491. P. 779–783.
17. Babić-Stojić B., Jokanović V., Milivojević D., Požek M., Jagličić Z., Makovec D., Arsikin K., Paunović V. Gd_2O_3 nanoparticles stabilized by hydrothermally modified dextrose for positive contrast magnetic resonance imaging // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 403. P. 118–126.
18. Miller A.E., Jelinek F.J., Gschneidner K.A., Gerstein B.C. Low-temperature magnetic behavior of several oxides of gadolinium // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 2647–2648.
19. Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V. Influence of the size and structural factors on the magnetism of multilayer films based on 3d and 4f metals // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. P. 1263–1299.
20. Trepka K., Tao Y. Magnetic characterization of rare-earth oxide nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. P. 122410–5.
21. Jia J.-H., Ke Y.-J., Zhang X.-X., Wang J.-F., Su L., Wu Y.-D., Xia Z.-C. Giant magnetocaloric effect in the antiferromagnet GdScO_3 single crystal // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 992–997.
22. Taskaev S., Skokov K., Karpenkov D., Khovaylo V., Ulyanov M., Bataev D., Dyakonov A., Fazlitdinova A., Gutfleisch O. The effect of plastic deformation on magnetic and magnetocaloric properties of Gd-B alloys // J. Magn. Magn. Matter. 2017. V. 442. P. 360–363.
23. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Вальков В.И., Тодрис Б.М., Taskaev С.В. Магнитокалорический эффект и намагниченность гадолиния в квазистационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 448–452.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.1'25'782'781:537.622.4

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СПЛАВА $\text{Fe}_{63.5}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, НАНОКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ

© 2023 г. В. А. Лукшина^{а, *}, Н. В. Дмитриева^а, Е. Г. Волкова^а, Д. А. Шишкин^{а, б}

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

^б Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 21.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Изучено влияние введения 10 ат. % Mn за счет Fe в классический Файнмет ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) на его магнитные свойства, магнитную анизотропию и структуру после нанокристаллизующего отжига при 520°C продолжительностью от 10 мин до 4 ч в присутствии растягивающих напряжений $\sigma = 200$ МПа и без них. Показано, что в сплаве $\text{Fe}_{63.5}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, как и в классическом Файнмете, отжиг в присутствии растягивающих напряжений приводит к наведению поперечной магнитной анизотропии, однако константа наведенной магнитной анизотропии уменьшается в 4 раза. Коэрцитивная сила сплава с Mn растет с увеличением продолжительности отжига как в присутствии растягивающих напряжений, так и без них, в то время как у Файнмета практически не меняется. Показано, что в сплаве с Mn уже после 10-минутных обработок наряду с твердым раствором $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}, \text{Mn})$ и фазой Fe_3Si образуются бориды. Это приводит к изменению соотношения объемных долей компонентов структуры с отрицательной и положительной магнитострикцией, что, скорее всего, вызывает уменьшение константы наведенной магнитной анизотропии сплава с Mn. Показано также, что средний размер зерна в сплаве с Mn растет с увеличением продолжительности обработок, что совместно с образованием боридов приводит к росту коэрцитивной силы.

Ключевые слова: Файнмет с добавкой марганца, термомеханическая обработка, магнитные свойства, структура

DOI: 10.31857/S0015323023601137, **EDN:** EDKVNI

ВВЕДЕНИЕ

В 1988 г. авторы работы [1] впервые сообщили о нанокристаллическом (размер зерен около 10 нм) сплаве Файнмет на основе железа, кремния и бора с добавками ниобия и меди ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$). Сплав продемонстрировал рекордные магнитомягкие свойства [2–4], такие как малые потери на перемагничивание, высокую магнитную проницаемость и практически нулевую магнитострикцию. В последующем был проведен ряд исследований, в которых варьировали состав сплава с целью модификации структуры и свойств для расширения области применения. Так частичная замена железа кобальтом позволила улучшить динамические характеристики при намагничивании в поле частотой до 10 МГц [5] и повысить температурную границу стабильности магнитных свойств на 50–70°C за счет роста температуры Кюри аморфной матрицы и нанокристаллических фаз [6]. Замена железа 2–3 ат. % хрома в сплавах $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($x = 0\text{--}5$) привела к

снижению коэрцитивной силы, тогда как 5 ат. % Cr уже приводит к увеличению коэрцитивной силы в несколько раз и снижению намагниченности на 20% [7]. Кроме того, магнитоимпедансный отклик также увеличивается, и его максимум смещается в сторону больших полей, что может представлять интерес для создания датчиков магнитного поля. Введение такого количества Cr способствует улучшению термической стабильности материала [8]. В некоторых работах предлагается вводить в состав классического Файнмета никель, что позволяет улучшить коррозионную стойкость и механические свойства [9–12].

Марганец также используют для частичной замены железа в Файнмете. Так, в работах [13, 14] показано, что присутствие марганца существенно влияет на температуру фазового превращения и относительные доли нанокристаллических составляющих. Высокое легирование марганцем приводит к более высоким температурам первичной кристаллизации и более низким температу-

рам вторичной. В сплаве $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ ($x = 1-15$), начиная с $x \approx 9$, температуры первичной и вторичной кристаллизации становятся близкими к $\sim 600^\circ\text{C}$. С увеличением концентрации Mn температура Кюри и намагниченность насыщения снижаются. В работе [15] исследовано влияние частичного замещения железа марганцем в быстрозакаленном сплаве $\text{Fe}_{68.5}\text{Mn}_5\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ на процесс кристаллизации и магнитные свойства. Тонкая нанокристаллическая структура, состоящая из обогащенных железом ОЦК-нанозерен, окруженных остаточной аморфной матрицей, была получена после отжига при $550-600^\circ\text{C}$. Результаты указывают на значительную роль атомов Mn в формировании магнитных свойств сплава. Миграция атомов Mn к границам зерен сопровождается ослаблением обменной связи между кристаллической и аморфной фазами, что способствует повышению магнитной твердости нанокристаллического сплава. Результаты работы [16] свидетельствуют о том, что влияние замещения Mn на кинетику кристаллизации в $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ ($x = 1-7$) не единообразно. Размер зерна показал почти плавное увеличение с ростом содержания Mn. Однако энергия активации не демонстрировала такой же тенденции, а скорее имела изменения колебательного типа с изменением содержания Mn.

Представленная работа направлена на изучение и сравнение магнитных свойств и структуры сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений и без них. Она является продолжением серии работ по магнитным свойствам и структуре Файнмета с частичным замещением железа кобальтом [17, 18], хромом [7, 8] и никелем [19–21].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы $\text{Fe}_{63.5}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ и $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ в виде ленты толщиной 20 мкм и шириной 1 мм получали в аморфном состоянии методом закалки из расплава на вращающийся массивный диск. Нанокристаллизующий отжиг (НО) сплавов проводили на воздухе как при наличии растягивающих напряжений (термомеханическая обработка — ТМехО), так и без них. Для проведения НО и ТМехО была выбрана температура 520°C . Эта температура близка к нижней границе интервала ($510-570^\circ\text{C}$), в котором происходит нанокристаллизация Файнмета [22], что позволяет детально отследить изменения в магнитных свойствах и структуре с увеличением продолжительности нанокристаллизующего отжига. Величина растягивающих напряжений (σ) в процессе ТМехО составляла 200 МПа. Продолжительность НО и ТМехО варьировали от 10 мин до 4 ч. ТМехО проводили в вертикальной печи, нагружение ста-

тическое; охлаждение до комнатной температуры осуществляли в присутствии нагрузки вместе с печью.

Магнитное состояние лент длиной 100 мм контролировали по петлям гистерезиса, измеряемым вдоль длинной стороны образца в полях до 16 кА/м в открытой магнитной цепи с помощью гальванометрического компенсационного микровольметра Ф-190. Для образцов, прошедших НО, из петель гистерезиса определяли коэрцитивную силу H_c , максимальную индукцию B_m (индукция в магнитном поле $H_m = 15$ кА/м), остаточную индукцию B_r и отношение B_r/B_m . Погрешности измерения составили 3% для H_c и 7% для B_r и B_m . Для образцов после ТМехО из петель гистерезиса дополнительно оценивали константу наведенной магнитной анизотропии, $K_u = -0.5 \times M_s \times H_s$, где M_s — намагниченность насыщения, H_s — поле насыщения. Погрешность определения K_u составила 10%.

Структура сплава с марганцем и Файнмета исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 200СХ. Тонкие фольги для ПЭМ готовили методом электролитической полировки в смеси ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$). Оценку среднего размера зерен и построение гистограмм распределения зерен по размерам проводили по темнопольным изображениям микроструктуры. Размер зерен определяли методом секущих по 300 зерен для каждого образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петли гистерезиса для образцов сплава с марганцем, подвергнутых НО и ТМехО различной продолжительности, представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, петли гистерезиса образцов сплава с марганцем после ТМехО наклонные. Это свидетельствует о том, что в сплаве с Mn, как и в Файнмете [23], ТМехО приводит к появлению магнитной анизотропии типа “легкая плоскость” с направлением легкого намагничивания, отклоненным от оси ленты (далее — поперечная магнитная анизотропия).

Магнитные характеристики H_c , B_r/B_m и B_m сплава с Mn, определенные из петель гистерезиса, представлены на рис. 2 в зависимости от продолжительности НО (кривые 1). Для сравнения на рисунке приведены магнитные характеристики Файнмета (кривые 2) после НО при 520°C разной продолжительности.

Из рис. 2 видно, что максимальная индукция B_m не изменяется с увеличением длительности НО и составляет примерно 0.68 Тл для сплава с Mn и 1.20 Тл для Файнмета. Таким образом, вве-

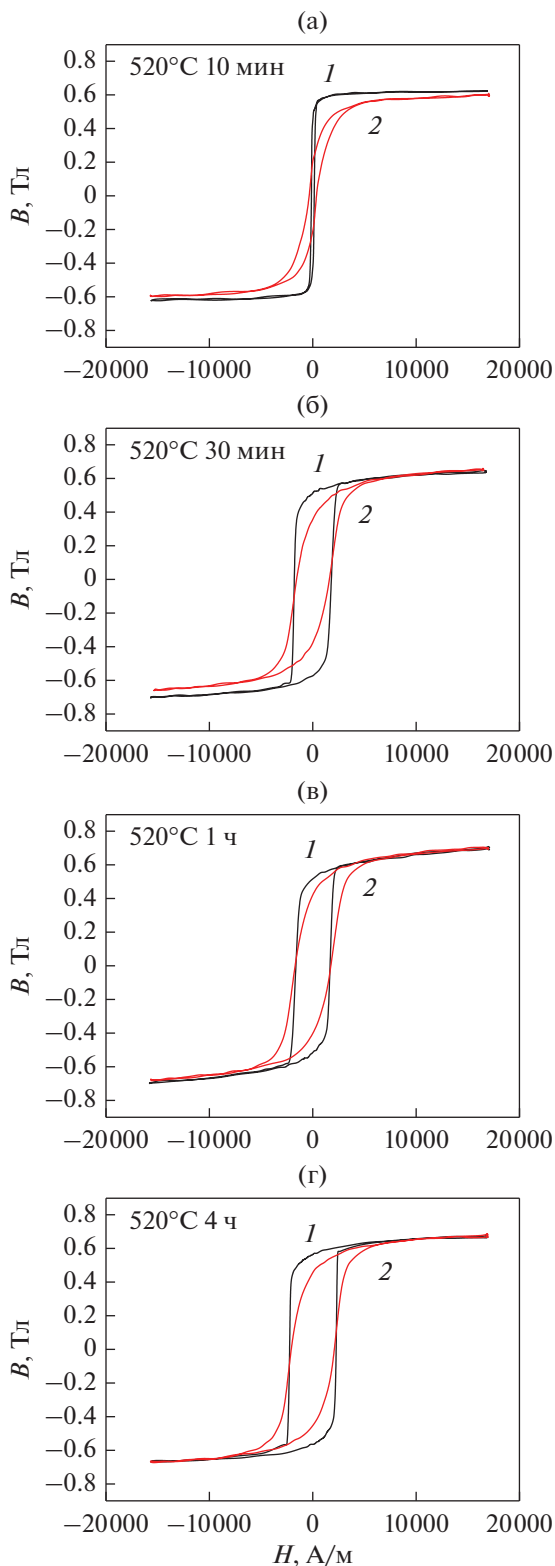


Рис. 1. Петли гистерезиса образцов сплава с Mn после НО (кривые 1), после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа (кривые 2), в зависимости от продолжительности обработок: а – 10 мин; б – 30 мин; в – 1, г – 4 ч.

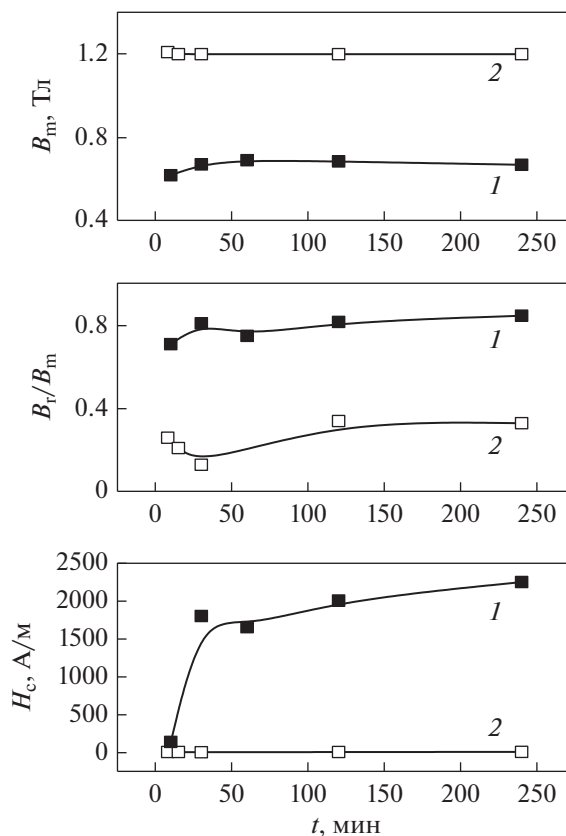


Рис. 2. Магнитные характеристики H_c , B_r/B_m и B_m образцов сплава с Mn (кривые 1) и классического Файнмета (кривые 2) в зависимости от продолжительности НО при 520°C.

дение 10 ат. % Mn в Файнмет приводит к снижению B_m примерно на 40%. Такой же результат о влиянии введения Mn в Файнмет на его намагниченность насыщения был получен в работах [14, 24]. Отношение B_r/B_m для сплава с Mn больше, чем у Файнмета, примерно в 2.5 раза.

На рис. 2 виден резкий рост H_c сплава с Mn со 140 до 1800 А/м при увеличении длительности НО от 10 до 30 мин соответственно. При дальнейшем увеличении продолжительности НО до 4 ч H_c плавно возрастает до 2250 А/м. В то же время H_c Файнмета практически не меняется при увеличении продолжительности НО от 10 мин до 4 ч и составляет 4 и 5 А/м соответственно. Коэрцитивная сила сплава с Mn после 10-минутного НО примерно в 35 раз выше, чем у Файнмета, а при продолжительности НО в диапазоне от 30 мин до 4 ч разница увеличивается до 450 раз.

Магнитные характеристики образцов сплава с Mn с наведенной магнитной анизотропией (НМА), возникающей в процессе ТМехО, представлены на рис. 3. Наряду с зависимостями коэрцитивной силы и константы НМА от продолжительности ТМехО при 520°C и $\sigma = 200$ МПа для

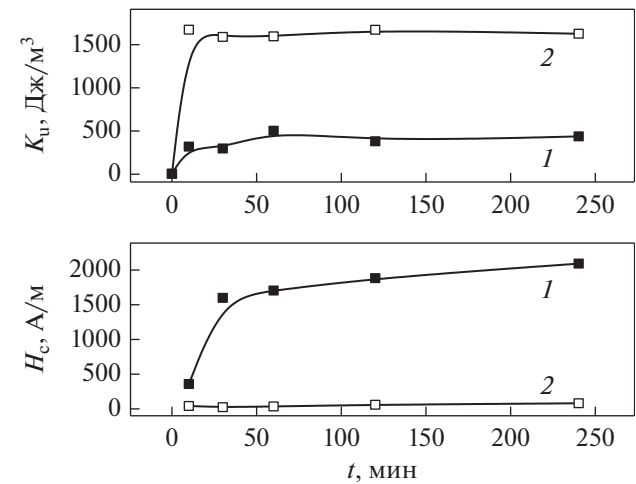


Рис. 3. Величина H_c и K_u в зависимости от продолжительности ТМехО при 520°С ($\sigma = 200$ МПа) образцов сплава с Мн (кривые 1) и классического Файнмета (кривые 2).

сплава с Мн (кривые 1), на рисунке приведены графики для Файнмета (кривые 2). Из рисунка видно, что введение 10 ат. % Мн в классический Файнмет приводит к снижению величины K_u , примерно в 4 раза (кривая 2 идет ниже кривой 1).

Значение K_u для Файнмета достигает своего максимума при данной температуре за 10 мин, а для сплава с Мн – за 1 ч. В более ранних исследованиях [13] отмечается, что при введении в Файнмет 9 ат. % Мн и более, температура первой стадии кристаллизации (формирование нанокристаллов твердого раствора на основе Fe и Si)

смещается в сторону более высоких температур. Поэтому, скорее всего, для сплава с Мн требуется больше времени для достижения константой НМА максимального при данной температуре значения.

Коэрцитивная сила сплава с Мн после ТМехО резко возрастает с увеличением продолжительности ТМехО от 10 до 30 мин (рис. 3, кривая 1) и составляет 350 и 1600 А/м соответственно. При дальнейшем увеличении продолжительности ТМехО до 4 ч H_c , как и в случае НО (рис. 2, кривая 1), плавно возрастает до ~2100 А/м. В то же время коэрцитивная сила Файнмета практически не меняется с увеличением продолжительности как НО (рис. 2, кривая 2), так и ТМехО (рис. 3, кривая 2), но в последнем случае она на порядок выше.

Структурные исследования сплава с Мн проводили на образцах, прошедших НО и ТМехО с выдержками 10, 30 мин, 1 и 4 ч. Для сравнения была исследована структура образцов Файнмета после НО и ТМехО в течение 8 мин и 4 ч. В табл. 1 представлены данные по всем выделяющимся фазам и среднему размеру зерна в сплаве с Мн и Файнмете после всех обработок.

Изображения микроструктуры, картины микродифракции и гистограммы распределения зерен по размерам для сплава с Мн после НО и ТМехО при 520°С в течение 10 мин представлены на рис. 4, 5. Для сравнения на рис. 6, 7 приведены данные для Файнмета.

После НО при 520°С в течение 10 мин в структуре сплава с Мн наблюдаются нанозерна твердого раствора α -Fe(Si, Mn) (рис. 4а, 4б). На рис. 4в также видны слабые рефлексы фазы Fe_3Si и сла-

Таблица 1. Средний размер зерна (d , нм) и выделяющиеся фазы для сплава с Мн и Файнмета после НО и ТМехО различной продолжительности при 520°С

Продолжительность НО, ТМехО, t	Средний размер зерна (d , нм) ± 2 нм		Выделяющиеся фазы	
	НО	ТМехО	НО	ТМехО
Сплав с 10 ат. % Мн				
10 мин	13	16	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , Fe_3B
30 мин	19	19	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , FeB , Fe_3B	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , FeB , Fe_3B
1 ч	21	21	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , FeB , Fe_3B	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , FeB , Fe_3B
4 ч	23	24	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , FeB , Fe_3B	α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si , Fe_2B , FeB , Fe_3B
Классический Файнмет				
8 мин	8	8	α -Fe(Si), Fe_3Si	α -Fe(Si), Fe_3Si
4 ч	10	10	α -Fe(Si), Fe_3Si	α -Fe(Si), Fe_3Si

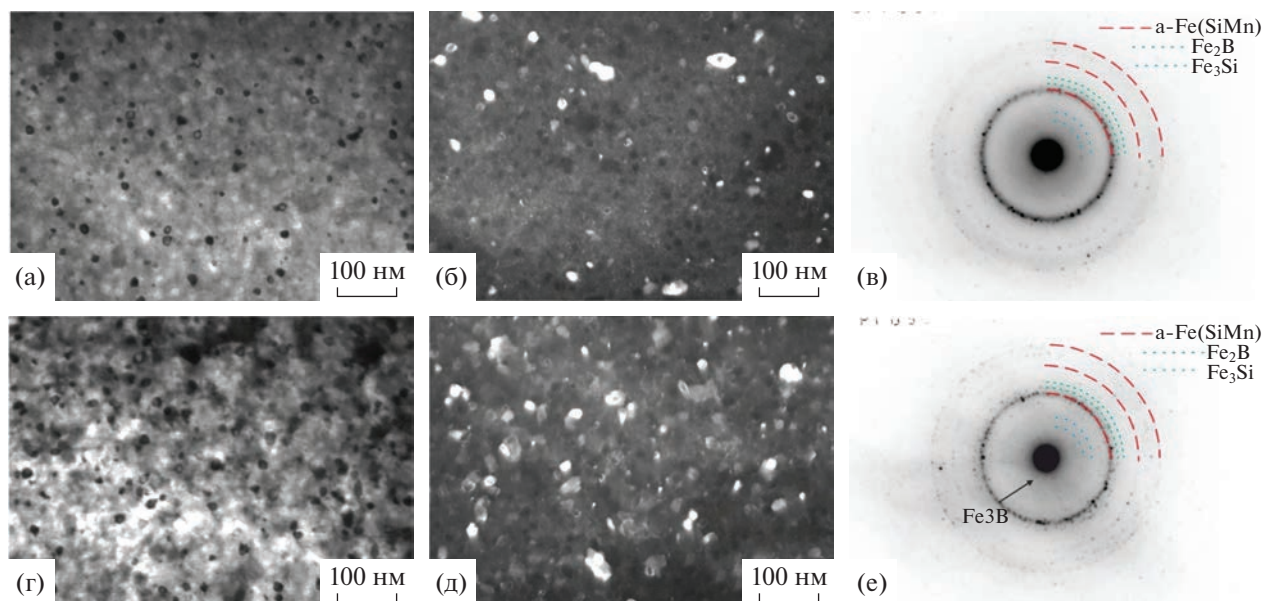


Рис. 4. Структура сплава с Mn после НО (а–в) и ТМехО (г–е) при 520°C 10 мин; а, г – светлопольные изображения; б, д – темнопольные изображения в рефлексах α -Fe(Si, Mn); в, е – картины микродифракции.

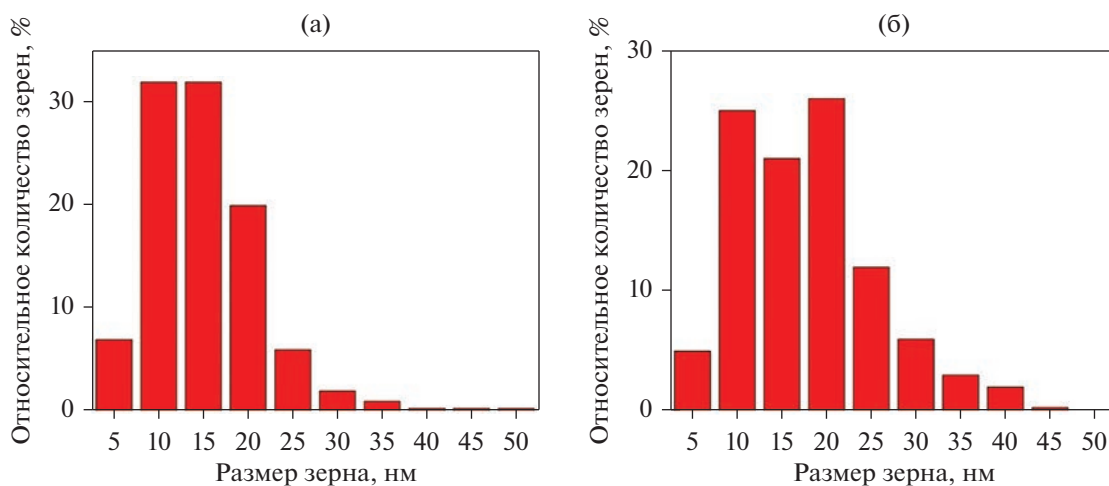


Рис. 5. Гистограммы распределения зерен по размерам сплава с Mn после НО (а) и ТМехО (б) при 520°C 10 мин.

бые кольца фазы Fe_2B . Хорошо выражена сохраняющаяся аморфная фаза (рис. 4б). Средний размер зерна составляет 13 нм (табл. 1). После ТМехО при 520°C 10 мин размер зерна увеличивается (рис. 5), количество аморфной фазы значительно уменьшается (рис. 4б, 4д). Появляется дополнительная фаза Fe_3B (рис. 4е). Это означает, что при данной продолжительности отжига наличие растягивающих напряжений ускоряет процесс кристаллизации в сплаве. Гистограммы распределения зерен по размерам показывают, что после ТМехО увеличивается доля крупных зерен (15–40 нм) (рис. 5).

Средний размер зерна составляет 16 нм. В сплаве Файнмет после НО и ТМехО при 520°C 8 мин образовались нанозерна твердого раствора α -Fe(Si) (рис. 6а–6д) с размером зерна 8 нм (табл. 1, рис. 7). На наличие Fe_3Si указывают слабые рефлексы (рис. 6в, 6е), при этом бориды не появляются. Как показано в [25], бориды в Файнмете появляются после НО при температурах выше 580°C. Все вышеизложенное свидетельствует о том, что введение Mn в состав Файнмета влияет как на фазовый состав, так и на средний размер зерна даже после минимальной выдержки 10 мин при 520°C, т.е. способствует выделению боридов

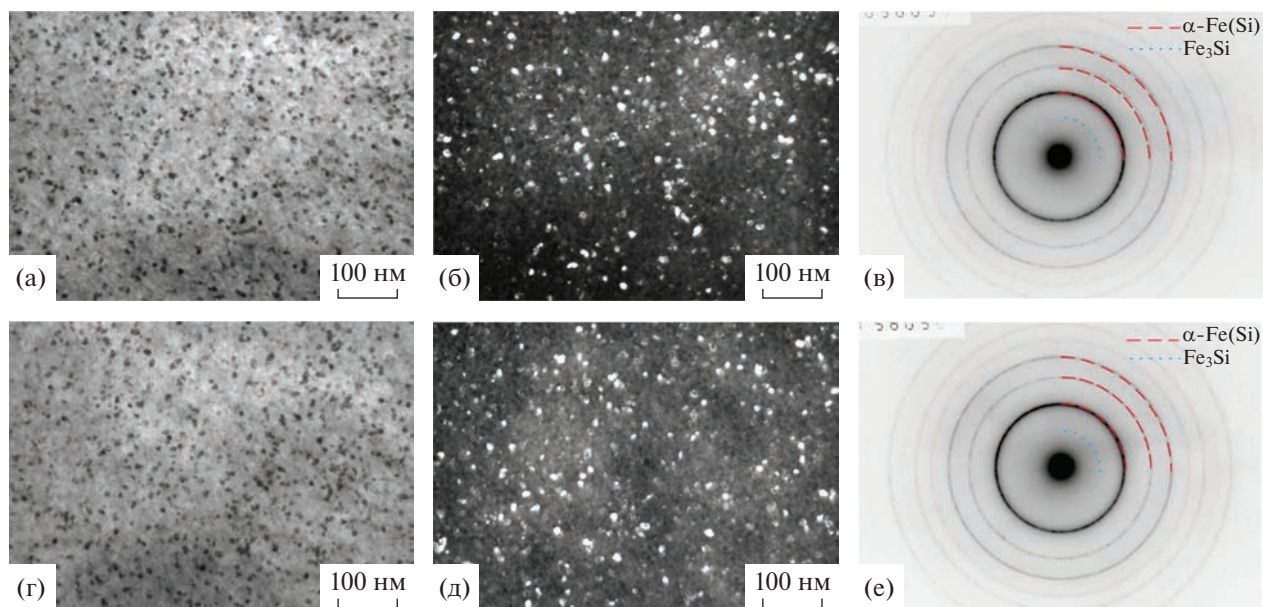


Рис. 6. Структура Файнмета после НО (а–в) и ТМехО (г–е) при 520°С 8 мин; а, г — светлопольные изображения; б, д — темнопольные изображения в рефлексах α -Fe(Si); в, е — картины микродифракции.

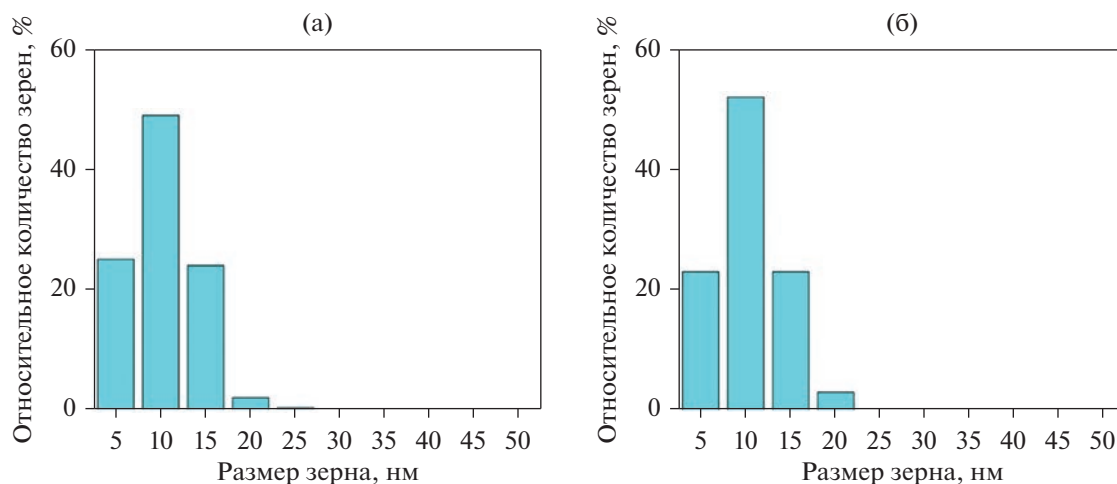


Рис. 7. Гистограммы распределения зерен по размерам Файнмета после НО (а) и ТМехО (б) при 520°С 8 мин.

Fe_2V и Fe_3V в дополнение к α -Fe(Si,Mn) и Fe_3Si . При этом средний размер зерна увеличивается примерно в 1.5 и 2.0 раза после НО и ТМехО, соответственно, а коэрцитивная сила соответственно возрастает в 35 и 9 раз. Сравнивая данные для сплава с Mn и Файнмета, можно сделать вывод, что увеличение размера зерен и выделение боридов ответственны за повышение H_c после НО и ТМехО при 520°С 10 мин. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки до 30 мин размер зерен сплава с Mn продолжает расти в 1.5 и 1.2 раза после НО и ТМехО, соответственно. При этом появляется дополнительная фаза FeV (табл. 1). Можно констатировать, что

наблюдаемый рост H_c в этом случае снова контролируется указанными выше факторами. При увеличении продолжительности обработок до 4 ч фазовый состав сплава с Mn не меняется (табл. 1), а размер зерна постепенно увеличивается на 20 и 25% после НО и ТМехО соответственно. Коэрцитивная сила также увеличивается на 25 и 30% после НО и ТМехО, соответственно (рис. 2, рис. 3). Т.е. наблюдается корреляция между ростом коэрцитивной силы и увеличением размера кристаллитов.

Структура сплава с Mn и гистограммы распределения зерен по размерам после НО и ТМехО

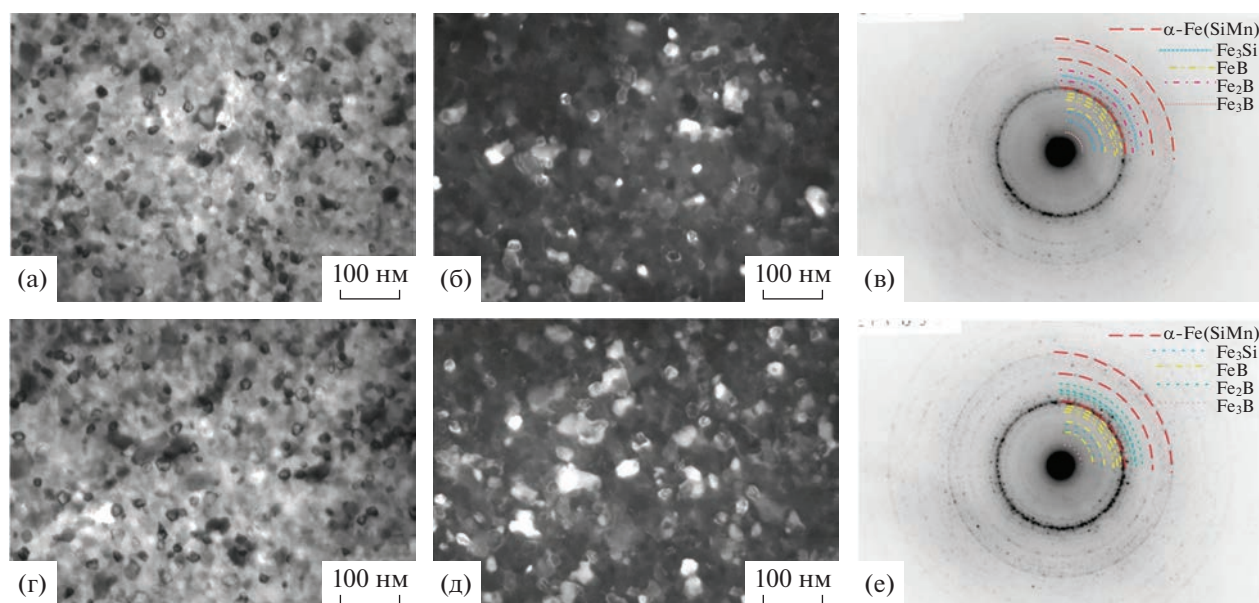


Рис. 8. Структура сплава с Mn после НО (а–в) и ТМехО (г–е) при 520°С 4 ч; а, г — светлопольные изображения, б, д — темнопольные изображения в рефлексах $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}, \text{Mn})$; в, е — картины микродифракции.

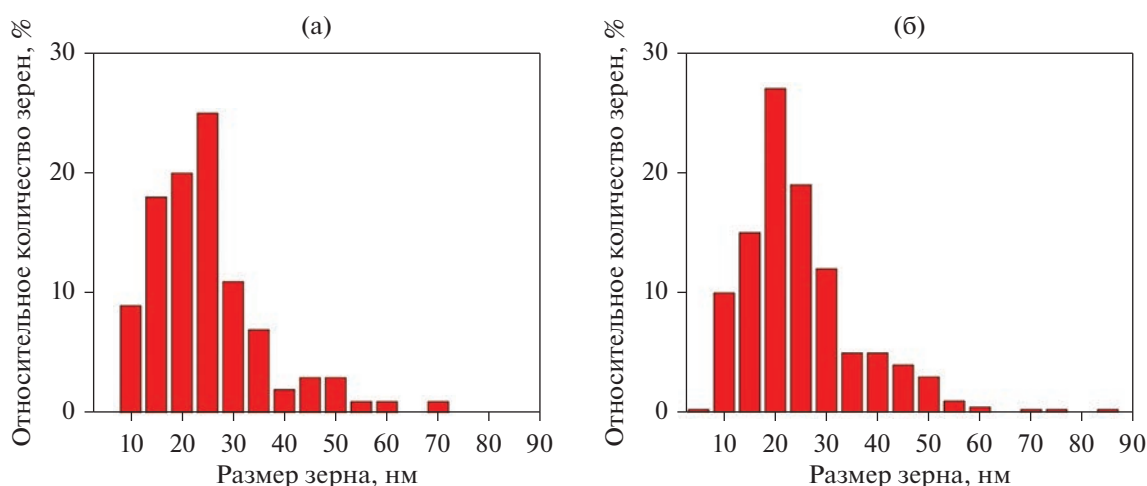


Рис. 9. Гистограммы распределения зерен по размерам сплава с Mn после НО (а) и ТМехО (б) при 520°С 4 ч.

(520°С 4 ч) представлены на рис. 8 и 9. Для сравнения данные для Файнмета приведены на рис. 10 и 11.

Как видно из рис. 8, 9, увеличение времени отжига до 4 ч приводит к дальнейшему росту зерна, при этом средний размер зерна составляет 23–24 нм, и количество крупных зерен увеличивается. Их форма уже не круглая. Фазовый состав на границах зерен заметно изменяется и, следовательно, рост зерен не тормозится. В Файнмете средний размер зерна после НО и ТМехО при 520°С 4 ч составляет 10 нм, что примерно в 2.5 раза меньше, чем в сплаве с Mn. При увеличении продолжительности отжига до 4 ч фазовый состав

не меняется и бориды не выделяются (рис. 10в, 10е и табл. 1). После таких обработок коэрцитивная сила сплава с Mn превышает коэрцитивную силу Файнмета в 450 раз после НО и в 30 раз после ТМехО, что, скорее всего, связано с размером зерна и наличием боридов. Поскольку в Файнмете при ТМехО не выпадают бориды, то рост H_c Файнмета при ТМехО связан, скорее всего, с наличием остаточной деформации, возникающей при нанокристаллизации в присутствии растягивающих напряжений [26, 27].

Как показано выше (рис. 1, рис. 3), ТМехО приводит к появлению в сплаве с Mn поперечной магнитной анизотропии, которая, как и в случае

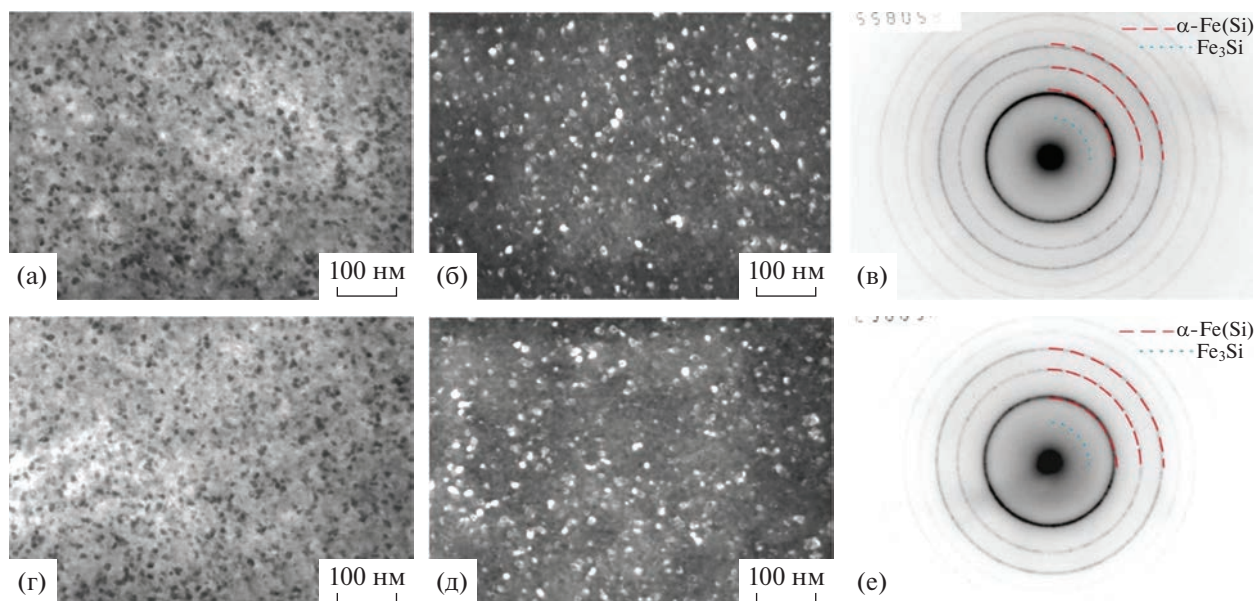


Рис. 10. Структура Файнмета после НО (а–в) и ТМехО (г–е) при 520°C 4 ч; а, г – светлопольные изображения; б, д – темнопольные изображения в рефлексах α -Fe(Si); в, е – картины микродифракции.

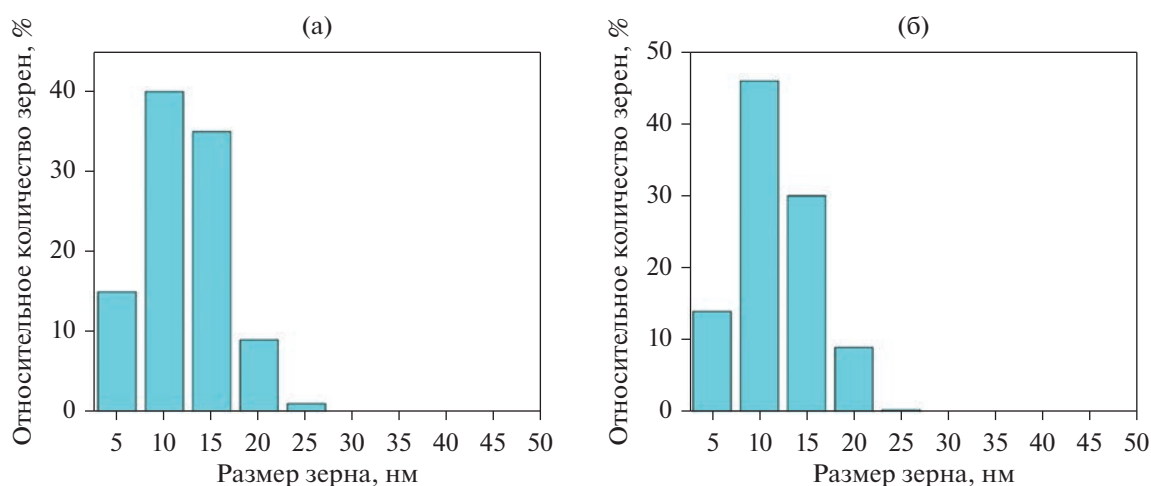


Рис. 11. Гистограммы распределения зерен по размерам Файнмета после НО (а) и ТМехО (б) при 520°C 4 ч.

Файнмета, обеспечивается компонентами структуры с отрицательной магнитоотрицательностью: при растяжении магнитные моменты в них располагаются поперек направления растяжения.

Следовательно, НМА определяется объемной долей таких фаз и их магнитоупругими свойствами. В Файнмете это твердый раствор на основе Fe и Si с содержанием Si более 14 ат. % [28] и фаза Fe_3Si [29].

В сплаве с Mn после обработок при 520°C даже с минимальной продолжительностью (10 мин) выделяется твердый раствор α -Fe(Si,Mn), Fe_3Si -

фаза и фазы Fe_2V и Fe_3V . Фазы Fe_2V и Fe_3V имеют положительную магнитоотрицательную константу, а Fe_3Si – отрицательную. Количество фазы Fe_3Si незначительно, отражения на микродифракционной картине слабые. Следовательно, поперечная магнитная анизотропия индуцируется в сплаве с Mn при ТМехО за счет отрицательной магнитоотрицательности твердого раствора α -Fe(Si,Mn) наряду с Fe_3Si . Присутствие боридов в данных объемных долях может быть причиной пониженной константы НМА в сплаве с Mn по сравнению с Файнметом.

ВЫВОДЫ

Структура и магнитные свойства сплава с Mn ($\text{Fe}_{63.5}\text{Mn}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) исследованы и сопоставлены со свойствами классического Файнмета.

Показано, что при ТМехО в сплаве с Mn так же, как и в Файнмете, наводится поперечная магнитная анизотропия. В отличие от Файнмета, в структуре исследуемого сплава с Mn, подвергнутого отжигам при 520°C как в присутствии растягивающих напряжений, так и без них, уже после 10-минутной выдержки содержатся бориды наряду с твердым раствором $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}, \text{Mn})$ и фазой Fe_3Si .

Показана связь структурного состояния (фазового состава) сплава с Mn с его магнитными свойствами. Так образование боридов приводит к изменению объемных долей компонентов структуры с отрицательной и положительной магнитострикцией, что, скорее всего, является причиной уменьшения константы НМА сплава с Mn по сравнению с Файнметом. Рост коэрцитивной силы сплава с Mn с увеличением продолжительности обработок связан с ростом среднего размера зерна и выделением боридов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Магнит” № 122021000034-9). Электронно-микроскопические исследования были выполнены в отделе электронной микроскопии Центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6044–6046.
2. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic Alloys, in: K.H.J. Buschow (Ed.), Hand-book of Magnetic Materials, Vacuum-schmelze, Hanau, 1997. V. 10. P. 415.
3. Fiorillo F., Bertotti G., Appino C., Pasquale M. Soft Magnetic Materials, in: Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2016. P. 1.
4. Muller M., Harada H., Warlimont H. Magnetic Materials, in: H. Warlimont, W. Martienssen (Eds.), Springer Handbook of Materials Data, second ed. Springer International Publishing. New York, 2018. 753 p.
5. Kolano-Burian A., Varga L.K., Kolano R., Kulik T., Szyrowski J. High Frequency soft magnetic properties of finemet modified by Co // JMMM. 2007. V. 316. P. e820–e822.
6. Gercsi Zs., Mazaleyrat F., Varga L.K. High-temperature soft magnetic properties of Co-doped nanocrystalline alloys // JMMM. 2006. V. 302 (2). P. 454–458.
7. Volchkov S.O., Lukshina V.A., Zakharova A.A., Potapov A.P., Volkova E.G. Structure, Magnetic Properties, and Magnetoimpedance of the $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($x = 0$ to 5) Alloys // IEEE Trans. Magn. 2014. V. 50 (11). P. 007504.
8. Lukshina V.A., Dmitrieva N.V., Cerderia M.A., Potapov A.P. Stress-induced magnetic anisotropy in Fe-based nanocrystalline alloy with addition of 1–5 at. % Cr // Journal of Alloys and Compounds. 2012. V. 536S. P. S374–S376.
9. Agudo P., Vázquez M. Influence of Ni on structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($0 \leq x \leq 25$) alloys // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023901.
10. Duhaj P., Švec P., Sitec J., Janičkovič D. Thermodynamic, kinetic and structural aspects of the formation of nanocrystalline phases in $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloys // Mater. Sci. Eng. 2001. V. A304–306. P. 178–186.
11. Катаев В.А., Стародубцев Ю.Н., Михалицына Е.А., Белозеров В.Я., Цыггалов Р.В. Магнитные свойства и индуцированная анизотропия в нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{72.5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.1}\text{Nb}_{1.9}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14.3}\text{B}_{8.7}$ // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 589–594.
12. Yoshizawa Y., Fujii S., Ping D.H., Ohnuma M., Hono K. Magnetic properties of nanocrystalline FeMCuNbSiB alloys (M: Co, Ni) // Scr. Mater. 2003. V. 48. P. 863–868.
13. Brzozowski R., Wasiak M., Piekarski H., Sovak P., Uznański P., Moneta M.E. Properties of Mn-doped FINEMET // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 470. P. 5–11.
14. Moneta M.E., Brzozowski R., Wasiak M., Uznański P. Properties of FINEMET with Fe partially replaced by Mn // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2009. V. 267. P. 411–414.
15. Gomez-Polo C., Pérez-Landazábal J.I., Recarte V., Mendoza Zélis P., Li Y.F., Vazquez M. Magnetic properties of Mn-doped finemet nanocrystalline alloy // J. Magn. Mater. 2005. V. 290–291. P. 1517–1519.
16. Bayri N., Izgi T., Gencer H., Sovak P., Gunes M., Atalay S. Crystallization kinetics of $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($x = 0, 1, 3, 5, 7$) amorphous alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 2009. V. 355. P. 12–16.
17. Дмитриева Н.В., Лукишина В.А., Волкова Е.Г., Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Потанов А.П. Наведенная магнитная анизотропия и структура нанокристаллических сплавов Fe–Co–Cu–Nb–Si–B с различным содержанием Co. Часть 1. Магнитная анизотропия, наведенная отжигом под нагрузкой, и ее термическая стабильность // ФММ. 2009. Т. 107. № 4. С. 376–382.
18. Клейнерман Н.М., Сериков В.В., Лукишина В.А., Волкова Е.Г., Дмитриева Н.В., Потанов А.П. Наведенная магнитная анизотропия и структура нанокристаллических сплавов Fe–Co–Cu–Nb–Si–B с различным содержанием Co. Часть 2. Структура сплавов с наведенной магнитной анизотропией // ФММ. 2009. Т. 107. № 5. С. 482–489.
19. Лукишина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 346–351.

20. Лушкина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Структура сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1243–1249.
21. Лушкина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Магнитные свойства и структура сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ с наведенной магнитной анизотропией // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 574–580.
22. Yoshizawa Y., Yamauchi K. Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 307–314.
23. Глазер А.А., Клейнерман Н.М., Лушкина В.А., Потапов А.П., Сериков В.В. Термомеханическая обработка нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ // ФММ. 1991. № 12. С. 56–61.
24. Shishkin D.A. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 025201.
25. Noh T.H., Lee M.B., Kim H.J., Kang I.K. Relationship between crystallization process and magnetic properties of $\text{Fe}(\text{CuNb})\text{SiB}$ amorphous alloys // J. Appl. Phys. 1990. V. 67 (9). P. 5568–5570.
26. Ohnuma M., Hono K., Yanai T., Nakano M., Fukunaga H., Yoshizawa Y. Origin of the magnetic anisotropy induced by stress annealing in Fe-based nanocrystalline alloy // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 152513(1–3).
27. Ершов Н.В., Лушкина В.А., Федоров В.И., Дмитриева Н.В., Черненко Ю.П., Потапов А.П. Влияние термомагнитной и термомеханической обработки на магнитные свойства и структуру магнитомягкого нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ // ФТТ. 2013. Т. 55. № 3. С. 460–470.
28. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Волкова Е.Г., Лушкина В.А., Потапов А.П., Свалов А.В. Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов системы FeCuNbSiB после термомеханической обработки // ФММ. 2006. Т. 102. № 3. С. 290–295.
29. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Федоров В.И., Лушкина В.А., Потапов А.П. Рентгенодифракционные исследования структуры нанокристаллов в магнитомягких сплавах $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ до и после термомеханической обработки // ФТТ. 2010. Т. 52. № 3. С. 514–519.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.22:539.219.3:548.51

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПОДАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$

© 2023 г. Е. А. Свиридова^{a, b, *}, С. В. Васильев^{a, b}, В. И. Ткач^a

^aФГБНУ “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина”, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283114 Россия

^bФГБОУ ВО “Донбасская национальная академия строительства и архитектуры”,

ул. Державина, 2, Макеевка, 286123 Россия

*e-mail: ksvir@list.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 13.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

В рамках формализма классической теории кристаллизации (гомогенное зарождение, линейный изотропный рост и кинетика по модели Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами), оценены критические скорости охлаждения, необходимые для подавления кристаллизации расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Для оценок использовали расчетные изотермические диаграммы “время–температура–превращение” и интегральное уравнение Колмогорова, записанное для случая непрерывного охлаждения. Температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов рассчитывали с использованием как термодинамических и кинетических параметров, контролирующих формирование кристаллов в аморфной фазе, так и предложенной в работе трехпараметрической зависимостью коэффициента диффузии от температуры. Для различных комбинаций уравнений, описывающих зарождение и рост кристаллов, определены критические скорости охлаждения и установлены условия для корректного прогноза склонности расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ к аморфизации.

Ключевые слова: металлические стекла, кристаллизация, зарождение и рост кристаллов, кинетика, ВТП диаграммы, критическая скорость охлаждения

DOI: 10.31857/S0015323023600892, **EDN:** EDOWZU

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация стекол, в особенности металлических, впервые полученных в 1960 г., более полувека является объектом многочисленных экспериментальных исследований и теоретического анализа. Основные фундаментальные и практические задачи, на решение которых направлены эти исследования, заключаются в установлении: (i) закономерностей формирования кристаллов в условиях, далеких от равновесия при температурах $0.5\text{--}0.6T_m$ (T_m – температура плавления); (ii) влияния природы легирующих элементов на кинетические и термодинамические параметры, контролирующие скорости зарождения и роста кристаллов; (iii) температурно-временных диапазонов существования аморфного состояния и сохранения его физических характеристик; (iv) режимов контроля параметров микроструктур (в частности, нанокомпозитных), формирующихся в аморфной фазе; (v) условий аморфизации (подавления кристаллизации) расплавов при охлаждении. Учитывая исключительно высокий уровень ряда физических характеристик аморфных металлических сплавов, анализу

и прогнозированию склонности расплавов к аморфизации уделяли и уделяется большое внимание. К настоящему времени разработано несколько десятков критериев, которые согласно предложенной в работе [1] классификации подразделяются на 4 группы: структурные (топологические), термодинамические, физико-химические и кинетические.

В основе структурных критериев лежат сравнительные оценки устойчивости жидкого состояния. Термодинамические критерии используют соотношения характеристических температур: плавления, стеклообразного перехода и температуры кристаллизации аморфной фазы при нагреве, которые определяются термографическими методами. Физико-химический подход базируется на сопоставлении характеристик компонентов сплавов и особенностях их взаимодействия, отраженных на диаграммах состояния. И только в рамках кинетического подхода рассматриваются условия протекания процесса кристаллизации, при которых формируется некоторая экспериментально обнаруживаемая доля кристаллической фазы X (от 10^{-2} до 10^{-6}).

Первоначальный вариант кинетического подхода, предложенный Ульманом [2] и позднее развитый Дэвисом [3], заключался в расчете промежутков времени t_x , необходимых для формирования определенной доли кристаллической фазы при различных температурах в диапазоне от температуры плавления T_m до температуры стеклообразного перехода T_g , при которой замораживается структура жидкой фазы. Для описания кинетики формирования кристаллической фазы было использовано классическое изотермическое уравнение Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами [4–6] $X(t) = 1 - \exp[-(\pi/3)JU^3t^4]$, где J и U – скорости зарождения и роста кристаллов соответственно. Ввиду малости величины X значения t_x рассчитываются по величине показателя экспоненты (расширенного объема), т.е. как $t_x = [3X/(\pi JU^3)]^{1/4}$. Поскольку скорости зарождения и роста кристаллов имеют куполообразные температурные зависимости, то изменения t_x с температурой, построенные в координатах “температура–время” (диаграммы “время–температура–превращение” – ВТП) имеют С-образную форму. Координаты точки выступа такой кривой (t_n и T_n) используются для расчета средней скорости охлаждения, при которой образуется заданная доля кристаллической фазы $q_x = (T_m - T_n)/t_x$.

Основными проблемами для расчетов ВТП-диаграмм является выбор моделей, описывающих температурные зависимости J и U , и определение значений входящих в них параметров. Изначально для расчетов t_x использовали классические модели стационарного гомогенного зарождения и линейного изотропного роста [7], в которых атомная подвижность на границе жидкой и кристаллической фаз характеризуется не коэффициентом диффузии, а величиной динамической вязкости. В качестве дополнительных приближений предполагали [2], что работа образования критического зародыша при приведенном переохлаждении, $\Delta T_r = 0.2$, составляет $50 kT$ (k – постоянная Больцмана), а термодинамическая движущая сила превращения аппроксимируется уравнением $\Delta G = \Delta H_m \Delta T_r T_r$ (ΔH_m – молярная теплота плавления, T_r – приведенная температура). В рамках этих приближений было получено соотношение, описывающее время образования доли кристаллической фазы X при различных температурах [3]:

$$t_x = \frac{9.32\eta(T)}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 X}{f^3 N_0} \frac{\exp[1.024/(T_r^3 \Delta T_r^2)]}{[1 - \exp(-\Delta H_r^m \Delta T_r / RT)]^3} \right\}^{1/4}. \quad (1)$$

Здесь η – динамическая вязкость; a_0 – средний атомный диаметр; N_0 – объемная концентрация атомов; $T_r (= T/T_m)$ и $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ – приве-

денные температура и переохлаждение соответственно; f – доля мест на поверхности кристаллита, в которых возможно присоединение атомов ($f = 1$ для шероховатых и $0.2\Delta T_r$ для гладких границ раздела). Из уравнения (1) следует, что для построения ВТП-диаграммы необходимо знать температуру и теплоту плавления сплава, а также температурную зависимость его вязкости.

Поскольку вязкость большинства металлических расплавов может быть измерена в относительно узком диапазоне температур вблизи точки плавления, то предполагается, что при температуре стеклообразного перехода вязкость составляет 10^{12} Па·с [2], и оцененные таким образом значения аппроксимировали трехпараметрическим эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера–Таммана $\eta(T) = A \exp[B/(T - T_0)]$. Расчеты ВТП-диаграмм для ряда материалов, проведенные в рамках этого подхода, дали значения критических скоростей охлаждения, качественно согласующиеся с экспериментом: $\text{SiO}_2 - 2 \times 10^{-4}$ К/с; $\text{GeO}_2 - 7 \times 10^{-2}$ К/с; $\text{H}_2\text{O} - 10^7$ К/с; $\text{Ag} - 10^{10}$ К/с [2]; $\text{Ni} - 10^{10}$ К/с; $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18} - 7 \times 10^3$ К/с; $\text{Pd}_{0.775}\text{Si}_{0.165}\text{Cu}_{0.06} - 2 \times 10^2$ К/с [3]. Однако более поздние расчеты, проведенные в работе [8] с использованием уточненных значений вязкости, дали для сплавов $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ и $\text{Pd}_{0.775}\text{Si}_{0.165}\text{Cu}_{0.06}$ более высокие значения q_{cr} : 2×10^4 и 1×10^3 К/с соответственно. Для устранения возникшего противоречия было предложено для оценки критических скоростей охлаждения использовать диаграммы неизотермических превращений, получаемые перестройкой диаграмм ВТП [9]. Действительно, перестроенные диаграммы дают примерно вдвое сниженные значения критических скоростей охлаждения, однако, как показал анализ, основные погрешности расчетных ВТП-диаграмм обусловлены приближенным характером моделей процесса кристаллизации, лежащих в их основе.

Открытие объемно аморфизирующихся сплавов позволило экспериментально определить времена начала кристаллизации расплава в широком диапазоне температур ниже температуры плавления. Построенная таким образом ВТП-диаграмма для сплава $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ имела С-образную форму, координаты выступа (51 с при 850 К) [10] которой соответствовали $q_{cr} \approx 1.8$ К/с, что хорошо согласуется с экспериментом [11]. Однако ВТП-диаграммы для этого сплава, рассчитанные в рамках ряда кинетических подходов, базирующихся на модели гомогенного зарождения, имели более высокие температуры выступа, что, по мнению авторов [10], вероятно обусловлено гетерогенным механизмом зарождения. Хорошее согласие с экспериментальной оценкой критической скорости охлаждения расплава эквивалентного состава CuZr получили авторы работы

[12], однако расчетные значения q_{cr} для других сплавов этой системы отличались на порядки величины от экспериментально оцененных. По этим причинам в ряде исследований [2, 13, 14] расчетные диаграммы ВТП использовали для выбора механизмов процессов зарождения и роста кристаллов и оценки их параметров путем подгонки под экспериментально определенные значения q_{cr} для конкретных сплавов.

Недавно проведенный анализ ВТП-диаграмм сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, рассчитанных с использованием классических уравнений для скоростей зарождения и роста с параметрами, количественно описывающими кристаллизацию аморфных фаз [15], дал значение $q_{cr} = 52770$ К/с, которое практически на два порядка выше экспериментальных оценок для этого сплава, склонного к объемной аморфизации [16, 17]. Эта оценка качественно согласуется с оценкой Морриса [18] (10^5 – 10^6 К/с) для сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ по ВТП-диаграмме, построенной с использованием температурных зависимостей скоростей зарождения и роста в аморфной фазе. Причинами значительного разнесения оценок q_{cr} , сделанных по ВТП-диаграммам, с экспериментальными данными могут быть некорректная экстраполяция температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов, контролирующих кристаллизацию аморфной фазы, в область температур кристаллизации расплава, а также некорректность метода использования ВТП-диаграмм для оценок критических скоростей охлаждения.

Для проверки этих гипотез в настоящей работе приведены температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов, рассчитанные в рамках различных моделей. Рассмотрено их влияние на ВТП-диаграммы, а также проведено сравнение критических скоростей охлаждения, определенных по ВТП-диаграммам, и рассчитанных путем интегрирования уравнения кинетики кристаллизации. В качестве объекта анализа был взят сплав $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, производимый в промышленных масштабах под торговой маркой Metglas 2826 [19], исследованиям кристаллизации которого и измерениям физических свойств посвящено большое число публикаций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ БАЗИС

Многочисленными исследованиями (напр., [18, 20–23]) установлено, что кристаллизация стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ протекает по механизму гомогенного зарождения и линейного изотропного роста, контролируемого диффузией на межфазной границе. Для расчета температурных скоростей зарождения (J) и роста (U) кристаллов в аморфной фазе и в расплаве использовали уравнения классической теории кристаллизации [3], в

рамках которых анализировали процессы зарождения и роста во многих работах [3, 15, 18, 23]:

$$J_{st}(T) = \frac{N_0 D_0}{a_0^2} \exp\left(-\frac{Q_D}{T}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\sigma(T)^3 V_m^2}{3kT\Delta G(T)^2}\right] \quad (2)$$

и

$$U(T) = [D_{eff}(T)/a_0]\{1 - \exp[-\Delta G(T)/RT]\}, \quad (3)$$

где D_0 и Q_D – соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации коэффициента эффективной диффузии атомов на границе раздела кристаллической и аморфной фаз D_{eff} , σ – удельная свободная энергия границы аморфной и кристаллической фаз; V_m – молярный объем аморфной фазы; ΔG – разность термодинамических потенциалов Гиббса аморфной и кристаллической фаз. Разность свободных энергий рассчитывали по приближенному двухпараметрическому уравнению Томсона–Спейдена [24]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (4)$$

где ΔH_m и T_m – скрытая теплота и температура плавления соответственно.

Проведенный в рамках данной модели анализ неизотермической кристаллизации стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ позволил определить все параметры, входящие в уравнения (2) и (3), и в предположении $\sigma = \text{const} = 0.147$ Дж/м² [20] получить следующие соотношения:

$$J(T) = 1.63 \times 10^{59} \exp(-43800/T) \times \exp\left[-7.57 \times 10^8 (T_m + T)^2 / T^3 (T_m - T)^2\right], \quad (5)$$

$$U(T) = 4.4 \times 10^{20} \exp(-43800/T) \times \{1 - \exp[-1.98(T_m - T)/(T_m + T)]\}. \quad (6)$$

Как видно из рис. 1, значения $J_1(T)$ (кривая 1), рассчитанные по ур. (4), находятся в разумном согласии с экспериментальными оценками скорости зарождения [18, 21, 22], а скорости роста $U_1(T)$ в диапазоне температур исследования кристаллизации стекла (650–714 К) близки к оценкам Морриса [18] (рис. 2).

Ряд упрощений, в частности, предположение о температурно-независимой удельной свободной энергии границы раздела σ , на основании которых были получены соотношения (4) и (5), стимулировали дополнительные исследования кинетики кристаллизации стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в широком диапазоне (5–200 К/мин) скоростей нагрева методом дифференциальной сканирующей калориметрии [23]. Проведенное в этой работе сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными из уравнений (2) и (3) позволило определить значения всех параметров, входящих в эти соотношения, которые составили $N_0 = 8.9 \times 10^{28}$ м⁻³; $V_m =$

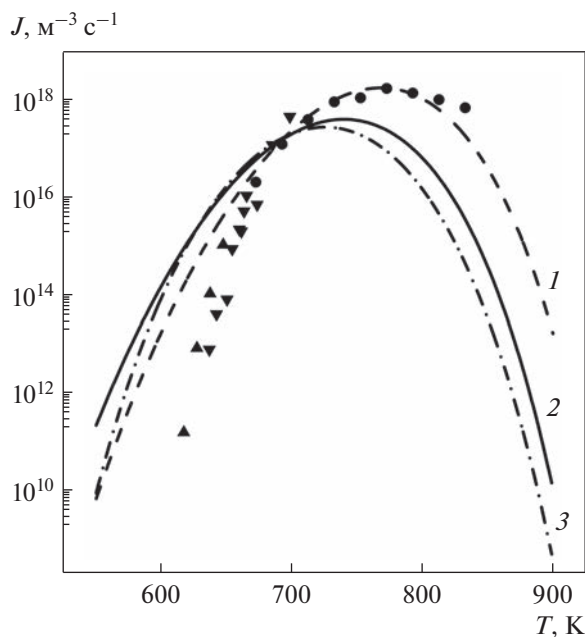


Рис. 1. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) значения скорости зарождения кристаллов в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$: 1 – ур. (5) [20], 2 – ур. (2) с параметрами из [23], 3 – ур. (2) с D_{VFT} , ▲ – [21], ▼ – [22], ● – [18].

$= 6.77 \times 10^{-6} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; $\sigma(T) = 0.141 + 2.80 \times 10^{-5} T \text{ Дж/м}^2$; $D_0 = 2.56 \times 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$; $Q_D = 41\,196 \text{ К}$; $a_0 = 2.38 \times 10^{-10} \text{ м}$; $T_m = 1180 \text{ К}$; $\Delta H_m = 10270 \text{ Дж/моль}$. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, расчеты с использованием уточненных параметров дают более низкое значение максимальной скорости зарождения (J_2) при более низкой температуре ($3.97 \times 10^{17} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при 740 К по сравнению с $J_1 = 1.66 \times 10^{18} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при 768 К). Значения скорости роста U_2 , рассчитанные с использованием температурной зависимости коэффициента диффузии из работы [23], практически совпадают с $U_1(T)$ в области температур кристаллизации стекла, но их максимальное значение (79.4 м/с при 1148 К) значительно ниже, чем $U_1^{\text{max}} = 318.7 \text{ м/с}$ при 1150 К. Рассчитанная по данным Морриса [18] температурная зависимость скорости роста имеет промежуточное значение максимума (170.8 м/с) при практически той же температуре 1150 К (см. рис. 2).

Сравнение расчетных значений U_{max} в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с имеющимися в литературе экспериментальными оценками максимумов скорости роста кристаллов в переохлажденных расплавах [25] показало, что величины U порядка десятков метров в секунду характерны для чистых элементов (Ni, Ge, Si), в то время как в склонном

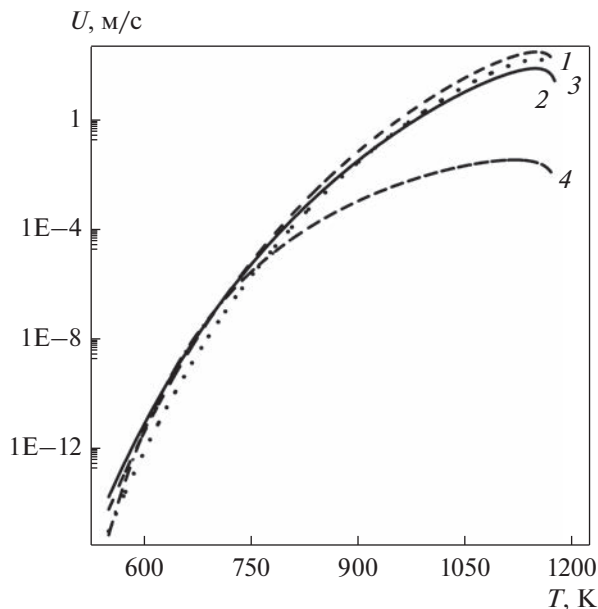


Рис. 2. Температурные зависимости скорости роста кристаллов, рассчитанные по соотношению (3) с использованием экспоненциальных зависимостей $D(T)$, определенных по экспериментально оцененным значениям U : 1 – ур. (6) [20], 2 – [23], 3 – [18], 4 – ур. (3) с D_{VFT} .

к аморфизации расплаве CuZr они лежат в пределах 12–25 мм/с [25, 26]. Еще более низкие значения скорости роста кристаллов (10^{-7} – 10^{-5} м/с) наблюдали в другом склонном к объемной аморфизации сплаве $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [27]. Ввиду отсутствия экспериментальных оценок скорости роста в расплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, в настоящей работе по аналогии с работой [28] температурная зависимость $U(T)$ была рассчитана с использованием объемного коэффициента диффузии D_V . Значения D_V при температурах 1180 и 1200 К были рассчитаны по уравнению Стокса–Эйнштейна $D_V = kT/(3\pi a_0 \eta)$ с использованием приведенной в работе [29] температурной зависимости динамической вязкости (η) расплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$:

$$\eta(T) = 3.518 \times 10^{-4} \exp(4520/T). \quad (7)$$

Вторая группа значений коэффициента в диапазоне температур кристаллизации стекла (617–720 К) была рассчитана по уравнению:

$$D_{\text{eff}}(T) = 2.56 \times 10^9 \exp(-41\,200/T), \quad (8)$$

описывающему температурную зависимость коэффициента эффективной диффузии [23]. Рассчитанные таким образом по соотношениям (7) и (8) в разных диапазонах температур две группы точек были аппроксимированы следующим трех-

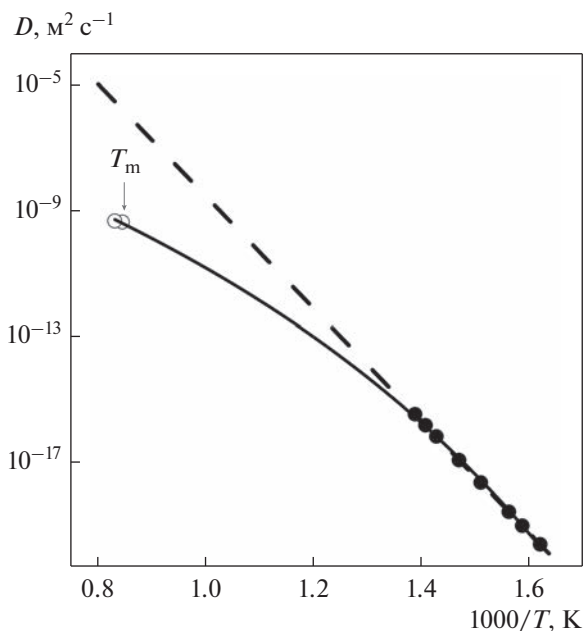


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, контролирующей зарождение и рост кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$: ● — значения D_{eff} , определенные по кинетике кристаллизации аморфной фазы [23], штриховая линия — экстраполяция значений D_{eff} уравнением (8) к температуре плавления, ○ — значения D_V , рассчитанные по вязкости из уравнения (7), сплошная линия — $D_{\text{VFT}}(T)$, рассчитанные по уравнению (9).

параметрическим соотношением типа уравнения Фогеля—Фулчера—Таммана:

$$D_{\text{VFT}}(T) = 2.443 \times 10^{-8} T \times \exp[-9322.8/(T - 344.2)]. \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, уравнение (9) хорошо связывает значения коэффициентов эффективной диффузии в диапазоне температур (617–720 К) и объемной диффузии в расплаве, в то время как значение $D_{\text{eff}}(1180)$, рассчитанное по соотношению (8) составляет 1.7×10^{-6} , что почти на 4 порядка величины больше, чем D_V , рассчитанное по вязкости. Соответственно, вязкость в точке плавления, рассчитанная по значению D_{eff} (4.2×10^{-6} Па с), значительно ниже экспериментально определенной (0.169 Па с) [29].

Использование соотношения (9) в уравнениях (2) и (3) показало, что $D_{\text{VFT}}(T)$ относительно слабо влияет на скорость зарождения (несколько снижает J_{max} и T_{max} до $2.98 \times 10^{17} \text{ м}^{-3} \text{ м}^{-1}$ и 726 К соответственно) (рис. 1) и на значения $U(T)$ в диапазоне температур кристаллизации стекла (рис. 2). Однако при температурах ≥ 800 К скорости роста, рассчитанные с коэффициентом D_{VFT} , становятся существенно ниже и достигают максимального

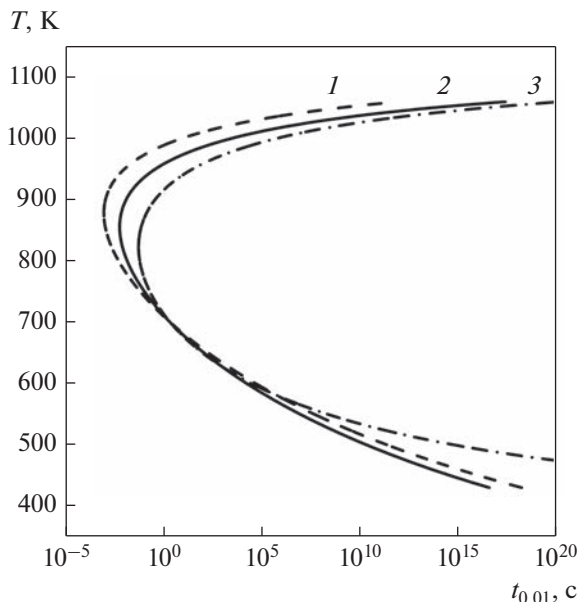


Рис. 4. ВТП-диаграммы сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, рассчитанные с использованием различных температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов: 1 — ур. (5) и (6), 2 — ур. (2) и (3) с параметрами [23], 3 — ур. (2) и (3) с $D_{\text{VFT}}(T)$ из ур. (9).

значения 0.037 м/с при температуре 1119 К. Рассчитанное таким образом значение $U_{\text{VFT}}^{\text{max}}$ находится в хорошем согласии с приведенными выше максимальными значениями скорости зарождения в переохлажденном расплаве CuZr [26], что свидетельствует о корректности использованной в работе процедуры модификации температурной зависимости коэффициента диффузии, контролирующего зарождение и рост кристаллов.

РАСЧЕТЫ ВТП ДИАГРАММ

Приведенные в предыдущем разделе уравнения, описывающие температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, были использованы для расчетов ВТП диаграмм — времени образования 1% кристаллической фазы в широком диапазоне температур. Как следует из рис. 4, положение С-образных кривых существенно зависит от выбора уравнений для $J(T)$ и $U(T)$. В частности, выступ ВТП диаграммы, рассчитанной по уравнениям (5) и (6), с наиболее высокими значениями J_{max} и U_{max} , имеет координаты $T_n = 863$ К и $t_n = 9.0 \times 10^{-4}$ с.

Рассчитанная для этой кривой критическая скорость охлаждения $q_{\text{cr}}^1 (= (1180 - T_n)/t_n)$ составляет 3.5×10^5 К/с. Примечательно, что это значение критической скорости охлаждения совпадает с приведенной выше оценкой Морриса (10^5 – 10^6 К/с) [18]. Такое совпадение неудивительно,

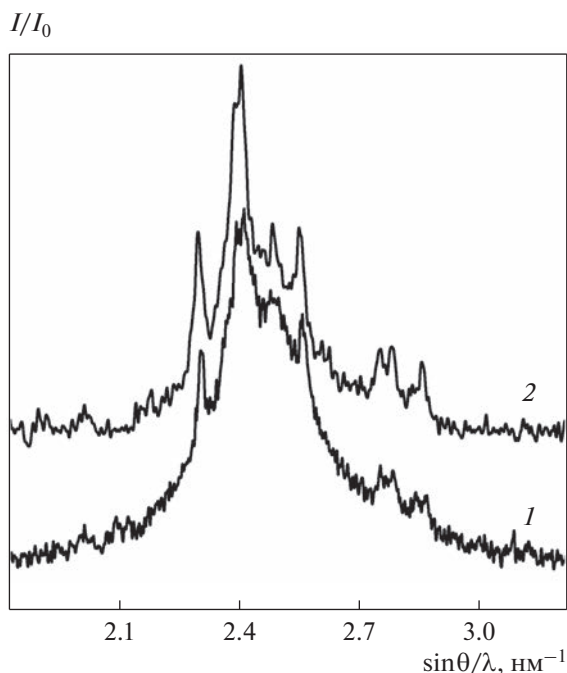


Рис. 5. Дифрактограммы образцов сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с аморфно-кристаллической структурой: 1 – лента, после нагрева до 665 К [34]; 2 – свободная сторона ленты толщиной 60 мкм [30].

учитывая хорошее согласие зависимостей $J_1(T)$ и $U_1(T)$ с данными Морриса (см. рис. 1, рис. 2).

Снижение максимальных значений скоростей зарождения и роста, рассчитанных по уравнениям (2) и (3) с использованием параметров работы [23], и их сдвиг к более низким температурам приводит к небольшому снижению температуры выступа (до 857 К), но заметному увеличению t_n (до 5.9×10^{-3} с) (кривая 2 на рис. 4). Соответственно, значение q_{cr} , оцененное для этих условий, снижается почти на порядок величины до 5.5×10^4 К/с, что практически совпадает с результатом работы [15] (в расчетах округлены значения некоторых параметров).

Как и следовало ожидать, расчеты по уравнениям (2) и (3) с использованием модифицированных (более низких) значений коэффициента диффузии $D_{VFT}(T)$, ур. (7) приводят к дальнейшему сдвигу t_n примерно на порядок величины (5.4×10^{-2} с). Поэтому, несмотря на некоторое снижение температуры выступа до 823 К, критическая скорость, оцененная по диаграмме ВТП под номером 3 (см. рис. 4), снижается также почти на порядок величины до 6.62×10^3 К/с.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованный в работе аморфный сплав $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ относится к промышленным и вы-

пускается в форме лент толщиной 30–50 мкм, скорости охлаждения которых лежат в диапазоне 10^5 – 10^6 К/с [30]. Однако, как было показано в ряде работ [16, 17, 31], экспериментально наблюдаемая относительно низкая склонность к стеклообразованию этого сплава обусловлена доминирующей ролью гетерогенного механизма зарождения. Действительно, обработка расплава флюсом B_2O_3 (удаление потенциальных центров гетерогенного зарождения) позволила получить в аморфном состоянии прутки диаметром d от 1.2 [16] до 2.5 мм [17]. Как следует из приближенного соотношения $q = 1000/d^2(\text{мм})$ [32], средние скорости охлаждения таких прутков лежат в диапазоне 833–400 К/с, который заметно ниже минимального значения критической скорости охлаждения (6.62×10^3 К/с), предсказываемой ВТП-диаграммой (см. рис. 3).

Одной из причин несоответствия может быть использование изотермических ВТП-диаграмм для описания неизотермического процесса затвердевания. Действительно, как показано в ряде работ [9, 33], диаграммы “непрерывное охлаждение–превращение”, перестроенные из ВТП-диаграмм, предсказывают более низкие критические скорости охлаждения. Однако это снижение q_{cr} составляет примерно 50%, что недостаточно для утверждения о хорошем согласии экспериментальных и расчетных оценок.

Еще одной причиной переоценки критической скорости охлаждения диаграммой ВТП могут быть различия механизмов кристаллизации аморфной фазы и расплава. Для проверки этого предположения были проведены рентгенографические исследования образцов с аморфно-кристаллическими структурами, сформированными в условиях неполной аморфизации [30] и на начальной стадии кристаллизации стекла [34] (рис. 5). Как следует из анализа этих данных, наряду с аморфной фазой в структуре обеих образцов присутствуют кристаллы интерметаллида $(\text{FeNi})_3(\text{PB})$, который является доминирующей фазой в процессе кристаллизации этого стекла [18, 21], что указывает на единый механизм превращения.

В таком случае представляется интересным рассчитать критические скорости охлаждения расплава путем интегрирования кинетического уравнения Колмогорова, которое для изотермической кристаллизации имеет вид [4]:

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}. \quad (10)$$

Для случая охлаждения с постоянной скоростью q , закон изменения температуры имеет вид

$T(t) = T_m - qt$, а уравнение (10) преобразуется к виду:

$$X(T) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3q^4} \int_{T_m}^T J(T') \left[\int_{T'}^T U(T'') d'' \right]^3 dT' \right\}. \quad (11)$$

Последовательная подстановка в соотношение (9) сочетаний уравнений для $J(T)$ и $U(T)$: (5) и (6), (2) и (3) с параметрами из работы [23], а затем комбинации уравнений (2) и (3) с уравнением (7), описывающим модифицированную температурную зависимость коэффициента диффузии, и численное интегрирование дали следующие значения скоростей охлаждения, при которых образуется 1% кристаллической фазы — 3.51×10^4 , 5560 и 750 K/с соответственно. Из сопоставления этих данных с приведенными выше оценками значений q_{cr} из диаграмм ВТП, рассчитанных для идентичных сочетаний уравнений для $J(T)$ и $U(T)$ (3.5×10^5 , 5.5×10^4 и 6.62×10^3 K/с соответственно), следует, что расчеты по уравнению (11) дают результаты примерно на порядок величины меньше. При этом величина критической скорости охлаждения расплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, рассчитанная для случая трехпараметрической температурной зависимости коэффициента диффузии по уравнению (9), лежит в диапазоне оценок q_{cr} (833–400 K/с) по максимальным толщинам отливок с аморфной структурой [16, 17].

Последний результат свидетельствует как о принципиальной возможности описания процессов зарождения и роста кристаллов в расплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ и в аморфной фазе в рамках единой модели гомогенного зарождения и линейного роста с единым набором параметров, так и о необходимости корректировки аррениусовской температурной зависимости коэффициента эффективной диффузии, определенной по экспериментальным данным в относительно узком температурном диапазоне кристаллизации стекла.

Следует отметить, что согласие расчетных значений скоростей роста кристаллов в переохлажденном расплаве $Zr_{50}Cu_{50}$ с экспериментальными было достигнуто в предположении, что температурная зависимость коэффициента эффективной (контролирующей рост) диффузии описывается уравнением типа Фогеля–Фулчера–Таммана, а не Аррениуса [25, 26]. Аналогичный (типа Φ - Φ - T) характер температурной зависимости был экспериментально установлен для коэффициента гетеродиффузии Zr в расплаве $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ в диапазоне температур от плавления до стеклообразного перехода и для коэффициента диффузии, контролирующего релаксационные процессы в расплаве $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ [35]. Кроме того, молекулярно-динамические расчеты температурной зависимо-

сти коэффициента диффузии переохлажденного расплава $Al_{50}Ni_{50}$ показали, что при понижении температуры она отклоняется от аррениусовской [36, 37] и хорошо аппроксимируется трехпараметрической зависимостью типа Φ - Φ - T . Эти результаты позволяют предположить, что не-аррениусовское поведение коэффициентов диффузии в расплавах, вероятно связанное с изменениями кооперативного вклада [36], носит универсальный характер, однако обоснованность этого предположения нуждается в дополнительной проверке.

Примечательно, что несмотря на большое число публикаций (в частности, цитированных выше) по использованию ВТП-диаграмм, о количественном согласии расчетной и экспериментальной оценок критической скорости охлаждения сообщается только в работе [10]. Однако это согласие наблюдали для ВТП-диаграммы сплава $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, построенной по экспериментально определенным временам начала кристаллизации, в то же время ВТП-диаграммы для этого сплава, рассчитанные с использованием различных теоретических моделей, имели более низкие температуры выступов. Примечательно, что численное дифференцирование уравнения (11) дает температуры максимумов скорости превращений dX/dT в неизотермических условиях приблизительно на 100 K выше, чем температуры выступов на соответствующих ВТП-диаграммах (см. рис. 4), которые соответствуют максимумам скорости изотермической кристаллизации. Очевидно, что более высокие температуры выступов соответствуют более низким критическим скоростям охлаждения, и, вероятно, этими особенностями процесса кристаллизации обусловлены полученные по ВТП-диаграммам повышенные значения критических скоростей охлаждения. Еще одной причиной отличия критических скоростей охлаждения, рассчитанных по ВТП-диаграммам, может быть нестационарный характер скорости зарождения кристаллов в аморфной фазе сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, который не учитывали в настоящем анализе. Очевидно, что для решения проблем, связанных с использованием ВТП-диаграмм для анализа кристаллизации расплавов и стекол, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования на более широком круге сплавов.

ВЫВОДЫ

Проведенный в настоящей работе анализ подходов (по расчетным диаграммам “время–температура–превращение” и интегральному уравнению Колмогорова) к прогнозированию условий аморфизации расплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ с использованием температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов, описывающих

кристаллизацию аморфной фазы, позволяет сделать следующие выводы.

1. Установлено, что использование в расчетах ВТП-диаграмм уравнений температурных зависимостей скоростей стационарного гомогенного зарождения и линейного изотропного роста, которые количественно описывают кристаллизацию аморфной фазы в диапазоне температур 617–720 К с параметрами, определенными с различной степенью строгости, приводит к заметному изменению координат точек выступа и соответственно значений критических скоростей охлаждения. В частности, анализ, проведенный на основе уравнений с более строго определенными параметрами, дает более низкую почти на порядок величины критическую скорость охлаждения (5.5×10^4 вместо 3.5×10^5 К/с), которая тем не менее существенно выше экспериментальной оценки (≤ 1000 К/с).

2. Сравнение расчетных зависимостей $J(T)$ и $U(T)$ с экспериментальными и литературными данными показало, что наиболее вероятной основной причиной завышенных оценок q_{cr} являются высокие значения скоростей роста кристаллов в области высоких (≥ 850 К) температур, что обусловлено экстраполяцией в эту область аррениусовской температурной зависимости коэффициента эффективной диффузии, контролирующей скорости зарождения и роста в аморфной фазе.

3. Для проверки этой гипотезы по экспериментально измеренным значениям динамической вязкости расплава вблизи точки плавления с помощью уравнения Стокса–Эйнштейна были рассчитаны значения коэффициента объемной диффузии, а затем две группы значений коэффициентов эффективной и объемной диффузии были аппроксимированы трехпараметрической температурной зависимостью типа Фогеля–Фулчера–Таммана. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по этой зависимости, практически совпадают с D_{eff} в области температур кристаллизации аморфной фазы, а рассчитанные с их использованием максимальные скорости роста близки к приведенным в литературе значениям U в склонных к аморфизации металлических расплавах.

4. Рассчитанная с использованием трехпараметрической температурной зависимости коэффициента диффузии ВТП-диаграмма смещается в область более низких температур и больших времен и предсказывает более низкую критическую скорость охлаждения, равную 6.62×10^3 К/с.

5. Расчеты кинетики кристаллизации по интегральному уравнению Колмогорова для тех же температурных зависимостей $J(T)$ и $U(T)$ дали значения критических скоростей охлаждения примерно на порядок величины ниже, чем оцен-

ки q_{cr} , по ВТП-диаграммам (3.51×10^4 , 5560 и 750 К/с соответственно). Хорошее согласие последнего значения с экспериментальными оценками свидетельствует об отличной от аррениусовской температурной зависимости коэффициента эффективной диффузии и о возможности описания кинетики кристаллизации расплава и аморфной фазы в сплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в рамках единой модели с единым набором параметров.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковнеристый Ю.К., Осунов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 145 с.
2. Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation // J. Non-Cryst. Sol. 1972. V. 7. P. 337–348.
3. Davies H.A., Aucote J., Hull J.B. The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses // Scr. Metallurg. 1974. V. 8. P. 1179–1189.
4. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. № 3. С. 355–360.
5. Johnson W.A., Mehl R.E. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // Trans. Amer. Inst. Min. Met. 1939. V. 135. P. 416–434.
6. Avrami M. Kinetics of phase change I. General theory // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103–1112.
7. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. М.: Мир, 1978. 806 с.
8. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. Viscous behaviour of undercooled metallic melts // J. Non-Cryst. Sol. 1977. V. 24. P. 109–120.
9. Anderson P.M. III, Steinberg J., Lord A.E. Jr. Continuous cooling (CT) versus isothermal transformation (TTT) diagrams in metallic alloy glasses // J. Non-Cryst. Sol. 1979. V. 34. P. 267–272.
10. Kim Y.J., Busch R., Johnson W.L., Rulison A.J., Rhim W.K. Experimental determination of a time-temperature-transformation diagram of the undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy using the containerless electrostatic levitation processing technique // J. Appl. Phys. 1996. V. 68. P. 1057–1059.
11. Kim Y.J., Bush R., Johnson W.L., Rulison A.J., Rhim W.K. Metallic glass formation in highly undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ during containerless electrostatic levitation processing // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2136–2138.
12. Ganorkar S., Lee S., Lee Y.-H., Ishikawa T., Lee G.W. Origin of glass forming ability of Cu-Zr alloys: A link between compositional variation and stability of liquid and glass // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 115606.
13. Castellero A., Fiore G., Van Steenberge N., Battezzati L. Processing a $Fe_{67}Mo_{4.5}Cr_{2.3}Al_2Si_3C_7P_{8.7}B_{5.5}$ metallic glass: Experimental and computed TTT and CCT curves // J. Alloys Compds. 2020. V. 843. 156061.
14. Castellero A., Battezzati L. Thermophysical parameters governing the glass formation and crystallization of CuZr // J. Non-Cryst. Sol. 2023. V. 610. 122311.

15. Васильев С.В., Костыря С.А., Ткач В.И. Оценка склонности расплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ к аморфизации с использованием диаграмм время-температура-превращение // Физ. техн. выс. давл. 2023. Т. 33. № 1. С. 101–113.
16. Shen T.D., Schwarz R.B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe–Ni–P–B system // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 837–847.
17. Li Q. Formation of ferromagnetic bulk amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloys // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 3113–3117.
18. Morris D.G. Crystallization of the Metglas 2826 amorphous alloy // Acta Metallurg. 1981. V. 29. P. 1213–1220.
19. Metglass Alloy 2826 // Alloy Digest. 1976. Nov. P. 4–5.
20. Набережных В.П., Лимановский А.И., Ткач В.И., Кукса Л.В., Каменева В.Ю. Влияние скорости нагрева на размер зерна и кинетику кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // ФММ. 1988. Т. 66. № 1. С. 169–177.
21. Tiwari R.S. Analysis of steady state crystal nucleation in Metglas 2826 // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 83. P. 126–133.
22. Limoge Y., Barbu A. Cinetique et mecanisme de cristallisation par decomposition eutectique d'un alliage metallique amorphe: le systeme $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // Acta Metall. 1982. V. 30. № 12. P. 2233–2243.
23. Vasiliev S.V., Kovalenko O.V., Svyrydova K.A., Limanovskii A.I., Tkatch V.I. Crystallization kinetics of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass in an extended range of heating rates // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 7. P. 5788–5801.
24. Thompson C.V., Spaepen F. On the approximation of the free energy change on crystallization // Acta Metallurg. 1979. V. 22. № 12. P. 1855–1859.
25. Wang Q., Wang L.-M., Ma M.Z., Binder S., Volkmann T., Herlach D.M., Wang J.S., Xue Q.G., Tian Y.J., Liu R.P. Diffusion-controlled crystal growth in deeply undercooled $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ melt on approaching the glass transition // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 014202.
26. Galenko P.K., Wonneberger R., Koch S., Ankudinov V., Kharanzhevskiy E.V., Rettenmayr M. Bell-shaped “dendrite velocity-undercooling” relationship with an abrupt drop of solidification kinetics in glass forming Cu–Zr(–Ni) melts // J. Cryst. Growth. 2020. V. 532. P. 125411.
27. Kim J.H., Kim S.G., Inoue A. In situ observation of solidification behavior in undercooled Pd–Cu–Ni–P alloy by using a confocal scanning laser microscope // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 615–622.
28. Fokin V.M., Abyzov A.S., Rodrigues A.M., Pompermayer R.Z., Macena G.S., Zanotto E.D., Ferreira E.B. Effect of non-stoichiometry on the crystal nucleation and growth in oxide glasses // Acta Mater. 2019. V. 180. P. 317–328.
29. Steinberg J., Tyagi F., Lord A.E. Jr. The viscosity of molten $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ // Acta Metallurg. 1981. V. 29. № 7. P. 1309–1319.
30. Tkatch V.I., Denisenko S.N., Beloshov O.N. Direct measurements of the cooling rates in the single roller rapid solidification technique // Acta Mater. 1997. V. 45. № 7. P. 2821–2826.
31. Tkatch V.I., Rassolov S.G., Popov V.V., Kostyrya S.A. Crystallization of glassy $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy on heating and the melt amorphization during melt-spinning processing // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 98. P. 052011.
32. Lin X.H., Johnson W.L. Formation of Ti–Zr–Cu–Ni bulk metallic glasses // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 11. P. 6514–6519.
33. Macfarlane D.R. Continuous cooling (CT) diagrams and critical cooling rates: a direct method of calculation using the concept of additivity // J. Non-Cryst. Sol. 1982. V. 53. P. 61–72.
34. Ткач В.И., Крысов В.И., Каменева В.Ю., Лимановский А.И., Рассолов С.Г., Крысова С.К., Попов В.В. Изменения структуры и свойств металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в условиях непрерывного нагрева // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 1. С. 46–48.
35. Meyer A., Busch R., Schober H. Time-temperature superposition of structural relaxation in a viscous metallic liquid // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 24. P. 5027–5029.
36. Yang Q., Liu H., Peng H. Crystal growth in deeply undercooled $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$: Signature of the ordering sequence at the interface // J. Chem. Phys. 2021. V. 154. P. 194503.
37. Rozas R.E., Ankudinov V., Galenko P.K. Kinetics of rapid growth and melting of $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloying crystals: phase field theory versus atomistic simulations revisited // J. Phys.: Condens. Matter. 2022. V. 34. P. 494002.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАЛИЗАЦИЮ ЭФФЕКТА ОБМЕННОГО СМЕЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ (Cr–Mn)/Fe₂₀Ni₈₀

© 2023 г. А. А. Фещенко^{а, *}, М. Е. Москалев^а, С. В. Северова^а, А. Н. Горьковенко^а,
В. Н. Лепаловский^а, Н. В. Селезнева^а, Е. А. Кравцов^{а, б}, В. О. Васьковский^{а, б}

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

*e-mail: a.a.feshchenko@urfu.ru

Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Изучено влияние ряда физических факторов на структурные и гистерезисные свойства многослойных пленок (Cr–Mn)/FeNi. По косвенным признакам установлено наличие антиферромагнетизма в слоях Cr–Mn при содержании Mn в пределах 20–40 ат. %. Показано, что в таких структурах может наблюдаться эффект обменного смещения, но только при толщине антиферромагнитного слоя более 40 нм. Исходной причиной низких “закрепляющих” свойств слоя Cr–Mn является его слабая магнитная анизотропия, на которую накладывается нестабильность в воспроизведении микроструктуры. Применение нагрева подложки при нанесении пленок повысило воспроизводимость параметров микроструктуры и гистерезисных характеристик, но привело к ослаблению эффекта обменного смещения, по-видимому, из-за изменений в структуре и составе межслойного интерфейса.

Ключевые слова: антиферромагнетик, ферромагнетик, слоистость, текстура, толщина, температура, коэрцитивная сила, поле обменного смещения, нагрев подложки

DOI: 10.31857/S0015323023601307, EDN: YYTUSB

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные магнитные материалы являются основой магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) и ряда других устройств спинтроники [1, 2]. В таких функциональных средах помимо ферромагнитных материалов применение находят слоистые структуры типа ферро-/антиферромагнетик [3], в которых антиферромагнитные слои используются для закрепления магнитного момента в прилежащем слое ферромагнетика посредством эффекта обменного смещения. Данный эффект заключается в сдвиге петли магнитного гистерезиса ферромагнитного слоя на величину H_{ex} [4, 5]. Наиболее привлекательными для промышленных применений свойствами, а именно высокой температурой Нееля T_N , а также высокими значениями H_{ex} и температуры блокировки T_b , при которой эффект исчезает, обладают антиферромагнитные сплавы Ir–Mn и Pt–Mn [6, 7]. Однако в силу высокой стоимости данных материалов актуальной задачей является поиск коммерчески более доступных антиферромагнетиков, обладающих необходимыми функцио-

нальными свойствами. Перспективы в решении данного вопроса могут быть связаны со сплавом Cr–Mn, который обладает достаточно широким диапазоном составов, при котором реализуется антиферромагнитное упорядочение, с высокой температурой Нееля, а также высокой коррозионной стойкостью [8, 9].

Литературные данные показывают, что оптимальным диапазоном составов, при котором в данной системе наблюдается наибольшее значение T_N , является диапазон $10 \leq x \leq 50$, где x – содержание Mn, выраженное в ат. % [9], этот диапазон характерен как для массивных материалов, так и для пленок [10]. Однако работ, посвященных изучению эффекта обменного смещения в пленках на основе бинарной системы Cr–Mn, не так много, и большинство из них посвящено системе Cr–Mn–Pt [11–13].

Настоящая работа ориентирована на поиск условий реализации антиферромагнетизма в слое Cr–Mn и выявление особенностей эффекта обменного смещения в сопряженном с ним ферромагнитном слое Fe₂₀Ni₈₀.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы представляли собой многослойные пленки с общей конфигурацией стекло/Ta(5 нм)/Cr_{100-x}Mn_x(*L* нм)/Fe₂₀Ni₈₀(10 нм)/Ta(5 нм), полученные методом магнетронного распыления однокомпонентных мишеней Ta, Cr, Mn, и сплавной мишени Fe₂₀Ni₈₀ на покровных стеклах Corning.

Слой Ta, как это принято при синтезе слоистых пленочных композитов, имели, в первую очередь, защитную функцию. Однако данные, полученные нами ранее [14, 15], указывают на определенную роль приподложечного слоя Ta в формировании микроструктуры слоя Cr–Mn. Вероятно, он препятствует формированию кристаллической текстуры в Cr–Mn, имея значительно больший параметр *a* ОЦК-решетки (0.331 нм) по сравнению с Cr (0.289 нм). А текстура, по-видимому, нежелательна для реализации эффективной межслойной связи в структуре типа Cr–Mn/Fe₂₀Ni₈₀.

При напылении антиферромагнитного слоя применяли режим сораспыления мишеней Cr и Mn. Путем регулирования электрической мощности, подводимой к мишеням, изменяли состав слоя в диапазоне $20 \leq x \leq 40$ ат. % Mn. Для контроля химического состава пленок использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр Nanohunter. Толщину слоя Cr–Mn варьировали в пределах $20 \leq L \leq 500$ нм и задавали временем распыления по предварительно определенным скоростям осаждения однослойных пленок соответствующих составов.

Слой Fe₂₀Ni₈₀, с одной стороны, являлся функциональным, то есть реализующим эффект обменного смещения. С другой стороны, уровень его магнитного гистерезиса позволял оценивать магнитное состояние слоя Cr–Mn даже в отсутствие магнитного смещения [16].

Пленки получали на установке AJA ATC Orion-8 в атмосфере Ar при давлении 2×10^{-3} мм рт. ст. Давление остаточных газов в вакуумной камере не превышало 5×10^{-7} мм рт. ст. Формирование всей пленочной структуры проводили при высокочастотном электрическом смещении подложки (подводимая мощность 14 Вт) и в присутствии в ее плоскости однородного магнитного поля напряженностью 250 Э.

Для исследования магнитных свойств пленок использовали Керр-магнитометр EvicoMagnetics и измерительный комплекс PPMS DynaCool 9T. Аттестацию их кристаллической структуры проводили на рентгеновских дифрактометрах PANalytical Empyrean series 2 в излучении CoK_α и D8 ADVANCE BRUKER в излучении CuK_α.

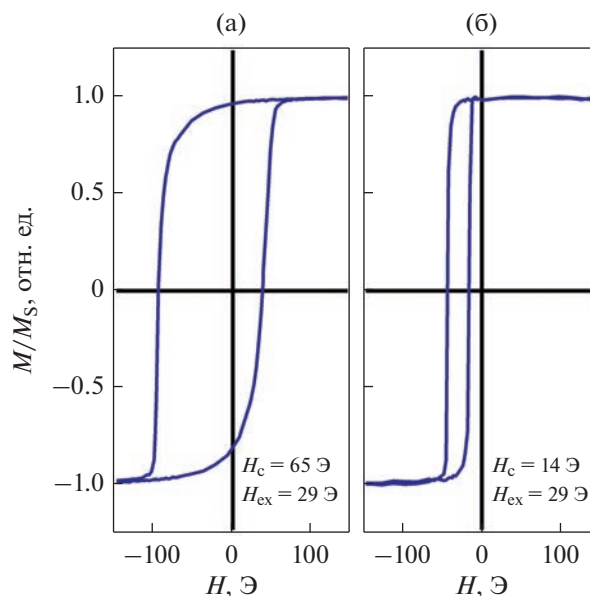


Рис. 1. Магнитооптические петли гистерезиса пленок стекло/Ta/Cr₈₀Mn₂₀(100 нм)/Fe/Ta (а) и стекло/Ta/Cr₈₀Mn₂₀(100 нм)/Fe₂₀Ni₈₀/Ta (б).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И КОММЕНТАРИИ

3.1. Пленки с разными ферромагнитным слоями

Ранее эффект обменного смещения был обнаружен нами в пленках Cr–Mn/Fe при толщине слоя Cr–Mn $L = 100$ нм, в то время как для пленок с $L = 20$ нм вне зависимости от дизайна пленочной структуры, состава слоя Cr–Mn, наличия и типа в нем кристаллической текстуры, обменное смещение не наблюдали [14, 15].

Таким образом, толщина Cr–Mn является важным свойствообразующим фактором, причем в паре со слоем Fe, которое при $x < 60$, как и Cr–Mn, имеет ОЦК-кристаллическую решетку. Отсюда естественным образом вытекает две задачи. Во-первых, реализуется ли обменное смещение в ферромагнитных слоях с другой кристаллической симметрией, в частности, в пермаллое, который является наиболее распространенным функциональным материалом, но имеет ГЦК-структуру. Во-вторых, каковы в целом толщинные зависимости гистерезисных свойств рассматриваемых слоистых композитов, и в чем состоит механизм их формирования.

Петли гистерезиса двух пленок с одинаковой толщиной $L = 100$ нм, но с разными ферромагнитными слоями (Fe и Fe₂₀Ni₈₀), представлены на рис. 1. Как видно, эти слои ожидаемо отличаются по коэрцитивной силе H_c , но имеют близкие значения поля обменного смещения $H_{ex} \sim 30$ Э. Это означает, что в данном случае, в отличие от пленочных композитов на основе антиферромагнетика FeMn [17], кристаллическая структура фер-

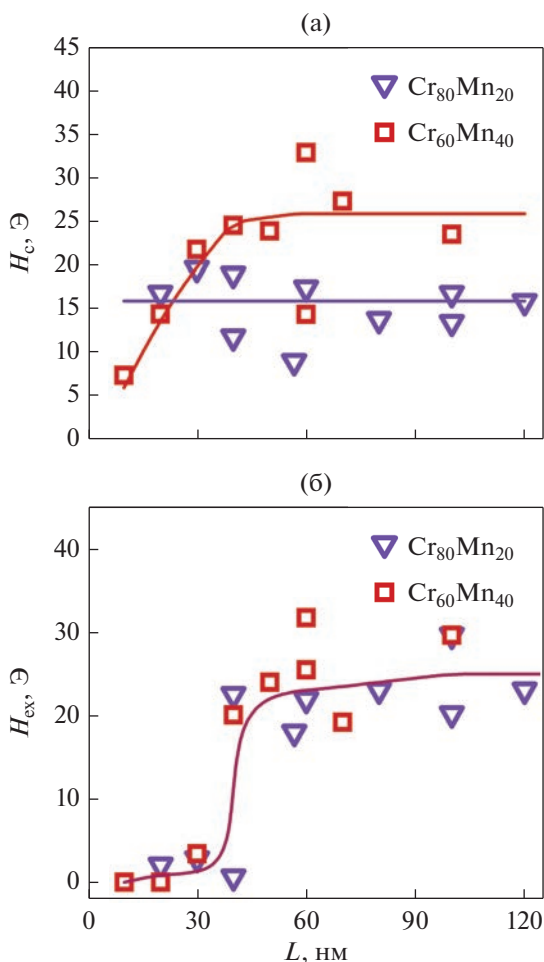


Рис. 2. Зависимости коэрцитивной силы H_c (а) и поля обменного смещения H_{ex} (б) от толщины слоя Cr–Mn для пленок стекло/Ta/Cr_{100-x}Mn_x(L)/Fe₂₀Ni₈₀/Ta.

ромагнитного слоя не имеет принципиального значения в образовании обменного смещения. Тем не менее эффективность межслойной связи для данных пленок оказалась различной. Это следует из сравнения значений феноменологической константы межслойной обменной связи K_s , определяемой как

$$H_{ex} = \frac{K_s}{M_s h}, \quad (1)$$

где M_s — спонтанная намагниченность железа (1710 Гс) или пермаллоя (810 Гс), h — толщина ферромагнитного слоя [7].

В нашем случае для образцов со слоями Fe и Fe₂₀Ni₈₀ величина K_s составила 0.05 и 0.023 эрг/см² соответственно. Таким образом, можно констатировать, что однотипность кристаллических решеток играет положительную роль в усилении межслойного обмена. Возможно, это является причиной большего прироста H_c пленки Fe при

включении ее в состав антиферро-/ферромагнитной структуры ($\Delta H_c \sim 30$ Э) по сравнению с пленкой пермаллоя ($\Delta H_c \sim 10$ Э).

Заметим, что константа связи отражает не только эффективность межслойного обменного взаимодействия, но и устойчивость антиферромагнетика к переключению, которая, в свою очередь, определяется уровнем его магнитной анизотропии. В этой связи целесообразно привести данные работы [18], авторы которой для подобных структур, но с закрепляющим слоем Ir₂₄Mn₇₆ толщиной 10 нм, дают много большие значения K_s — около 0.2 и 0.1 эрг/см² в отношении слоев железа и пермаллоя соответственно. Столь сильное количественное отличие данных [18] и наших данных при их качественном подобии может указывать на существенный проигрыш системы Cr–Mn по отношению к системе Ir–Mn в величине магнитной анизотропии.

3.2. Пленки с разной толщиной антиферромагнитного слоя

Толщинные зависимости коэрцитивной силы $H_c(L)$ и поля обменного смещения $H_{ex}(L)$ для пленок, содержащих слои Cr–Mn двух составов, приведены на рис. 2. Составы выбраны из разных областей концентрационного диапазона, в котором указанные сплавы характеризуются антиферромагнитным упорядочением. Анализ представленных данных позволяет сделать несколько обобщений. Во-первых, уровень H_c всех образцов более чем на порядок превосходит типичные значения коэрцитивной силы однослойных пленок пермаллоя соответствующей толщины (~ 1 Э). Иными словами, присутствие слоя Cr–Mn приводит к повышенному магнитному гистерезису, что естественно связать с наличием антиферромагнитного упорядочения в этом слое, его обменным взаимодействием со слоем пермаллоя и дисперсией в устойчивости антиферромагнитных кристаллитов к переключению вектора антиферромагнетизма. Таким образом, высокую H_c в данном случае можно рассматривать как косвенное указание на антиферромагнетизм слоев Cr–Mn обоих составов во всем диапазоне использованных толщин.

Во-вторых, обменное смещение наблюдается лишь при относительно большой толщине антиферромагнитного слоя ($L \geq 40$ нм). Таким образом, следует констатировать отсутствие полной корреляции между H_c и H_{ex} , т.е. между наличием межслойной обменной связи и обменным смещением. Данный факт находит качественное объяснение в модели поликристаллического антиферромагнетика со слабым межкуристаллитным обменом и низкой константой магнитной анизотропии. В ней важна устойчивость вектора

антиферромагнетизма каждого кристаллита к внешним воздействиям, которая определяется энергией анизотропии (произведением константы анизотропии на объем кристаллита). Увеличение толщины антиферромагнитного слоя может сопровождаться ростом среднего размера кристаллитов и переходом их в более стабильное магнитное состояние. Иными словами, температура блокировки таких кристаллитов становится выше комнатной температуры.

Отметим также, что в структурах на основе антиферромагнетиков FeMn и PtMn обменное смещение реализуется при $L \geq 10$ нм [19], а Ir–Mn — при $L \geq 3$ нм [6], т.е. при существенно меньших толщинах антиферромагнитного слоя, чем в нашем случае. Такое отличие фактически является еще одним аргументом в пользу заключения об относительно низкой магнитной анизотропии сплава Cr–Mn. Вероятно, в этом же состоит исходная причина значительного разброса экспериментальных точек на зависимостях $H_c(L)$ и $H_{ex}(L)$, показанных на рис. 2. Можно полагать, что из-за низкой константы магнитной анизотропии макроскопические гистерезисные свойства оказываются весьма чувствительными к состоянию микроструктуры слоя Cr–Mn, которая несколько варьируется под действием неконтролируемых технологических факторов. В этой связи нет достаточных оснований обсуждать детали приведенных зависимостей. Можно лишь констатировать, что для пленок со слоем $\text{Cr}_{60}\text{Mn}_{40}$ и коэрцитивная сила, и поле обменного смещения несколько выше, чем в образцах с $\text{Cr}_{80}\text{Mn}_{20}$. Но в целом, диапазон реализуемых значений H_{ex} при $L \geq 40$ нм составляет от 20 до 30 Э. Это даже несколько превосходит результат работы [13], в которой при использовании антиферромагнетика Cr–Mn–Pt в структуре с сопоставимыми толщинами слоев достигнут уровень $H_{ex} \sim 20$ Э.

Типичные дифрактограммы, полученные в излучении CoK_α и в геометрии $\theta/2\theta$ для пленок с различной толщиной слоя $\text{Cr}_{80}\text{Mn}_{20}$, приведены на рис. 3. Вертикальными линиями здесь же обозначены расчетные положения дифракционных линий поликристаллического α -Cr. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, а также относительно большая толщина слоев Cr–Mn позволяют заключить, что присутствующие на реальных дифрактограммах рефлексы относятся именно к этим слоям и свидетельствуют об их ОЦК-кристаллической структуре. В то же время нюансы микроструктуры, на которые указывают дифрактограммы, в большой мере индивидуальны для исследованных образцов. Единственной выраженной тенденцией, сопровождающей увеличение L , является переход от изотропного распределения кристаллитов (кривые 1 и 2 на рис. 3) к текстурованному или частично текстурованно-

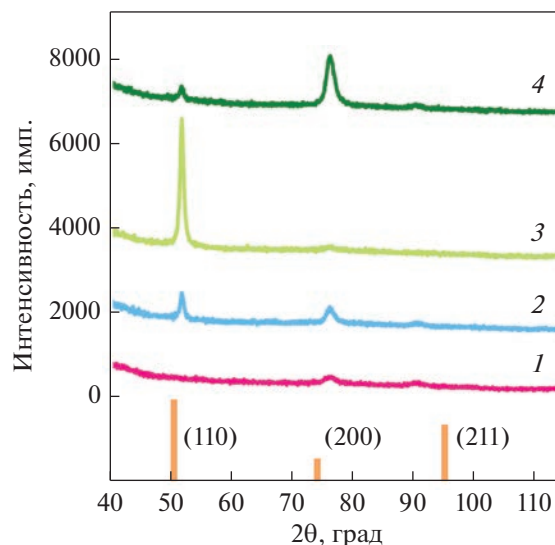


Рис. 3. Дифрактограммы пленок стекло/Ta/ $\text{Cr}_{80}\text{Mn}_{20}(L)/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Ta}$, полученные в излучении CoK_α , с различной толщиной слоя $\text{Cr}_{80}\text{Mn}_{20}$ L : кривая 1 — 20; кривая 2 — 40; кривая 3 — 60; кривая 4 — 100 нм.

му состояниям. В том числе зафиксированы состояния с высокой степенью текстуры типа (110) (кривая 3) и неоднородные состояния, включающие как изотропную, так текстурованную составляющие, причем не только по типу (110), но и по типу (200) (кривая 4). Отметим, что выводы о наличии или отсутствии кристаллической текстуры были сделаны из сравнения соотношений интенсивностей дифракционных пиков экспериментальной и расчетной дифрактограмм, а также измерений так называемых кривых качения (ω -сканов).

В целом, рентгеновские данные показывают, что микроструктура слоев Cr–Mn многовариантна и не отличается высокой воспроизводимостью. Однако, как показывают специально выполненные эксперименты, это не имеет решающего значения для формирования гистерезисных характеристик пермаллоя в связке (Cr–Mn)/ $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. В частности, наличие той или иной кристаллической текстуры или ее отсутствие в антиферромагнитном слое не приводит к закономерному изменению поля обменного смещения как, например, в случае антиферромагнетика FeMn [17]. Как отмечали выше, определяющую роль в образовании обменного смещения может играть размер антиферромагнитных кристаллитов. Для его оценки была предпринята попытка выполнить анализ полученных рентгеновских данных с позиции формулы Шеррера [20], которая связывает средний размер кристаллических зерен с шириной дифракционных рефлексов. Такие оценки дали значения среднего диаметра кристаллитов в диа-

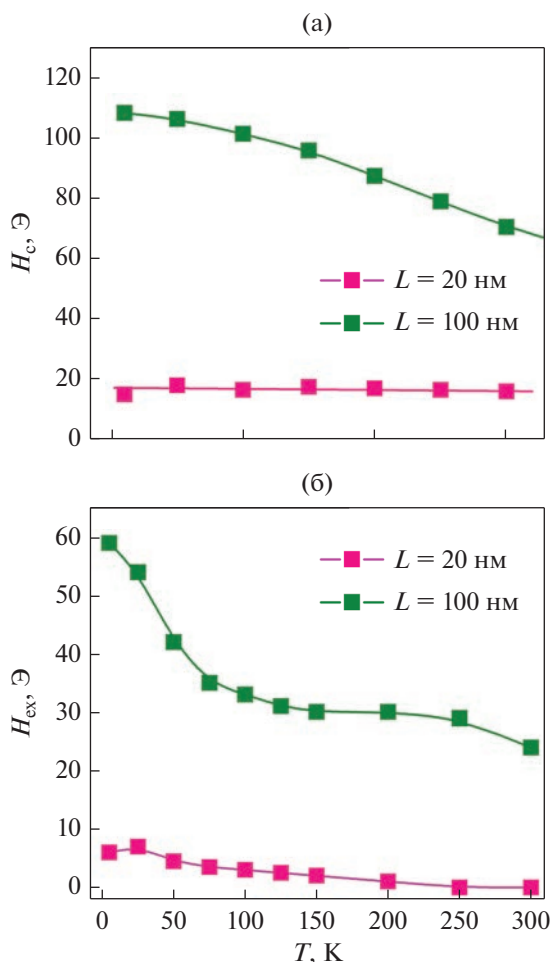


Рис. 4. Температурные зависимости коэрцитивной силы H_c (а) и поля обменного смещения H_{ex} (б) для пленок стекло/Ta/Cr₈₀Mn₂₀(L нм)/Fe₂₀Ni₈₀/Ta с разной толщиной слоев Cr–Mn.

пазоне от 9 до 16 нм, причем без явной привязки к толщине слоев. Такая, по сути, малая информативность данной методики, скорее всего, связана с особенностями микроструктуры Cr–Mn, которые не учитываются в модели Шеррера.

Важным фактором, влияющим на количественные характеристики эффекта обменного смещения, является температура. На рис. 4 представлены температурные зависимости коэрцитивной силы и поля обменного смещения для пленок, содержащих слои Cr–Mn разной толщины. Как видно, в образце с $L = 20$ нм, не обладавшем обменным смещением при комнатной температуре, таковое появляется в области низких температур $T < 150$ К. Это можно связать с переходом ряда антиферромагнитных кристаллитов в устойчивое состояние, когда перемагничивание ферромагнитного слоя не вызывает переориентации их вектора антиферромагнетизма. А это, в

свою очередь, обусловлено ростом константы магнитной анизотропии. Относительно небольшая величина H_{ex} свидетельствует о том, что доля стабильных кристаллитов даже при гелиевых температурах невелика. В образце с $L = 100$ нм ситуация качественно подобная. Только развивается она на фоне обменного смещения, существующего при комнатной температуре и состоит в монотонном увеличении H_{ex} при понижении T . Характерно, что скорость роста поля обменного смещения резко увеличивается при $T < 75$ К. Отсюда можно сделать вывод, что, несмотря на относительно большую толщину слоя Cr–Mn, в нем присутствует значительное число мелких кристаллитов с низкой температурой блокировки.

Несколько иначе ведет себя коэрцитивная сила. При малой L она практически не меняется с температурой, а в пленках с $L = 100$ нм уменьшение T вызывает монотонный и значительный рост H_c . Такая ситуация не укладывается в рамки классического представления о магнитном гистерезисе как следствии задержки перемагничивания из-за наличия структурных неоднородностей, создающих градиент энергии магнитной анизотропии. В нашем случае температурное изменение констант магнитной анизотропии как в ферромагнитном, так и в антиферромагнитном слоях для обоих образцов должно быть одинаково. Отсюда можно заключить, что наблюдающееся различие в зависимостях $H_c(T)$ свидетельствует об ином механизме гистерезиса. Как уже указывали выше, он может состоять в задержке перемагничивания ферромагнитного слоя со стороны антиферромагнитных зерен с относительно малой энергией магнитной анизотропии. В области низких температур в пленках с большой L устойчивость таких зерен увеличивается из-за роста константы анизотропии. В то же время для малых L в связи с высокой исходной дисперсностью микроструктуры она, если и меняется, то незначительно.

3.3. Пленки, полученные на нагретых подложках

Интерпретация представленных выше данных о влиянии толщины антиферромагнитного слоя Cr–Mn на реализацию эффекта обменного смещения основана на предположении о толщинном изменении среднего размера антиферромагнитных кристаллитов и соответственно их устойчивости к переключению вектора антиферромагнетизма. Наряду с толщиной на размер кристаллитов может влиять температурный режим синтеза пленок [21]. В этой связи был поставлен эксперимент по исследованию влияния нагрева подложки на микроструктуру и гистерезисные свойства пленок стекло/Ta/Cr₇₀Mn₃₀(50)/Fe₂₀Ni₈₀/Ta. Выбор состава и толщины слоя Cr–Mn сделан с уче-

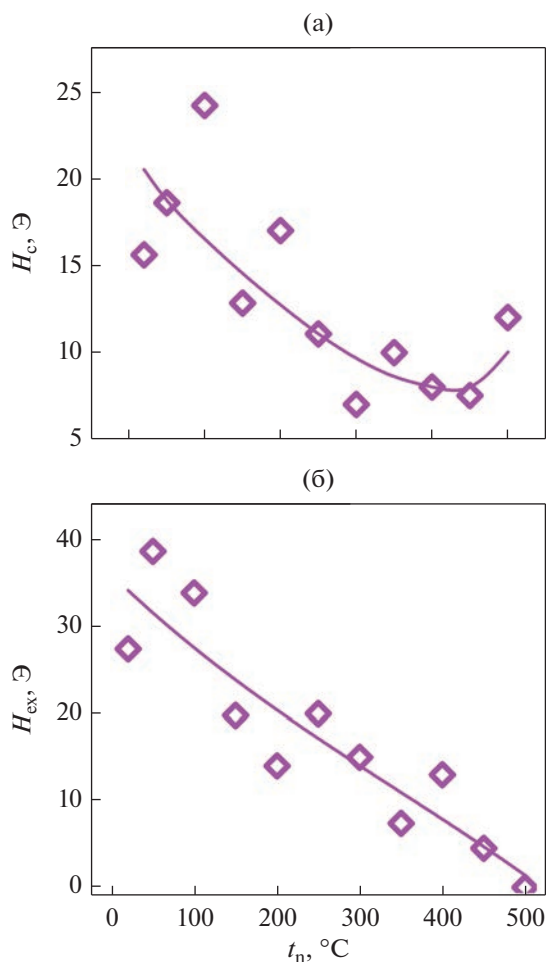


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы H_c (а) и поля обменного смещения H_{ex} (б) от температуры нагрева подложки t_n для пленок стекло/Ta/Cr₇₀Mn₃₀/Fe₂₀Ni₈₀/Ta.

том представленных выше результатов и соответствует условиям стабильной реализации эффекта обменного смещения. Температуру нагрева подложки во время напылений t_n варьировали от 20°C (без нагрева) до 500°C.

На рис. 5 приведены соответствующие зависимости коэрцитивной силы и поля обменного смещения слоя Fe₂₀Ni₈₀. Их большой разброс, как это уже отмечали выше, демонстрирует повышенную чувствительность микроструктуры и макроскопических свойств исследуемых пленок к технологическим нюансам, не подлежащим систематическому контролю. Тем не менее основные тенденции в изменении гистерезисных характеристик на основе приведенных данных выявить можно. В частности, высокий уровень H_c и наличие обменного смещения позволяют заключить, что Cr₇₀Mn₃₀ во всем диапазоне t_n антиферромагнитен. Однако с ростом t_n наблюдается уменьшение и H_c и H_{ex} , которое можно трактовать как след-

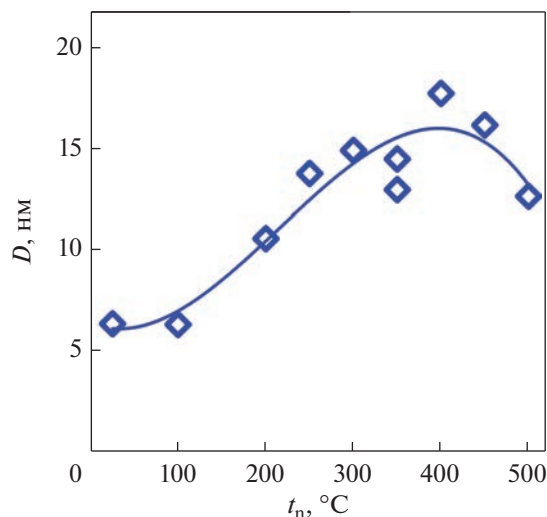


Рис. 6. Зависимость среднего размера кристаллитов D , определенного по формуле Шеррера, от температуры нагрева подложки t_n .

ствие снижения эффективности межслойной обменной связи. Причины этого, по-видимому, следует искать в изменении структурно-композиционного состояния межслойного интерфейса, ведущего, например, к уменьшению плотности нескомпенсированных магнитных моментов на поверхности антиферромагнетика. Это может происходить из-за увеличения размера кристаллитов и соответствующего увеличения шероховатости интерфейса, а также за счет межслойной диффузии. Последняя, в том числе, может быть ответственна за некоторое повышение коэрцитивной силы при достаточно больших температурах нагрева подложки (рис. 5а).

Рентгенографический анализ кристаллической структуры данной серии пленок, проведенный на дифрактометре D8 в геометрии $\theta/2\theta$, показал, что при увеличении температуры подложки повышается воспроизводимость структурного состояния образцов. Если без нагрева подложки для пленок характерно многофазное состояние на основе ОЦК-структуры, то при $t_n \geq 100^\circ\text{C}$ преобладающей становится фаза с текстурой типа (200). С увеличением t_n соответствующая дифракционная линия сужается, опосредованно отражая рост доли фазы с данной текстурой, а также увеличение среднего размера кристаллитов. Обработка ее параметров по формуле Шеррера показала, что, нагрев подложки позволяет увеличить средний размер кристаллитов примерно в три раза, если не принимать в расчет фазовые изменения (рис. 6). Следует также отметить, что при $t_n \geq 200^\circ\text{C}$ на дифрактограммах появляется небольшой пик, характерный для Fe₂₀Ni₈₀, и соответствующий отражению от плоскости (200) ГЦК-

кристаллической решетки. Это свидетельствует об увеличении размера кристаллитов и в ферромагнитном слое. Возможно, различие в кристаллических решетках ферромагнитного и антиферромагнитного слоев более существенно и негативно отражается на межслойном обмене при большем размере кристаллитов. Так или иначе, но достигнутое в эксперименте увеличение размера антиферромагнитных кристаллитов не дало положительного результата в части усиления эффекта обменного смещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования установлено, что антиферромагнитное упорядочение в слое $\text{Cr}_{100-x}\text{Mn}_x$, включенном в состав пленочных структур типа $\text{Ta/Cr}_{70}\text{Mn}_{30}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, реализуется во всем исследуемом диапазоне составов $20 \leq x \leq 40$. Однако проявление обменного смещения в таких структурах зависит от толщины антиферромагнитного слоя и возникает лишь тогда, когда она превышает 40 нм. Это может быть следствием низкой магнитной анизотропии данного материала, и, по-видимому, отражает толщинную зависимость среднего размера антиферромагнитных кристаллитов.

Показано, что слои Cr–Mn отличает невысокая воспроизводимость микроструктуры, которая представляет собой суперпозицию изотропно ориентированных кристаллитов и фаз с кристаллической текстурой типа (110) и (200), варьирующуюся статистическим образом. Это находит отражение в значительной неконтролируемой вариации коэрцитивной силы и поля обменного смещения. Применение нагрева подложки как способа увеличения размера кристаллитов улучшило воспроизводимость свойств пленок, но привело к ослаблению эффекта обменного смещения, которое, по-видимому, связано с композиционно-структурными изменениями межслойного интерфейса.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-00814 <https://rscf.ru/project/22-22-00814/>). ФГАОУВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Свердловская обл.)

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gomonay E.V., Loktev V.M.* Spintronics of antiferromagnetic systems // *Low Temperature Phys.* 2014. V. 40. № 1. P. 17–35.
2. *Morales R., Flores A. N., Vargas N. M., Giuliani J., Schuller I.K., Monton C.* Ultradense Arrays of Sub-100

nm Co/CoO Nanodisks for Spintronics Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 5. P. 4037–4044.

3. *Xiong D., Jiang Y., Shi K., Du A., Yao Y., Guo Z., Zhu D., Cao K., Peng S., Cai W., Zhu D., Zhao W.* Antiferromagnetic spintronics: An overview and outlook // *Fundamental Research.* 2022. V. 2. P. 522–534.
4. *Radu F., Zabel H.* Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures // *Magnetic Heterostructures: Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport.* 2008. P. 97–184.
5. *Nogués J., Schuller I.K.* Exchange bias // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 192. № 2. P. 203–232.
6. *O'Grady K., Sinclair J., Elphick K., Carpenter R., Vallejo-Fernandez G., Probert M.I.J., Hirohata A.* Anisotropy in antiferromagnets // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. № 4. P. 040901.
7. *O'Grady K., Fernandez-Outon L.E., Vallejo-Fernandez G.* A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films // *J. Magn. Magn. mater.* 2010. V. 322. № 8. P. 883–899.
8. *Maki S., Adachi K.* Antiferromagnetism and Weak Ferromagnetism of Disordered bcc Cr–Mn Alloys // *J. Phys. Soc. Japan.* 1979. V. 46. № 4. P. 1131–1137.
9. *Venkatraman M., Neumann J.P.* The Cr–Mn (Chromium–Manganese) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1986. V. 7. № 5. P. 457–462.
10. *Feng W., Choi J., Dung D.D., Cho S., Hao X.* Structural and magnetic phase diagrams of epitaxial Cr–Mn alloy thin films // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 7. P. 073915.
11. *Soeya S., Hoshiya H., Fuyama M., Tadokoro S.* Exchange coupling between ferromagnetic fcc Ni₈₁Fe₁₉ and antiferromagnetic bcc CrMnPt films // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. № 2. P. 1006–1011.
12. *Xi H., White R.M.* Exchange coupling of NiFe/CrMnPt_x bilayers prepared by a substrate bias sputtering method // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 1. P. 410–415.
13. *Soeya S., Hoshiya H., Arai R., Fuyama M.* Effect of metallic additives (M) on the exchange coupling of antiferromagnetic CrMnM_x films to a ferromagnetic Ni₈₁Fe₁₉ film // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 9. P. 6488–6490.
14. *Васьковский В.О., Фещенко А.А., Москалев М.Е., Лепаловский В.Н., Кравцов Е.А., Горьковенко А.Н.* Влияние буферных покрытий на структурное состояние и магнитные свойства пленок (Cr–Mn)/Fe // *Журнал технич. физики.* 2023. Т. 93. № 5. С. 679–686.
15. *Фещенко А.А., Москалев М.Е., Горьковенко А.Н., Лепаловский В.Н., Степанова Е.А., Кравцов Е.А., Васьковский В.О.* Особенности проявления антиферромагнетизма сплава Cr–Mn в составе пленочных композитов типа (Cr–Mn)/Fe // *ФТТ.* 2023. Т. 65. № 6. С. 961–966.
16. *Radu F., Zabel H.* Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures // *Magnetic Heterostructures: Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport.* 2008. P. 97–184.

17. *Vas'kovskiy V.O., Kudyukov E.V., Svalov A.V., Balymov K.G., Maltseva V.E.* Magnetic structure and macroscopic magnetic properties of $\text{Gd}_{100-x}\text{Co}_x$ films: Changing x from 0 to 100 // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 565. P. 170254.
18. *Tsunoda M., Takahashi H., Takahashi M.* Systematic Study for Magnetization Dependence of Exchange Anisotropy Strength in Mn–Ir/FM (FM = Ni–Co, Co–Fe, Fe–Ni) Bilayer System // *IEEE Trans. Magn.* 2009. V. 45. № 10. P. 3877–3880.
19. *Juraszek J., Fassbender J., Poppe S., Mewes T., Hillebrands B., Engel D., Kronenberger A., Ehresmann A., Schmoranzer H.* Tuning exchange bias and coercive fields in ferromagnet/antiferromagnet bilayers with ion irradiation // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 10. P. 6896–6898.
20. *Smilgies D.M.* Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors // *J. Appl. Crystal.* 2009. V. 42. № 6. P. 1030–1034.
21. *Васьковский В.О., Кандаурова Г.С., Лепаловский В.Н., Сорокин А.Н., Тейтель Е.И., Щёголева Н.Н.* Особенности электрических, магнитоэлектрических свойств и микроструктура плёнок пермаллоя // *Металлофизика.* 1991. Т. 13. № 6. С. 107–115.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ ЗАКАЛОЧНОМ ОХЛАЖДЕНИИ ЛИСТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Si

© 2023 г. И. Бенариев^{а, *}, Ю. А. Пучков^б, С. В. Сбитнева^а, Д. В. Зайцев^а

^аНИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

^бМГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, Москва, 105005 Россия

*e-mail: benar1294@gmail.com

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 08.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Приведены результаты исследования устойчивости пересыщенного твердого раствора (ПТР) при различных режимах закалки листов из термически упрочняемого алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si с малой добавкой меди (Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu). Образцы подвергали изотермической или непрерывной закалке с разной скоростью закалочного охлаждения, после чего проводили искусственное старение при температуре 170°C. Из результатов термодинамического моделирования равновесного фазового состава сплава установлено, что для области температур от 300 до 530°C наиболее вероятно присутствие β -фазы (Mg₂Si). С применением просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа установлено, что при закалке распад ПТР приводит к выделению нежелательных крупных частиц метастабильных фаз β -типа или равновесной β -фазы. Зарождение выделений реализуется в виде стержнеобразных частиц по гетерогенному механизму преимущественно на поверхности дисперсоидов α -фазы (Al₁₅(Mn,Fe)₃Si₂), которые таким образом значительно повышают закалочную чувствительность сплава. Образование указанных выделений при низкой скорости закалки обуславливает при последующем старении уменьшение доли и плотности образования упрочняющих частиц β -фазы, а также приводит к увеличению их размеров и неоднородности распределения в алюминиевой матрице, что снижает потенциал дисперсионного упрочнения при старении и коррозионную стойкость материала.

Ключевые слова: сплавы системы Al–Mg–Si, закалка, старение, скорость закалки, устойчивость твердого раствора, фазовый состав, дисперсоид, фазовое превращение, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323023600843, EDN: YYQCFR

ВВЕДЕНИЕ

Деформируемые алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Si–(Cu) (серия бxxx) остаются одними из востребованных материалов в различных отраслях промышленности [1, 2]. Важной задачей при производстве изделий из термически упрочняемых алюминиевых сплавов является выбор режима закалочного охлаждения [3–9]. Низкая скорость закалки (ниже критической) Al–Mg–Si сплавов, в частности, может иметь место при закалке в воду полуфабрикатов с большой толщиной стенки (плит, поковок, штамповок) или при закалке на воздухе профилей после горячего прессования [3]. Кроме того, условия закалки могут реализовываться при охлаждении на воздухе паяных соединений от температуры пайки, а также при охлаждении металла в зоне термического влияния сварного шва. Образующиеся при замед-

ленном закалочном охлаждении выделения могут негативно влиять на механические свойства и коррозионную стойкость сплава после старения, в связи с чем закалочная чувствительность сплавов серии бxxx является важным предметом исследований за рубежом [6–9].

Выбор режима закалки определяется на основе данных об устойчивости пересыщенного твердого раствора (ПТР) сплава [3–5]. На сегодняшний день распад ПТР сплавов системы Al–Mg–Si достаточно хорошо исследован при нагреве закаленного сплава до температур 250°C, при которых проводят старение. Однако вопрос особенностей распада ПТР при закалочном охлаждении для высокотемпературной области (250–500°C) недостаточно изучен. По литературным данным для данного температурного интервала характерно образование различных промежуточных фаз β -типа (Mg₂Si) (табл. 1), которые имеют разный со-

Таблица 1. Данные об основных фазах β -типа в сплавах системы Al–Mg–Si [3, 6, 10, 11]

Фаза	Стехиометрия	Mg/Si (в фазе)	Кристаллическая структура (группа)	Параметры решетки				Морфология частиц	Ориентировоч- ный размер частиц
				<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	Угол, град		
β''	Mg_5Si_6	0.8–1.2	Моноклинная ($C2/m$)	1.516	0.405	0.674	105.3 (β)	Иглы	$\sim 4 \times 4 \times 50$ нм
β'	Mg_9Si_5	1.7–1.8	Гексагональная ($P6_3/m$)	0.715		0.405	120 (γ)	Стержни	$\sim 20 \times 20 \times 500$ нм
β'	$\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7$	1.1–1.3	Гексагональная	1.04		0.405	120 (γ)	Рейки	—
U1	Al_2MgSi_2	0.5	Тетрагональная ($P3m1$)	0.405		0.674	120 (γ)	Иглы	—
U2	AlMgSi	1.0	Орторомбическая ($Pnma$)	0.675	0.405	0.794	—	Стержни	—
β	Mg_2Si	2.0	Кубическая ($Fm3m$)	0.635			—	Пластины	Более 1 мкм

став, кристаллическую решетку, характер выделения в структуре [3, 6–8]. Кроме того, условия образования промежуточных фаз могут зависеть от химического состава сплава, в частности от содержания магния и кремния в сплаве и их соотношения [5, 6].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании особенностей распада ПТР в зависимости от режима закалки на примере сплава Al–0.6Mg–1.0Si с малой добавкой меди.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования служили холоднокатаные листы из сплава марки В-1341 системы Al–Mg–Si, изготовленные в промышленных условиях, после закалки в селитровой ванне, правки растяжением и длительного естественного старения. Фактический химический состав сплава (мас. %): 0.6 Mg; 1.0 Si; 0.2 Cu; 0.3 Mn; 0.2 Fe; 0.1 Ca; Al – осн. (далее по тексту обозначение сплава – Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu). Соотношение магния к кремнию Mg/Si (в ат. %) составило 0.7. Таким образом, данный сплав имел избыток кремния относительно квазибинарного сечения Al–Mg₂Si.

Для исследований использовали образцы в виде пластинок размером 150 × 30 мм, на которых проводили повторную закалку (перезакалку). Первую часть образцов подвергали изотермической закалке, вторую часть образцов – непрерывной закалке. Нагрев до температуры 530°C проводили для обработки на твердый раствор в печах сопротивления, выдержка составляла 10 мин. После выдержки первую часть образцов с целью изотермической закалки быстро переносили в соляную ванну шахтной печи сопротивления, где под-

держивалась одна из температур: 250 или 350°C; продолжительность выдержки в ванне выбирали равной 5, 80, 1280 с; после выдержки образцы охлаждали в воде при комнатной температуре. На второй части образцов проводили непрерывную закалку либо в воде, либо в асбесте на воздухе до комнатной температуры, при этом в садке на одном из образцов устанавливали термомпару с целью определения скорости охлаждения при закалке. Средняя скорость закалки образца, завернутого в асбест и охлажденного на воздухе, составила 0.83 К/с (50 К/мин). После закалки все образцы незамедлительно помещали в сушильный шкаф на искусственное старение при температуре 170°C в течение 14 ч в воздушной атмосфере.

Микроструктуру сплава исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением энергодисперсионного спектрометра для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). ПЭМ-исследования проводили на микроскопах JSM 2000-EX, JEM 200CX и Теснаи G2 F20. Для определения равновесного фазового состава сплава использовали программу Thermo-Calc версии 6.1 (база данных TTAL8). Постоянными задали следующие параметры системы: давление – 1 атм, количество сплава – 1 моль, фактический химический состав сплава, указанный выше.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Климатические испытания” НИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам термодинамического моделирования равновесного фазового состава

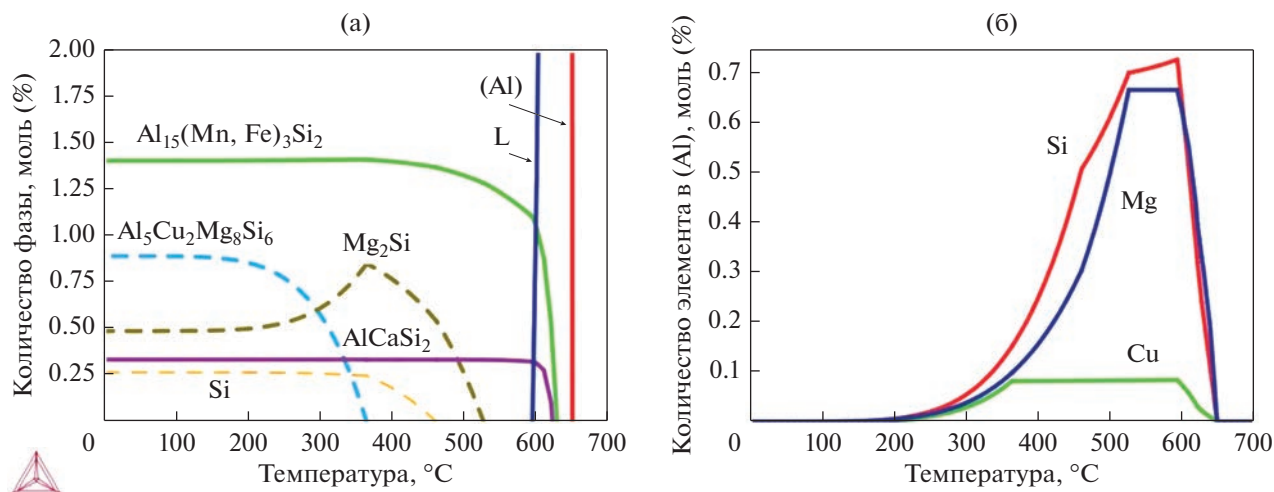


Рис. 1. Равновесный фазовый состав и содержание элементов в твердом растворе для сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu–0.3Mn–0.2Fe–0.1Ca в диапазоне температур от 0 до 700°C (Thermo-Calc).

(рис. 1а) в области температур кристаллизации, гомогенизации (560°C) и обработки на твердый раствор (530°C) в сплаве присутствуют следующие фазы: алюминиевый твердый раствор (Al), $AlCaSi_2$, $Al_{15}(Mn, Fe)_3Si_2$ (α -фаза). Для области температур 20–530°C количество этих фаз практически не изменяется. При этом в равновесных условиях присутствуют низкотемпературные фазы Mg_2Si (β), $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ (Q) и Si, количество которых увеличивается со снижением температуры. Следовательно, эти фазы могут образовываться в ходе замедленного охлаждения от температуры закалки.

Из расчетов также следует (рис. 1б), что при выбранной температуре обработки на твердый раствор (530°C) легирующие элементы (магний, кремний, медь), образующие фазы при низких температурах Mg_2Si (β), $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ (Q) и Si, полностью растворяются в (Al). При снижении температуры нагрева твердый раствор обедняется, в первую очередь, магнием и кремнием, затем ниже температуры 360°C — медью.

Диффузионная подвижность атомов меди в алюминии наименьшая по сравнению с магнием и кремнием, что должно обуславливать более высокое значение инкубационного периода для образования Q-фазы с течением времени [11]. Соответственно, в процессе замедленного закалочного охлаждения или при искусственном старении медьсодержащая Q-фаза должна выделяться позже, чем β -фаза. Кроме того, из литературы известно, что в Al–Mg–Si-сплавах при распаде ПТР выделение фазы кремния образуются в последнюю очередь [3, 6]. Таким образом, в области температур охлаждения при закалке (от 530 до 290°C) наиболее вероятно выделение фаз β -типа.

На рис. 2 представлены изображения (РЭМ) типичной структуры листов сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu в исходном состоянии. Структура листов рекристаллизованная, мелкозернистая со средним размером зерна 30–50 мкм. В алюминиевом твердом растворе наблюдаются мелкие (не более 20 мкм) включения интерметаллидных фаз (рис. 2а). Методом РСМА подтверждено присутствие в сплаве α -фазы кристаллизационного происхождения в виде крупных светлых включений размером ~10 мкм, равномерно распределенных по объему материала (рис. 2б). Следует отметить, что согласно расчетам в программе Thermo-Calc (рис. 1а), количество первичной α -фазы в сплаве должно составлять 1.0% моль, а вторичной α -фазы (дисперсоидов), образующейся при гомогенизации и технологических нагревах, — 0.4% моль.

Результаты выявления тонкой структуры листов после непрерывной закалки в воду и искусственного старения приведены на рис. 3. Структура материала является рекристаллизованной, в твердом растворе на основе алюминия присутствуют включения дисперсоидов округлой формы (размером до 300 нм), которые по данным РСМА содержат Mn, Si, Mg, Fe, что соответствует α -фазе, наличие которой прогнозируется при расчете в программе Thermo-Calc (рис. 1).

Кроме того, в алюминиевой матрице по всему объему образца выявлены однородно распределенные мелкодисперсные частицы игольчатой формы (рис. 3в), расположенные в плоскости снимка или в “торец” вдоль взаимно перпендикулярных направлений $\langle 100 \rangle_{Al}$. Наличие контраста вдоль оси иголок является признаком их когерентности с матрицей. Размер, форма поперечного сечения, а также угол между гранями (~105°) свидетельствует об их принадлежности к метаста-

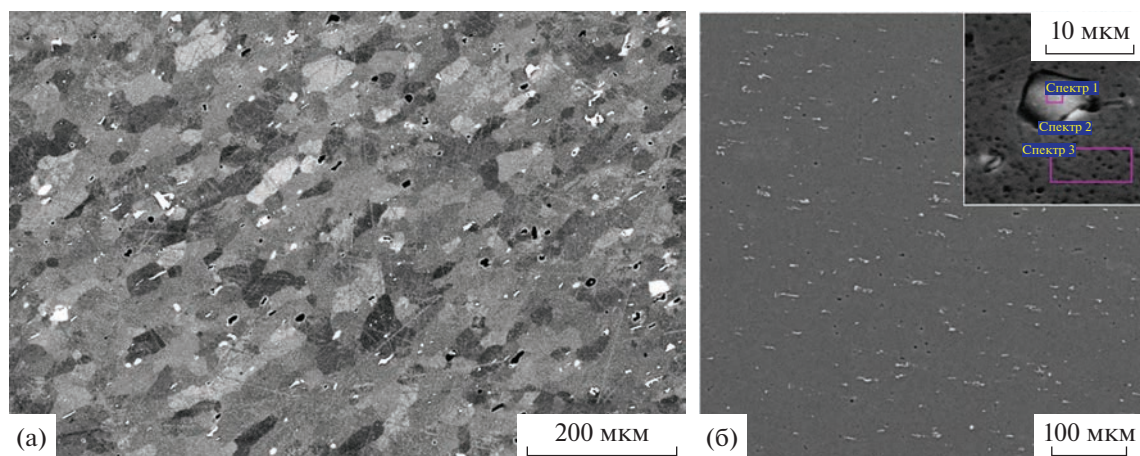


Рис. 2. Типичная микроструктура листов из сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu (РЭМ) в исходном состоянии: а – изображение зеренной структуры после травления в растворе Келлера; б – изображение структуры без травления и участок для РСМА.

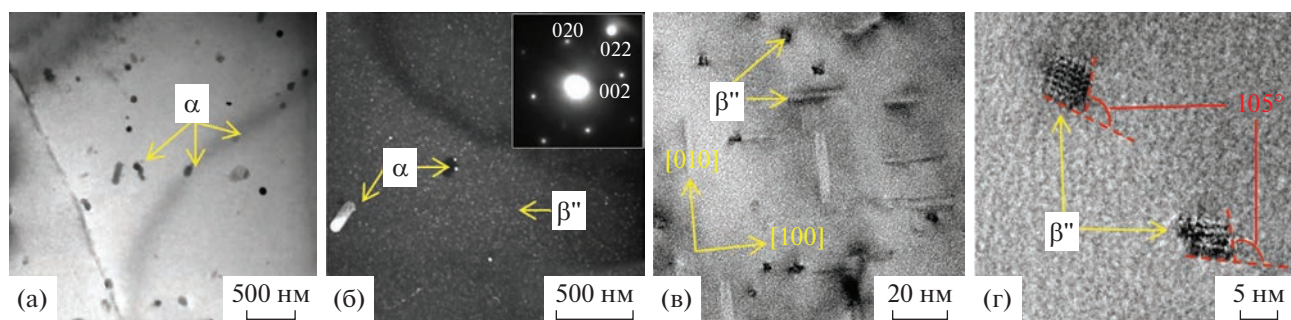


Рис. 3. Тонкая структура листов сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu (ось зоны $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$) после непрерывной закалки в воду и искусственного старения при температуре 170°C в течение 14 ч (ПЭМ): а – вид дисперсоидов в матрице (светлое поле); б – вид мелкодисперсных выделений упрочняющих частиц, расположенных в торец (темное поле); в, г – вид упрочняющих частиц при высоком разрешении.

бильной β'' -фазе (табл. 1, рис. 3в, 3г). Как известно, в сплавах Al–Mg–Si эти частицы формируются при искусственном старении, обеспечивая дисперсионное упрочнение материала [10–14].

В отличие от образцов, подвергнутых непрерывной закалке в воде, в образцах после изотермической закалки обнаружены крупные стержнеобразные выделения (рис. 4), которые расположены внутри зерна преимущественно по ортогональным направлениям $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ на поверхности дисперсоидов. По данным РСМА эти выделения содержат магний и кремний (рис. 4б), при этом в окружающих их участках твердого раствора наблюдаются области, обедненные этими элементами, о чем также свидетельствует отсутствие упрочняющих частиц в этих зонах (рис. 4г).

Из результатов РСМА (рис. 4б) и моделирования в программе Thermo-Calc (рис. 1) следует, что указанные выше выделения образовались при закалке и соответствуют фазам β -типа. В частности,

по результатам элементного анализа выделений, образовавшихся в образце после изотермической закалки с малой выдержкой (5 с) при температуре 350°C, соотношение Mg/Si составляет менее 2 (рис. 4б), что согласно литературным данным свидетельствует об их принадлежности к метастабильным β' -фазе (Mg/Si ~ 1.7) или β'' -фазе (Mg/Si ~ 1).

Известно, что наличие даже малого содержания (десятые доли процента) переходных металлов (марганца, железа) в алюминиевых сплавах существенно снижает устойчивость ПТР во время охлаждения при закалке ввиду облегченного образования выделений на поверхности включений, содержащих эти элементы [3–7, 9], что подтверждено в данной работе. Преимущественно гетерогенный механизм образования выделений на дисперсоидах наблюдается для обеих рассмотренных температур (250 и 350°C) изотермической выдержки (рис. 4). Однако при температуре 250°C крупные выделения могут также образовываться

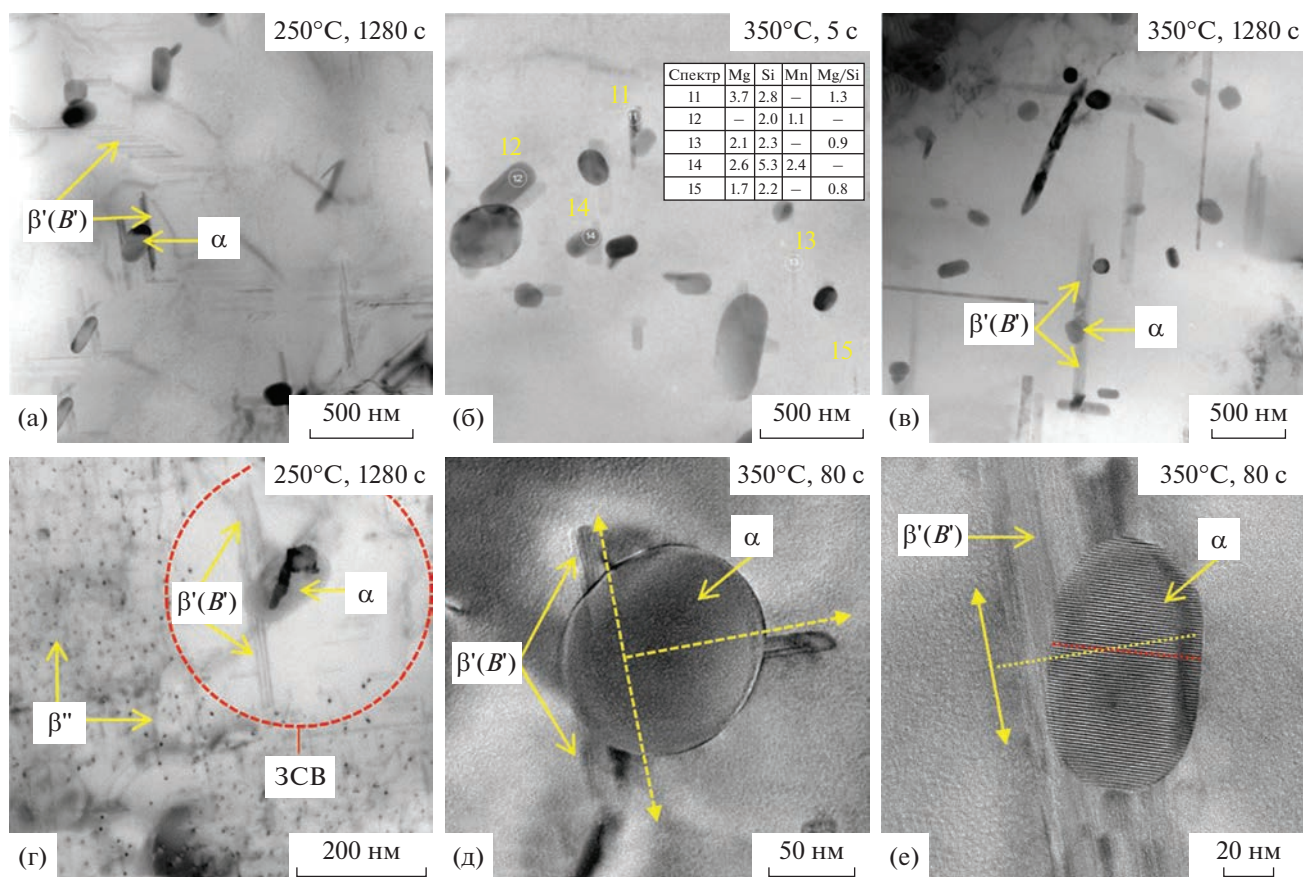


Рис. 4. Тонкая структура листов из сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu после изотермической закалки и искусственного старения при температуре 170°C в течение 14 ч (ПЭМ): а, б, в – характер выделений крупных стержнеобразных частиц, содержащих магний и кремний, на дисперсоидах; б – участок для РСМА (цифрами указаны номера спектров); г – характер распределения мелкодисперсных упрочняющих частиц в матрице и зона свободная от выделений (ЗСВ); д, е – вид дисперсоидов и выделений, содержащих магний и кремний.

на дислокациях и гомогенно в алюминиевой матрице в виде “пачек” тонких стержней (рис. 4а).

На рис. 4д, 4е для образца после изотермической закалки (350°C, 80 с) и искусственного старения приведены изображения дисперсоидов и выделений, содержащих магний и кремний, при высоком разрешении. Основная часть выделений располагается на поверхности дисперсоида симметричным образом, т.е. рост частиц, вероятно, осуществляется одновременно в двух противоположных направлениях. Другая часть выделений может находиться по взаимноперпендикулярным направлениям относительно дисперсоида. Можно предположить, что зарождение выделений проходит на определенных кристаллографических участках дисперсоида и матрицы, где периоды решетки матрицы в направлении роста стержневых частиц более подходящие для их зарождения, что, в свою очередь, может быть обусловлено когерентным или частично-когерентным сопряжением дисперсоида с матрицей.

Кроме того, следует отметить, что на снимке дисперсоида (рис. 4е) видны полосы муара, которые образовались на изображении в результате несоответствия периодов решеток дисперсоида и матрицы, а также небольшого разворота дисперсоида относительно матрицы, что может быть связано с частичной компенсацией относительно больших размеров дисперсоида при когерентном сопряжении.

Количество, объем и размер выделений фаз β -типа при изотермической закалке зависят от температуры и продолжительности выдержки (рис. 4а–4в). Так, при температуре 350°C увеличение продолжительности изотермической выдержки с 5 с до 1280 с приводит к росту длины стержней в 10 раз (со 100 нм до 1 мкм), как видно на рис. 4б и 4в. Аналогичное наблюдается при увеличении температуры изотермической выдержки с 250 до 350°C (продолжительность выдержки 1280 с), что видно на рис. 4а и 4в. В отдельных случаях наблюдается срастание стержне-

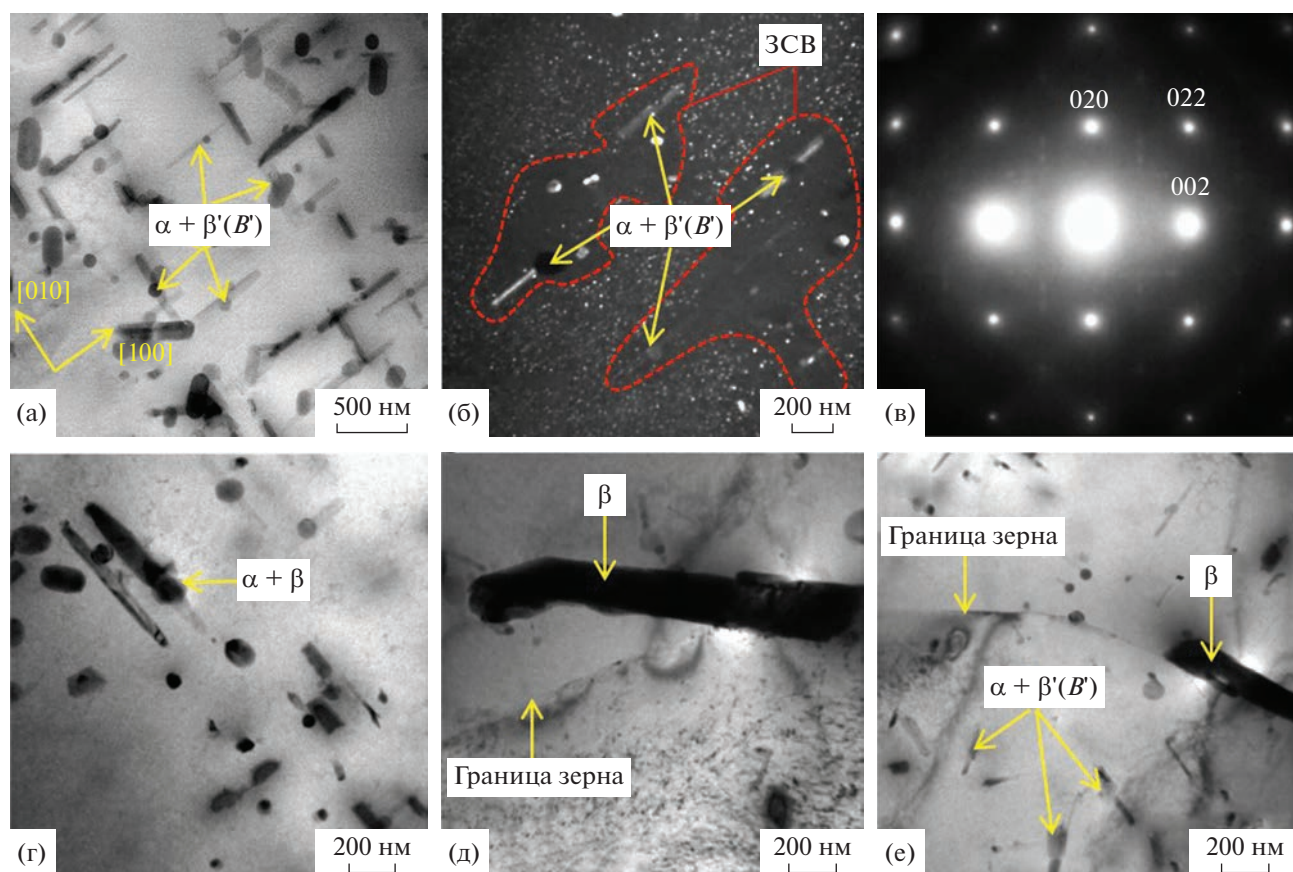


Рис. 5. Тонкая структура листов из сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu после непрерывной закалки с низкой скоростью охлаждения (0.83 К/с) и искусственного старения при температуре 170°C в течение 14 ч (ось зоны $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$): а – характер распределения стержнеобразных выделений, содержащих магний и кремний; б – характер выделений в темном поле; в – картина микродифракции; г, д, е – характер выделения β -фазы.

образных выделений, ведущее к появлению пластин шириной до ~ 100 нм (рис. 4в, 4е).

Следующим шагом было изучение распада ПТР-сплава после непрерывной закалки с низкой скоростью охлаждения (0.83 К/с) и последующего искусственного старения. Результаты электронномикроскопических исследований образцов приведены на рис. 5.

Из сопоставлений изображений микроструктуры образцов, закаленных с разными скоростями закалочного охлаждения (рис. 3, 5а), видно, что закалка со скоростью 0.83 К/с приводит к значительному распаду ПТР аналогично изотермической закалке с длительной выдержкой. Очагом зарождения крупных выделений, содержащих магний и кремний, также является поверхность дисперсоидов (рис. 5а, 5б, рис. 6), что приводит к обеднению прилегающих участков ПТР и образованию зон, свободных от выделений (ЗСВ), образующихся при старении (рис. 5б). Кроме того, наблюдается увеличение размеров упрочняющих частиц и снижение плотности их выделения

(рис. 5б). Как правило, указанные крупные выделения имеют форму продолговатых стержней, расположенных симметрично на дисперсоидах и ориентированных преимущественно в направлении $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ (рис. 5а–5г).

На рис. 5д, 5е на границе зерна обнаружены крупные включения с размерами ($\sim 200 \times 1000$ нм) и формой, характерной для равновесной β -фазы. Вероятно, крупные темные выделения длиной ~ 500 нм с соотношением Mg/Si равным 2 принадлежат равновесной β -фазе (частица № 2, рис. 6б), а темно-серые выделения длиной до 300 нм с соотношением Mg/Si до 1.8 – метастабильным β' -или β'' -фазам (рис. 6). Включения β -фазы встречаются в виде единичных включений в объеме или на границах зерен и предположительно образовались при более высоких температурах (выше 400°C) закалочного охлаждения, а выделения β' -или β'' -фаз, присутствующие в большем количестве в основном на дисперсоидах, должны были образоваться при температурах от 300 до 400°C [6].

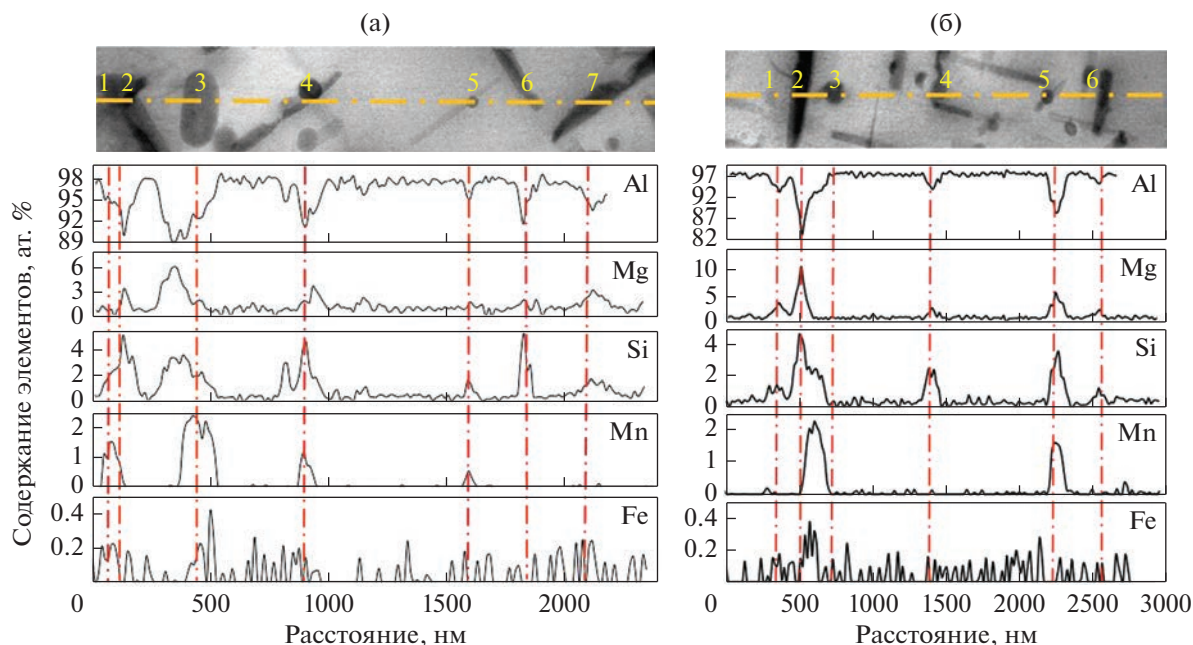


Рис. 6. Результаты РСМА частиц в тонкой структуре после непрерывной закалки с низкой скоростью (0.83 К/с) и искусственного старения листов из сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu в разных участках образца (а, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследована устойчивость пересыщенного твердого раствора в зависимости от режимов изотермической и непрерывной закалки листов из термически упрочняемого алюминиевого сплава Al–0.6Mg–1.0Si–0.2Cu (Mg/Si = 0.7) при последующем искусственном старении.

Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава сплава позволило установить, что при закалке в области температур охлаждения (от 530 до 290°C) в равновесных условиях наиболее вероятно выделение β -фазы (Mg₂Si).

Методами ПЭМ показано, что в процессе закалки распад пересыщенного твердого раствора сопровождается выделением крупных стержневых частиц фаз β -типа с разным соотношением Mg/Si: метастабильных β' - и β'' -фаз или равновесной β -фазы. С ростом длительности выдержки при изотермической закалке или снижения скорости закалочного охлаждения при непрерывной закалке увеличивается количество β' -фазы и вероятность образования равновесной β -фазы.

Зарождение метастабильных фаз β -типа реализуется в виде стержнеобразных частиц по гетерогенному механизму преимущественно на поверхности дисперсоидов Al₁₅(Mn,Fe)₃Si₂ — фазы. Дальнейший рост частиц проходит в твердом растворе и приводит к их срастанию в более крупные образования. Таким образом, в данной работе подтверждено, что присутствие дисперсоидов, содержащих марганец и железо, в сплавах систе-

мы Al–Mg–Si провоцирует распад ПТР при замедленном закалочном охлаждении, значительно повышая закалочную чувствительность сплава.

Образование выделений при закалочном охлаждении приводит к обеднению твердого раствора и снижению концентрации вакансий, что обуславливает при последующем старении уменьшение доли и плотности образования упрочняющих выделений β'' -фазы, а также приводит к увеличению их размеров и неоднородности распределения в матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенариеб И., Бер Л.Б., Антипов К.В., Сбитнева С.В. Тенденции развития деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu). Часть 1 (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3. С. 14–22. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-3-14-22>
2. Кузнецов А.О., Оглодков М.С., Климкина А.А. Влияние химического состава на структуру и свойства сплава системы Al–Mg–Si // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 7 (67). Ст. 01. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2018). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-7-3-9>
3. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Цукров С.Л. Термическая обработка деформируемых алюминиевых сплавов / Под ред. акад. РАН профессора Е.Н. Каблова. М.: НП «АПРАЛ», 2020. С. 552.
4. Захаров В.В. Устойчивость твердого раствора в алюминиевых сплавах // Цветные металлы. 2007. № 11. С. 100–107.

5. Захаров Е.Д., Давыдов В.Г., Егорова Л.С., Сорокин Н.А., Гусев В.П., Антонова Р.Н. Исследование устойчивости твердых растворов сплавов системы Al–Mg–Si // *Технология легких сплавов*. 1967. № 2. С. 12–17.
6. Milkereit B., Starink M., Rometsch P., Schick C., Kessler O. Review of the Quench Sensitivity of Aluminium Alloys: Analysis of the Kinetics and Nature of Quench-Induced Precipitation // *Materials*. 2019. V. 12. P. 4083. <https://doi.org/10.3390/ma12244083>
7. Pogatscher S., Antrekowitsch H., Leitner H. Influence of interrupted quenching on artificial aging of Al–Mg–Si alloys // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 4496–4505. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.026>
8. Yang Z., Jiang X., Zhang X., Liu M., Liang Z., Leyvraz D., Banhart J. Natural ageing clustering under different quenching conditions in an Al–Mg–Si alloy // *Scripta Mater.* 2021. V. 190. P. 179–182.
9. Strobel K., Easton M., Sweet L., Couper M.J., Nie J.-F. Relating Quench Sensitivity to Microstructure in 6000 Series Aluminium Alloys // *Mater. Trans.* 2011. V. 52. № 5. P. 914–919.
10. Andersen S.J., Zandbergen H.W., Jansen J., Træholt C., Tundal U., Reiso O. The crystal structure of the β'' -phase in Al–Mg–Si alloys // *Acta Mater.* 1998. V. 46. P. 3283–3298.
11. Saito T., Morsell E.A., Wenner S., Marioara C.D., Andersen S.J., Friis J., Matsuda K., Holmestad R. Atomic structures of precipitates in Al–Mg–Si alloys with small additions of other elements // *Advanced Eng. Mater.* 2018. V. 20. № 7. P. 1800125.
12. Телешов В.В. Активационные явления при термической обработке алюминиевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2017. № 4. С. 49–61.
13. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Хохлатова Л.Б., Рябов Д.К. Структура, свойства и применение сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu) // *Металловедение и термическая обр. металлов*. 2011. № 9. С. 40–45.
14. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // *Технология легких сплавов*. 2016. № 3. С. 7–17.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

СПЛАВ Al–40Sn, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОРОШКОВ

© 2023 г. Н. М. Русин^а, А. Л. Скоренцев^{а, *}, К. О. Акимов^а

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

*e-mail: skoralexan@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Методом селективного лазерного сплавления (СЛС) смеси элементарных порошков был синтезирован сплав Al–40Sn. В структуре сплава наблюдаются следы расплава полуэллиптической формы, границы которых декорированы порами и включениями олова. Внутренняя структура следов расплава состоит из мелкокристаллических областей с одинаково ориентированными столбчатыми кристаллами Al, разделенными тонкими прослойками олова. С увеличением мощности лазера скорость кристаллизации расплава снижается, и ячейки кристаллов алюминия увеличиваются, а вместе с ними растет и толщина разделяющих их оловянных прослоек. Пористость сплава с повышением мощности убывает медленно, и для ее минимизации требуется изменение параметров процесса СЛС.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, селективное лазерное сплавление, структура

DOI: 10.31857/S0015323023600818, **EDN:** DRRECT

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Al–Sn устойчивы к задирам и схватыванию благодаря способности мягкого олова размазываться по поверхности трения тонким слоем, выполняющим функции твердой смазки [1–3]. Однако объемное содержание Sn в антифрикционных Al сплавах обычно ограничивают 10% (~20 мас. %), поскольку олово не растворяется в твердом алюминии и при кристаллизации расплава выпадает в виде сплошных прослоек между зернами, ослабляя их связанность и снижая несущую способность матрицы [4]. В тех случаях, когда непрерывные прослойки олова удастся разбить на изолированные включения, пластичность и прочность сплавов Al–Sn возрастают, особенно при температуре выше 100°C [5–8].

При большом содержании олова его прослойки по границам алюминиевых зерен остаются сплошными даже при литье сплава в охлаждаемые металлические изложницы, так как предельная растворимость Sn в алюминии не превышает 0.2 ат. % и при более быстром охлаждении расплава Al–Sn [9]. Раздробить прослойки на изолированные включения можно, подвергнув литые образцы пластической деформации прокаткой, ковкой или экструзией [5–7], сопровождающейся сильным уменьшением поперечных размеров обрабатываемых образцов. При использовании с указанной целью интенсивных методов деформации,

таких как кручение под давлением, равноканальное угловое прессование и т.д., обрабатываемые образцы изначально имеют малую толщину.

Повысить прочность сплавов Al–Sn с высокой концентрацией олова можно, получая их методом жидкофазного спекания, в процессе которого в местах контакта алюминиевых зерен формируются шейки, связывающие зерна в непрерывный каркас. При наличии такого каркаса максимальную износостойкость при сухом трении демонстрирует сплав Al–40Sn [10, 11]. Существенным недостатком спекания, как способа получения данных сплавов, является выпотевание олова в период нагрева до высоких температур, пока угол смачивания твердых Al частиц оловом больше 90° [12], и жидкому олову энергетически выгодно находиться на внешней поверхности спекаемой прессовки. Указанные потери Sn возрастают с увеличением его концентрации.

В этой связи было предположено, что объем выпотевающей жидкости может быть снижен, если удастся сократить время установления адгезионного контакта между чистой неокисленной поверхностью порошков Al и жидким оловом. С этой целью, можно использовать селективное лазерное сплавление (СЛС) с его высокими скоростями нагрева порошковых тел [13, 14]. Сплавы системы Al–Sn таким способом ранее никто не получал, поэтому целью работы является исследование

дование влияния мощности лазерного излучения (важнейшего параметра СЛС) на структуру образцов с большим содержанием олова, полученных из смеси элементарных порошков Al и Sn.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводили с использованием смеси сферических порошков Al марки АСД-1 (ТУ 48-8-226-87) и Sn марки ПО 2 (ГОСТ 9723–73), взятых в весовой пропорции 60/40. Основная фракция порошка алюминия составляла менее 30 мкм, а олова – менее 45 мкм. Смешивание подвергнутых предварительной сушке в вакууме (120°C; 3 ч) порошков проводили в конусном смесителе. Из полученной смеси на 3D-принтере ONSINT AM150 в атмосфере проточного аргона особой чистоты были синтезированы образцы с поперечным размером 10 × 10 мм. Модель каждого образца разбивалась на слои толщиной 0.03 мм (h). Коэффициент запаса подачи порошка был равен 1.3. Каждый последующий слой наносился через 40 секунд, и всего таких слоев было 333. Образцы располагались на напечатанной из того же материала поддерживающей подложке толщиной 2 мм с размером ячеек 2 × 2 мм.

Стратегия сканирования была линейной. Угол поворота луча лазера на каждом слое равен 33°. Температура подложки, на которой выращивались образцы, составляла $120 \pm 5^\circ\text{C}$.

Скорость сканирования луча лазера (v) составляла 1200 мм/с, диаметр пятна был 0.06 мм, а межтрековое расстояние (s) – 0.09 мм. При переходе от образца к образцу мощность лазерного пучка (P) повышали от 10 до 110 Вт, с шагом в 20 Вт. Таким образом, все параметры СЛС оставались неизменными за исключением величины P , и, следовательно, только от нее зависел определяющий параметр процесса – плотность энергии лазера $E = P/(vsh)$ [14]. В нашем случае $E = P/3.24 = 0.31 P$ [Дж/мм³].

Синтезированные образцы разрезали по вертикали вдоль направления роста образца, и плоскость среза полировали на наждачной бумаге с убывающим размером абразивных частиц, а затем на сукне с нанесенной алмазной пастой. Полученные шлифы подвергали кратковременному травлению в 4%-ном растворе HNO_3 в спирте и тщательно промывали в спиртовой ультразвуковой ванне. Исследование структуры и элементного состава поверхности шлифов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 (Zeiss, Германия), имеющего встроенный рентгеновский микроанализатор. Все изображения были получены с помощью обратно рассеянных электронов. Используемые в работе

3D-принтер и микроскоп были предоставлены ЦКП “НАНОТЕХ” ИФПМ СО РАН.

Микротвердость (H_u) материала определяли в середине образца с помощью прибора ПМТ-3, при нагрузке на алмазный индентор 0.5 и 1.0 Н. При каждой нагрузке производили не менее 10 измерений, затем два экстремальных значения отбрасывали, а остальные усредняли. Плотность (ρ) синтезированного материала определяли методом гидростатического взвешивания в воде (ГОСТ 20018-7), а его пористость (P) рассчитывали по формуле: $P = (\rho_t - \rho)/\rho_t$, где ρ_t – теоретическая плотность материала, рассчитанная по правилу смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе быстрого нагрева порошковых тел происходит их тепловое расширение, пропорциональное $\alpha \Delta T$, где α – коэффициент термического расширения, а также при расплавлении они испытывают скачкообразное увеличение объема: олово на 2.6%, и на 6.6% – алюминий. Резкое увеличение объема порошковых тел при СЛС приводит к разрушению покрывающих их хрупких оксидных пленок, и расплавленные порошки приходят в соприкосновение. Взаимная растворимость Al и Sn в жидком состоянии не ограничена, поэтому жидкости активно перемешиваются. Анализ элементного состава синтезированных образцов показал, что концентрация Al и Sn в них близка к исходной, то есть, при СЛС олово из образцов не выпотевает и не теряется за счет испарения из расплавленного порошкового слоя даже при сильном его перегреве.

Структура сплава Al–40Sn, полученного при мощности лазера 10 Вт, показана на рис. 1. Из фотографии на рис. 1а видно, что в поперечном сечении образца основным элементом структуры являются полуэллиптические гомогенные области, вытянутые вдоль вертикальной оси (в направлении преимущественного отвода тепла) и представляющие собой, по сути, следы ванн расплава с границами дугообразной формы. Т.е. на макроскопическом уровне в структуре синтезированного при $P = 10$ Вт материала присутствуют следы ванн расплава, образующихся под проходящим лучом. Поперечные размеры ванн в верхней их части около 120 мкм, а глубина их не менее 150 мкм, что почти в 5 раз больше толщины наносимого порошкового слоя. Следовательно, скользящий луч лазера расплавляет не только нанесенный порошковый слой смеси Al–40Sn, но и подложку, на которой слой лежит, оставляя за собой наполненную жидкостью канавку шириной вдвое большей диаметра пятна. Аналогичные по форме и размерам ванны расплава наблюдались в работах [15–17] при СЛС нержавеющей стали и

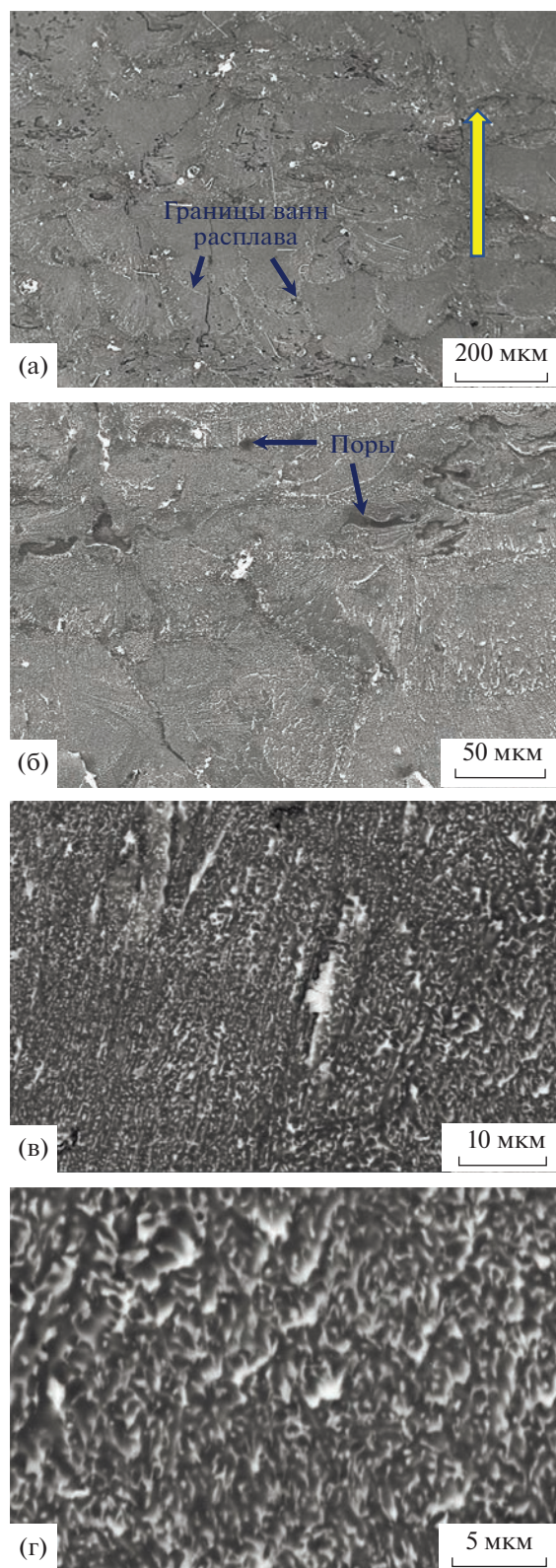


Рис. 1. Структура сплава Al–40Sn, полученного методом СЛС, при различных увеличениях. Мощность лазера – 10 Вт. Стрелкой указано направление наращивания образца.

эвтектического силумина с применением лазерного пучка диаметром около 70 мкм.

Диаметр пучка лазера в нашем случае был 60 мкм, поэтому увеличение ширины ванны вдвое происходило за счет пропитки прилегающих межтрековых прослоек из порошков расплавом и их растворения в нем. Температура расплава при этом понижается, так как помимо нагрева частиц Al до предплавильной температуры, значительное количество тепла (~400 Дж/г) требуется и для перевода их в жидкое состояние (скрытая теплота плавления). Вязкость охлажденного расплава повышается, и в результате пористые прослойки между треками плохо пропитываются жидкостью.

Объем пор в образцах после СЛС при $P = 10$ Вт был больше 6%. Сохранению пор в жидком материале способствует тот факт, что температура плавления порошков Al и Sn существенно отличается. Быстрое расплавление олова приводит к тому, что его расплав закупоривает поровые каналы между еще твердыми алюминиевыми порошинками, не позволяя газу (аргону) выйти наружу. Захваченный газ продолжает препятствовать заполнению пор расплавом и после оплавления алюминиевых частиц. Такие незаполненные расплавом каналы в перпендикулярном им сечении видны как поры различной величины на рис. 1а, но истинная их форма и размеры видны в том случае, если они полностью располагаются в плоскости шлифа (рис. 1б).

Границы между ваннами расплава декорированы выделениями мелких частиц олова (рис. 1а). Образование таких обогащенных оловом приграничных зон обусловлено особенностями распределения частиц порошка олова в исходной смеси. Поскольку их объемная доля ~20%, то они в основном располагаются в междоузлиях порошинок алюминия, и отделены друг от друга несколькими частицами Al [10]. При СЛС смеси частицы олова начинают плавиться первыми, но расплав не успевает распространиться на большие расстояния ввиду быстрого нагрева и сплавления между собой окружающих их порошинок алюминия. После этого олово может распространяться через расплавленные алюминиевые области только посредством диффузии и с конвективными потоками.

Глубина диффузии Sn в жидкий алюминий при $P = 10$ Вт ограничена коротким временем нагрева и малой температурой перегрева расплава маломощным лучом. На относительно низкую температуру расплава при данной мощности лазера указывает и наличие пор на границах ванн расплава. Нагрев материала здесь происходит за счет тепловой радиации от образующейся под лучом ванны расплава и передачи тепла горячей жидкостью, проникшей в поровые каналы под влиянием капиллярных сил. При низкой темпе-

ратуре расплава заполнение межчастичных пор не полное, что хорошо видно на рис. 1б.

Сами ванны расплава при охлаждении разбиваются на некоторые области (сегменты), отличающиеся ориентацией составляющих их стержнеобразных ячеек (рис. 1в). Диаметр ячеек 0.1–0.6 мкм, а длина составляет несколько мкм (рис. 1г). По периметру ячейки обрамлены оловянными прослойками, отделяющими их друг от друга. Прослойки образуются из-за того, что растворенные атомы олова вызывают сильное искажение решетки алюминия, и термодинамически более выгодно, чтобы при кристаллизации они вытеснялись на периферию растущих алюминиевых ячеек.

В свою очередь, границы тонких оловянных прослоек с алюминием также являются местами повышенной запасенной поверхностной энергии, и оловянными частицам энергетически более выгодно объединяться в крупные образования с меньшей удельной поверхностью. Однако быстрый нагрев и кристаллизация расплава при малой мощности лазера не позволяют развиваться процессам коагуляции, поэтому крупных оловянных включений в сплаве немного (рис. 1).

В данном эксперименте луч лазера обегал поверхность образца за ~ 1 с, т.е. мощность лазера численно совпадала с количеством джоулей энергии, сообщенной им поверхности образца. Толщина наносимого порошкового слоя 30 мкм, и объем наплавляемого слоя $10 \times 10 \times 0.03 = 3 \text{ мм}^3$. Плотность сплава Al–40Sn составляет 3.6 г/см^3 . Отсюда вес слоя $G \approx 0.011 \text{ г}$. Олово с теплоемкостью $0.23 \text{ Дж/(г}^\circ\text{C)}$ составляет 40% массы слоя, его вес — 0.0044 г , а Al с теплоемкостью $1.15 \text{ Дж/(г}^\circ\text{C)}$ составляет остальные $0.6G$ и весит 0.0065 г . На разогрев алюминия до 700°C ($\Delta T = 600^\circ\text{C}$ с учетом температуры подложки) надо израсходовать $\sim 4.5 \text{ Дж}$, а олова — 0.6 Дж . Скрытая теплота плавления алюминия 401 Дж/г , а олова 61 Дж/г . Получается, что на перевод смеси порошков алюминия и олова в жидкое состояние потребуется 2.88 Дж . Таким образом, для нагрева и расплавления слоя смеси Al–40Sn толщиной 30 мкм в сумме потребуется примерно $Q_{\text{пл}} \sim 8 \text{ Дж}$, т.е. большая часть из 10 Дж подводимой лазером энергии, и на перегрев расплава ее остается мало.

Данные оценки носят приблизительный характер, поскольку не учитывают пористость порошковой насыпки, а также коэффициент запаса подачи порошков — 1.3. Кроме того, при оценке расходов падающей энергии на нагрев порошкового материала не учтено, что поверхности Al и Sn могут отражать падающую лучистую энергию с коэффициентом отражения η .

Величина η насыпного слоя из порошков неизвестна, но заведомо меньше, чем для гладкой поверхности, и даже после расплавления слоя и формирования “зеркала” расплава размер его по-

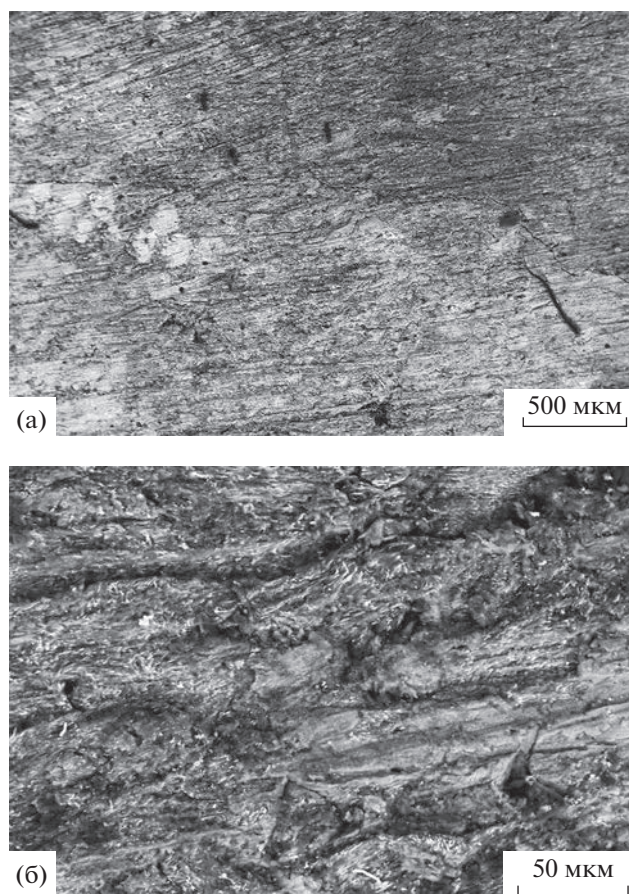


Рис. 2. Поверхность образца сплава Al–40Sn после СЛС с мощностью 70 Вт при различных увеличениях.

верхностных неровностей намного превышает длину волны 1.03 мкм луча используемого иттербиевого лазера. В любом случае, какая-то часть лучистой энергии рассеивается в пространстве. Поэтому, даже при слабом отражении, например $\eta \sim 0.2$, на расплавление порошкового слоя должно быть затрачено уже не 8, а 9.6 Вт , и на перегрев расплава остается еще меньше тепловой энергии. Если при этом учесть, что часть тепла расплава передается нижележащим слоям, то сообщенной наносимому порошковому слою падающей энергии 10 Вт может даже и не хватить для его полного расплавления, особенно это касается материала, расположенного в межтрековых промежутках.

Скользкий луч оставляет после себя на поверхности образца параллельные ряды ванн из расплавленного металла (рис. 2а), разделенные извилистыми границами (рис. 2б). Ширина каждой ванны расплава составляет около 120 мкм . Центральная их часть шириной $\sim 60 \text{ мкм}$ формируется непосредственно под лучом, а с обеих сторон к ней примыкают подлежащие пропитке расплавом зоны шириной $\sim 30 \text{ мкм}$. Структура их поверхности отличается от структуры поверхности в

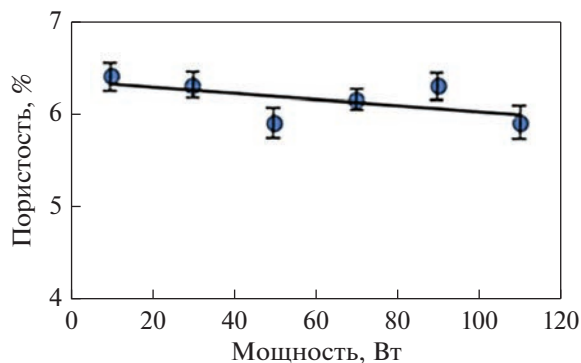


Рис. 3. Влияние мощности лазера на пористость сплава Al–40Sn.

центральной части ванны расплава, но даже здесь границы исходных порошинок Al почти не просматриваются, поскольку покрывающие их оксидные пленки фрагментируются и перемешиваются с расплавом.

Луч достаточной мощности, пробегая по поверхности синтезируемого образца, расплавляет не только порошковый слой, но и расположенный под ним материал. Следовательно, если материал в перерывах между облучениями будет сильно охлаждаться, то при повторном сообщении ему тепловой энергии верхним жидким слоем ее будет недостаточно для образования глубокой ванны расплава.

В нашем случае глубина ванны достигает 150 мкм (рис. 1а, 1б), что примерно в 5 раз больше толщины наносимого за 1 раз порошкового слоя. Видимо, ванна расплава указанных размеров при $P = 10$ Вт формируется не за один проход, а постепенно увеличивает свои размеры. На это же указывает фотография (рис. 2а), где на поверхности образца видны канавки, пересекающиеся под углом $\sim 30^\circ$ с канавками предшествующего слоя.

Увеличению массы ванны расплава способствует и тот факт, что в результате сплавления Al и Sn образуется сплав Al–40Sn, который имеет более низкую температуру плавления ($\sim 570^\circ\text{C}$), чем чистый алюминий [18]. Более легкому расплавлению сплава способствует и снижение его теплоемкости, которая, согласно правилу Неймана–Коппа (правило аддитивности) становится приблизительно равной сумме теплоемкостей образующих сплав простых веществ. Т.е. по мере сплавления порошков одного и того же количества тепла будет хватать на расплавление более толстого слоя под ванной. Также сохранению высокой температуры образцов и малой скорости их охлаждения способствует низкая теплопроводность окружающей пористой насыпки из порошков, не участвующих в синтезе.

Независимо от мощности падающего луча, на расплавление нанесенного порошкового слоя требуется одно и то же количество энергии. Следовательно, с увеличением P доля энергии, расходуемой на перегрев ванны расплава и материала под ней, также будет расти, увеличивая глубину и ширину ванны расплава. Жидкотекучесть расплава с ростом его температуры также улучшается, и, как следствие, пористость синтезированных образцов убывает. Однако из рис. 3 следует, что снижение ее происходило медленными темпами, так что результирующая пористость синтезированных образцов оставалась относительно высокой.

Тогда как, например, в работе [14] пористость синтезированного методом СЛС сплава Al10Si1Mg составила 0.2–0.3% и не менялась при увеличении P до 300 Вт. При этом, температура плавления около эвтектического силумина была примерно равной температуре плавления сплава Al–40Sn. Толщина порошкового слоя составляла 30 мкм, остальные параметры СЛС также были близки к используемым нами. Следовательно, можно надеяться, что при правильно выбранном режиме СЛС плотность синтезированного сплава Al–40Sn также может иметь высокие значения.

К примеру, в указанной работе минимальная величина плотности энергии была 30 Дж/мм³, а в нашем случае эта величина соответствовала максимальному значению E , т.е., ванна расплава в работе [14] имела значительно более высокую температуру. К тому же силумины обладают хорошей жидкотекучестью, и чтобы приблизиться к аналогичным показателям пористости в случае сплава Al–40Sn, температура его расплава должна быть более высокой, чем была в нашем эксперименте.

На рис. 4 видно, что с увеличением мощности лазера с 10 до 110 Вт объем жидких ванн возрастает. Соответственно, увеличивается и толщина слоев кристаллизации, которая после облучения образца с мощностью 30 Вт выросла со 150 мкм при $P = 10$ Вт до 200 мкм. При $P = 50$ Вт их толщина составила уже около 300 мкм, и возросла до 400 мкм при $P = 70$ Вт. При $P = 90$ Вт границы между слоями практически исчезли, поскольку существенно улучшилась однородность распределения всех компонентов расплава.

Однако на пористости материала рост P сказывается мало, поскольку наполненные захваченным газом поры остаются внутри расплавленного, а затем и кристаллизующегося слоя. Их количество также меняется мало. При этом, извилистые и протяженные поры, возникшие в результате закупорки межчастичных каналов (рис. 1), с повышением P исчезли, видимо, разбившись на более мелкие под влиянием изменившихся сил поверхностного натяжения расплава. Образовавшиеся

газовые пузырьки не успевают выйти на поверхность ванны расплава из-за быстрого ее охлаждения и остаются внутри, а общий их объем сохраняется. Возможно также, что поддержанию высокого уровня пористости синтезируемых образцов способствует увеличение объема водорода, выделяемого при восстановлении покрывающих порошки Al и Sn гидроокисных пленок [17]. Растрескивание материала под влиянием термических напряжений внутри образцов также может быть причиной повышения их пористости (рис. 4).

На рис. 4 видно, что расплавленный слой при кристаллизации разбивается на полуэллиптические области (сегменты), размер которых мало меняется с ростом мощности лазера. На рис. 5 эти области представлены при большом увеличении. При $P = 10$ Вт, перегрев ванны расплава минимальный, и она кристаллизуется с высокой скоростью. Размер столбчатых кристаллов алюминия в этом случае минимальный, как и размер разделяющих их оловянных прослоек (рис. 5а).

С увеличением плотности сообщаемой материалу энергии растет степень перегрева ванны расплава и окружающего ее материала. Скорость кристаллизации расплава при этом падает, и ячейки кристаллов алюминия увеличиваются, а вместе с ними растет и толщина разделяющих их оловянных прослоек. При $P = 10$ Вт, средняя толщина кристаллов Al составляет 0.5 мкм, а прослоек Sn – 0.23 мкм, тогда как при $P = 110$ Вт данные параметры составляют 1.7 и 0.71 мкм соответственно.

С увеличением времени кристаллизации возрастает интенсивность коагуляции оловянных включений, и в структуре синтезированного материала увеличивается количество крупных оловянных прослоек. Снижение концентрации олова на границах кристаллов алюминия вызывает их укрупнение (рис. 5е) [19].

Границы треков с увеличением температуры ванны расплава остаются декорированными большими порами. Их образование может быть связано не только с недостаточным увеличением жидкотекучести расплава по мере роста P , но и высокой шероховатостью поверхности предшествующего синтезированного слоя (рис. 2). Наличие большого количества дефектов на поверхности приводит к плохому связыванию соседних слоев [14].

Измерения микротвердости образцов показали, что максимальное ее значение (около 420 МПа) было в сплаве, полученном при мощности 10 Вт. Величина H_u сплава резко снижалась до ~330 МПа при $P = 30$ Вт и практически не менялась при более высоких P . Данный факт, вероятно, связан с резким увеличением размеров кристаллов Al и прослоек Sn при мощности лазера выше 10 Вт (рис. 5).

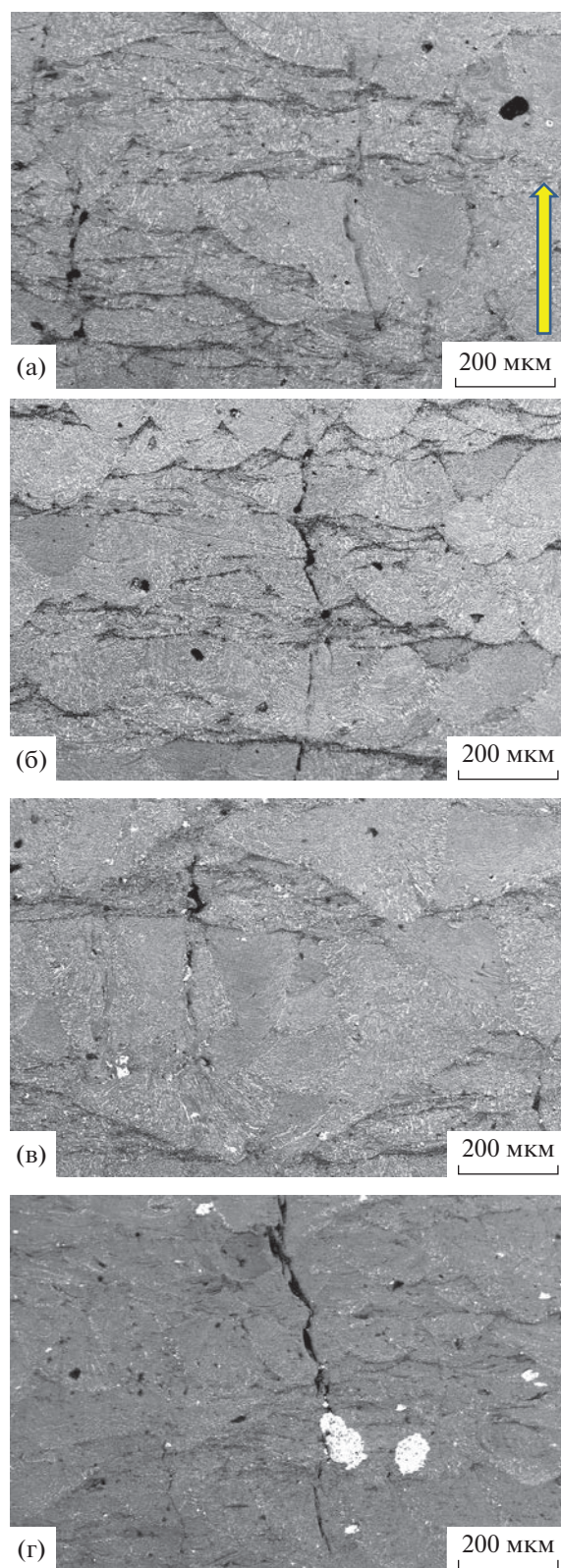


Рис. 4. Структура СЛС сплава Al–40Sn. Мощность лазера, Вт: 30 – а; 50 – б; 70 – в; 90 – г. Стрелкой указано направление наращивания образца.

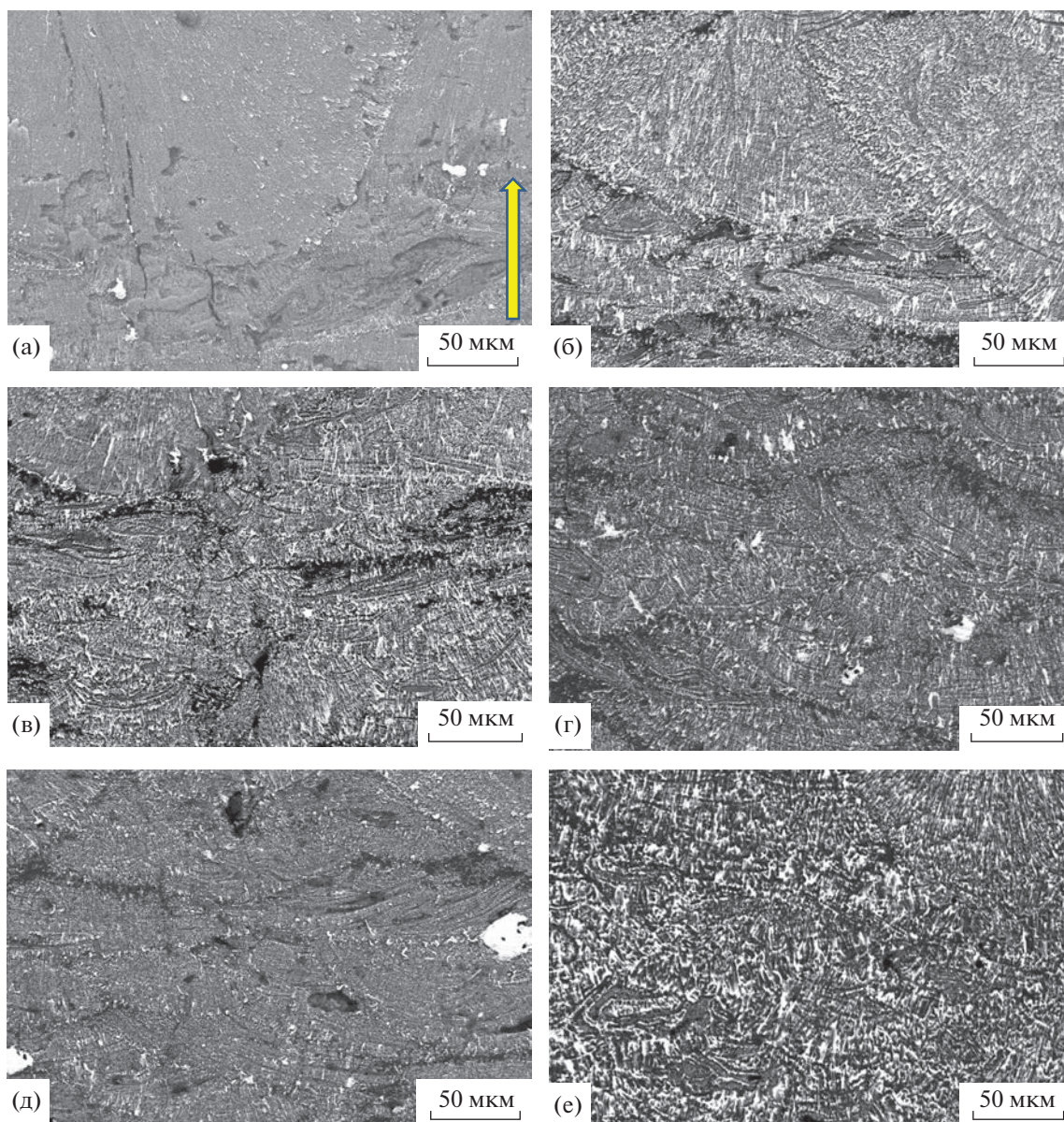


Рис. 5. Структура сплава Al–40Sn после СЛС при мощности, Вт: 10 – а; 30 – б; 50 – в; 70 – г; 90 – д; 110 – е. Стрелкой указано направление наращивания образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния плотности энергии (мощности) лазера на структуру синтезированного методом СЛС сплава Al–40Sn показало, что в результате сплавления элементарных порошков образуется сплав с высокодисперсной структурой, состоящей из столбчатых кристаллов алюминия, декорированных оловянными прослойками и включениями. На макроскопическом уровне структура синтезированного материала состоит из слоев, образованных следами расплава, границы между которыми декорированы порами и включениями олова. С увеличением мощности луча от 10 до 110 Вт пористость сплава Al–40Sn снижается

незначительно, поэтому для получения более плотного материала следует изменить параметры процесса СЛС, например, повысив мощность излучения лазера и/или уменьшив скорость скольжения луча.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, темы FWRW-2021-0006 и FWRW-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буше Н.А., Двоскина В.А., Раков К.М. Подшипники из алюминиевых сплавов. М.: Транспорт, 1974. 256 с.

2. *Mironov A.E., Gershman I.S., Gershman E.I.* Influence of tin on the tribotechnical properties of complex anti-friction aluminum alloys // *J. Frict. Wear.* 2018. V. 39. P. 394–399.
3. *Zeng M.Q., Hu R.Z., Song K.Q., Dai L.Y., Lu Z.C.* Enhancement of wear properties of ultrafine-structured Al–Sn alloy-embedded Sn nanoparticles through in situ synthesis // *Tribol. Lett.* 2019. V. 67. P. 84.
4. *Abed E.J.* Study of solidification and mechanical properties of Al–Sn casting alloys // *Asian Trans. Eng.* 2012. V. 2. P. 89–98.
5. *Noskova N.I., Korshunov A.G., Korznikov A.V.* Microstructure and tribological properties of Al–Sn, Al–Sn–Pb, and Sn–Sb–Cu alloys subjected to severe plastic deformation // *Metal. Sci. Heat Treat.* 2008. V. 50. P. 593–599.
6. *Hernandez O., Gonzalez G.* Microstructural and mechanical behavior of highly deformed Al–Sn alloys // *Mater. Charact.* 2008. V. 59. P. 534–541.
7. *Liu X., Zeng M.Q., Ma Y., Zhu M.* Wear behavior of Al–Sn alloys with different distribution of Sn dispersoids manipulated by mechanical alloying // *Wear.* 2008. V. 265. P. 1857–1863.
8. *Harris S.J., McCartney D.G., Horlock A.J., Porrin C.* Production of ultrafine microstructure in Al–Sn, Al–Sn–Cu and Al–Sn–Cu–Si alloys for use in tribological application // *Mater. Sci. Forum.* 2000. V. 331–337. P. 519–526.
9. *Чикова О.А., Вьюхин В.В., Цепелев В.С.* Влияние перегрева расплава на литую структуру сплавов Al–Sn // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. № 2. С. 40–48.
10. *Русин Н.М., Скоренцев А.Л.* Спекание как метод получения прочных композитов Al–Sn с большим содержанием второй фазы // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. № 1. С. 20–28.
11. *Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A.* Effect of equal channel angular pressing on mechanical and tribological properties of sintered Al–Sn composites // *J. Mater. Eng. Perf.* 2020. V. 29. P. 1955–1963.
12. *Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежеев А.З., Манукянц А.Р., Прохоренко А.Д., Понежеев М.Х., Созаев В.А.* Политермы углов смачивания алюминия и алюминий–литиевого сплава расплавами на основе олова // *Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования.* 2014. № 4. С. 60–63.
13. *Gusarov A.V., Grigoriev S.N., Volosova M.A., Melnik Y.A., Laskin A., Kotoban D.V., Okunkova A.A.* On productivity of laser additive manufacturing // *J. Mat. Process. Technol.* 2018. V. 261. P. 213–232.
14. *Дынин Н.В., Заводов А.В., Оглодков М.С., Хасиков Д.В.* Влияние параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // *Труды ВИАМ.* 2017. № 10. С. 3–14.
15. *Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Абдуллина Д.Н., Петухов Е.А., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В., Клёнов А.И., Пильщиков А.А.* Структура и механические свойства аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 5. С. 527–534.
16. *Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В.* Процессы рекристаллизации аустенитного сплава, полученного методом селективного лазерного плавления // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение.* 2016. № 5. С. 117–127.
17. *Weingarten C., Buchbinder D., Pirch N., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R.* Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of Al–Si10Mg // *J. Mater. Process. Technol.* 2015. V. 221. P. 112–120.
18. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.*
19. *Стеценко В.Ю.* Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // *Литье и металлургия.* 2013. Т. 1. С. 48–54.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНОЙ БЕТА-ФАЗЫ В ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ VST5553, Ti–10V–2Fe–3Al и BETA-21S

© 2023 г. М. С. Калиенко^{a, b, *}, А. В. Желнина^{a, b}, А. А. Попов^{a, b, c}

^aПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», ул. Парковая, 1, Верхняя Салда, 624760 Россия

^bФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

*e-mail: kamak@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Представлены результаты исследования распада метастабильной β -фазы при старении сплавов Ti–10V–2Fe–3Al, VST5553 (Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr–0.5Fe) и Beta-21S (Ti–3Al–15Mo–2.7Nb–0.2Si вес. %). Проведено сравнительное исследование эволюции микроструктуры и изменения периодов кристаллической решетки фаз в сплавах при старении. Морфологию вторичной α -фазы, образующейся при старении, исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Сопутствующее диффузионное перераспределение легирующих элементов между фазами оценивали с помощью метода полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и проведения термодинамического моделирования в программе JMatPRO и численных расчетов. Установлено, что в процессе старения изменение периодов кристаллических решеток в исследованных сплавах имеет общую закономерность, что связано с единой природой процесса диффузионного перераспределения легирующих элементов между фазами.

Ключевые слова: титановый сплав, старение, дисперсионное упрочнение, структура

DOI: 10.31857/S0015323023601198, EDN: YUTIKR

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы широко используются в аэрокосмической, автомобильной, морской технике и медицине благодаря их высокой удельной прочности, вязкости разрушения, биосовместимости и хорошей деформируемости. Известно, что термическая обработка является основным методом формирования микроструктуры в сплавах. Объемную долю, распределение и морфологию α -фазы в β -матрице титановых сплавов можно контролировать, регулируя температуру, время и скорость нагрева в процессе термообработки [1, 2]. Сильное влияние на структуру и свойства титановых сплавов оказывает легирование [3, 4]. Максимальные значения прочности и удовлетворительная пластичность среди всех титановых сплавов наблюдаются в сплавах переходного класса и псевдо- β сплавах [5]. Типичным режимом термической обработки данных сплавов является закалка из двухфазной ($\alpha + \beta$)-области и последующее старение, в результате которой в сплаве формируется бимодальная микроструктура. Происходящее при старении перераспре-

деление легирующих элементов между фазами определяет физико-механические свойства элементов структуры, влияет на уровень упрочнения α -, β -фаз, критические напряжения начала пластической деформации, проницаемость межфазных границ [6–8]. В работах [9, 10] были представлены результаты исследования изменения структуры, фазового состава, параметров и уровня легирования фаз, и их влияния на упрочнение при старении закаленного сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Впервые было показано, что перераспределение легирующих элементов (Al, V, Fe) в ходе старения между β -фазой, первичной и вторичной α -фазами обеспечивает закономерное изменение периодов кристаллических решеток этих структурных составляющих. Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование эволюции структуры при старении высокопрочных титановых сплавов Ti–10V–2Fe–3Al, VST5553 и Beta-21S с различной стабильностью β -твердого раствора и различными системами легирования для подтверждения полученных ранее закономерностей при изучении старения сплава Ti–10V–2Fe–3Al.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом исследования были деформированные в $(\alpha + \beta)$ -области полуфабрикаты из сплавов VST5553 (Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr–0.5Fe вес. %), Ti–10V–2Fe–3Al (Ti–10V–2Fe–3.0Al вес. %), и Beta-21S (Ti–3Al–15Mo–2.7Nb–0.2Si вес. %) производства ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА” (в скобках указан средний марочный состав исследуемых сплавов). Первая ступень термообработки сплавов включала закалку в воду с температуры $(\alpha + \beta)$ -области для получения одинаковой объемной доли первичной α -фазы примерно 12–15%, вторая – старение при температуре 500°C с выдержкой в интервале от 15 мин до 32 часов в трубчатой электропечи с последовательной выгрузкой образцов из одной садки. Для сплава Ti–10V–2Fe–3Al методом дифференциальной сканирующей калориметрии было проведено старение в течении примерно 1 мин.

Микроструктуру сплавов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 3D FEG с использованием детектора обратно-отраженных электронов (BSED). Объемную долю α -фазы титана оценивали с помощью программного пакета анализа изображений Analysiswork. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) образцов проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye в CuK_α -излучении (напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА). Дифрактограммы были записаны в диапазоне углов $2\theta = 34^\circ\text{--}120^\circ$ с шагом 0.01° и экспозицией в точке 1 с. Полнопрофильный анализ полученных дифрактограмм проводили в программе TOPAS 3 методом Паули. Для подгонки профильной функции уточняли параметры модели, состоящей из трех фаз (в скобках указана их пространственная группа симметрии): две α -фазы ($P6_3/mmc$) первичная ($\alpha_{\text{П}}$), вторичная ($\alpha_{\text{В}}$) и матричная β -фаза ($Im-3m$). Качество подгонки профиля оценивали по весовому фактору недовосточности R_{wp} , а также визуалью по разностной кривой. Юстировку дифрактометра проводили, используя эталон корунда (NIST SRM 1976b).

Программный пакет JMatPro был использован для оценки равновесного содержания легирующих элементов в α - и β -фазе сплава Ti–10V–2Fe–3Al при температуре закалки и старения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура сплавов после закалки характеризуется наличием в β -матрице частиц первичной $\alpha_{\text{П}}$ -фазы глобулярной морфологии размером от 0.5 до 3 мкм (рис. 1, $\alpha_{\text{П}}$ -фаза имеет темный контраст на снимках), объемная доля которой в рассмотренных сплавах составляет 12–15%.

В ходе старения сплавов β -твердый раствор распадается с выделением $\alpha_{\text{В}}$ -фазы, при этом ки-

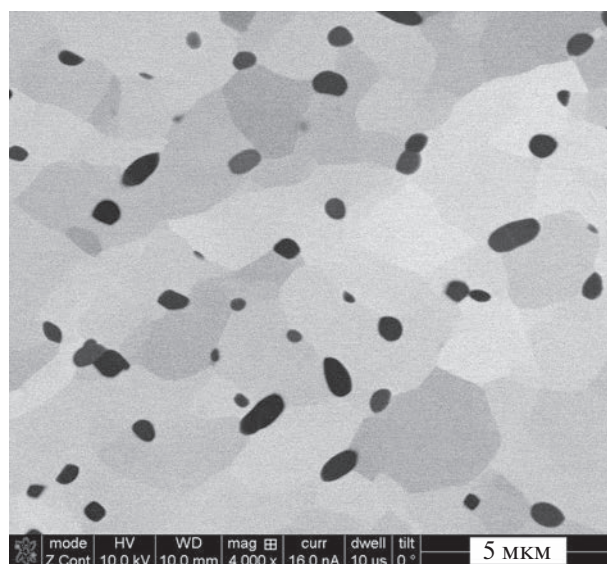


Рис. 1. Микроструктура сплава VST5553 после закалки.

нетика распада определяется стабильностью β -твердого раствора в каждом сплаве (рис. 2–4). Как было показано в работах [11, 12] образование частиц $\alpha_{\text{В}}$ -фазы в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al происходит очень быстро. В работе [11] методом измерения электросопротивления при нагреве сплава Ti–10V–2Fe–3Al было установлено, что после закалки из β -области распад β -твердого раствора начинается менее чем за 70 с на пике С-кривой, которому соответствует температура примерно 540°C. Частицы $\alpha_{\text{В}}$ -фазы гомогенно выделяются во всем объеме β -твердого раствора и имеют размеры менее 15 нм [12]. В ходе дальнейшего старения сплава Ti–10V–2Fe–3Al размер частиц $\alpha_{\text{В}}$ -фазы увеличивается и после 32 ч толщина пластинок возрастает до 40 нм (рис. 2). Стабильность твердого раствора к распаду зависит от температуры старения и от содержания и типа легирующих элементов. С уменьшением температуры обработки на твердый раствор (ниже температуры полиморфного превращения) доля $\alpha_{\text{П}}$ -фазы в структуре сплавов возрастает, в результате перераспределения легирующих элементов между фазами содержание β -стабилизирующих элементов в β -твердом растворе увеличивается [13, 14], что может оказывать влияние на кинетику распада твердого раствора. В случае сплава VST5553, закаленного с температур на 28°C выше и ниже температуры полиморфного превращения, стабильность твердого раствора при старении сплава существенно не изменяется, распад при 500°C начинается за 2–3 мин [15]. В отличие от сплава Ti–10V–2Fe–3Al образование частиц $\alpha_{\text{В}}$ -фазы в объеме твердого раствора сплавов VST5553 и Beta-21S происходит постепенно [14–16], что согласуется с результатами настоящего исследова-

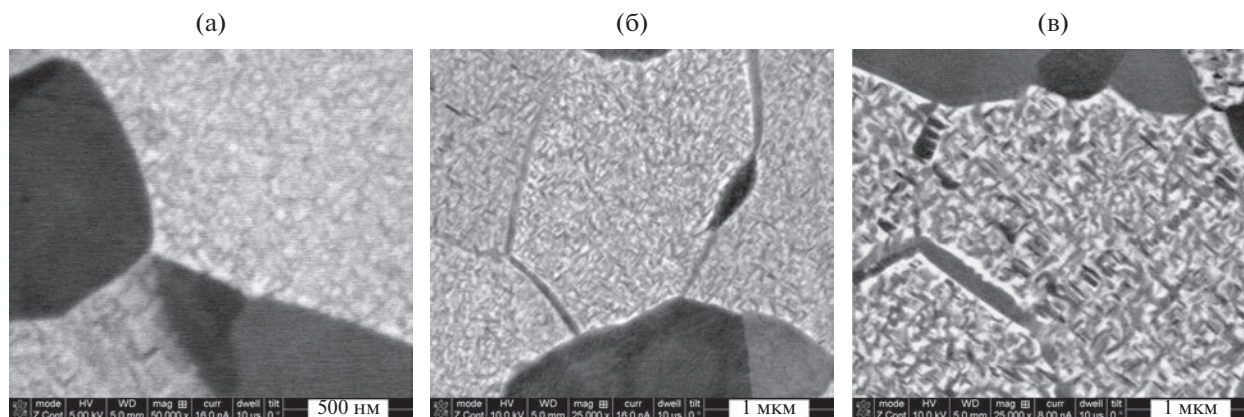


Рис. 2. Микроструктура сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения 500°C: 1 мин (а), 2 (б), 32 ч (в).

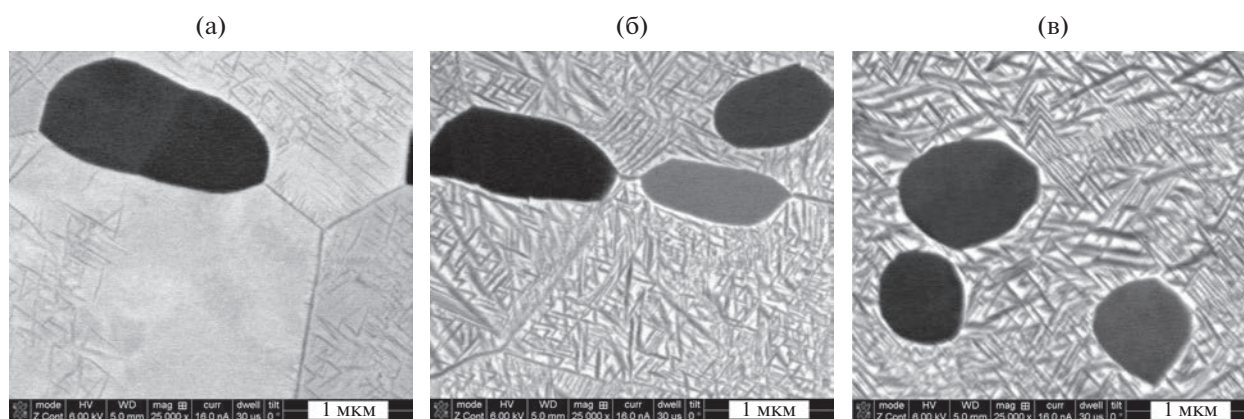


Рис. 3. Микроструктура сплава VST5553 после старения 500°C: 15 мин (а), 2 (б), 32 ч (в).

ния, (рис. 3а и 4а). В сплаве Beta-21S после 2 ч старения в части объема твердого раствора выделения α_B -фазы не произошло (рис. 4б), в то время как в других сплавах α_B -фаза выделилась по всему объему β -фазы. С увеличением количества β -стабилизирующих элементов в сплавах стабильность

твердого раствора повышается, что характерно для титановых сплавов [17]. Численной характеристикой степени легирования сплава, как известно, служит так называемый молибденовый эквивалент [4], который для исследованных сплавов Ti–10V–2Fe–3Al, VST5553 и Beta-21S состав-

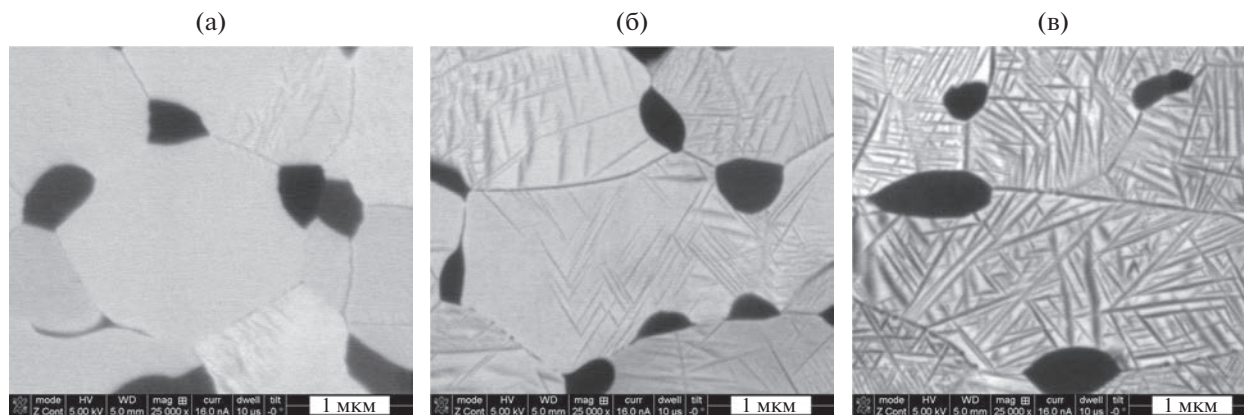


Рис. 4. Микроструктура сплава Beta-21S после старения 500°C: 1 (а), 2 (б), 32 ч (в).

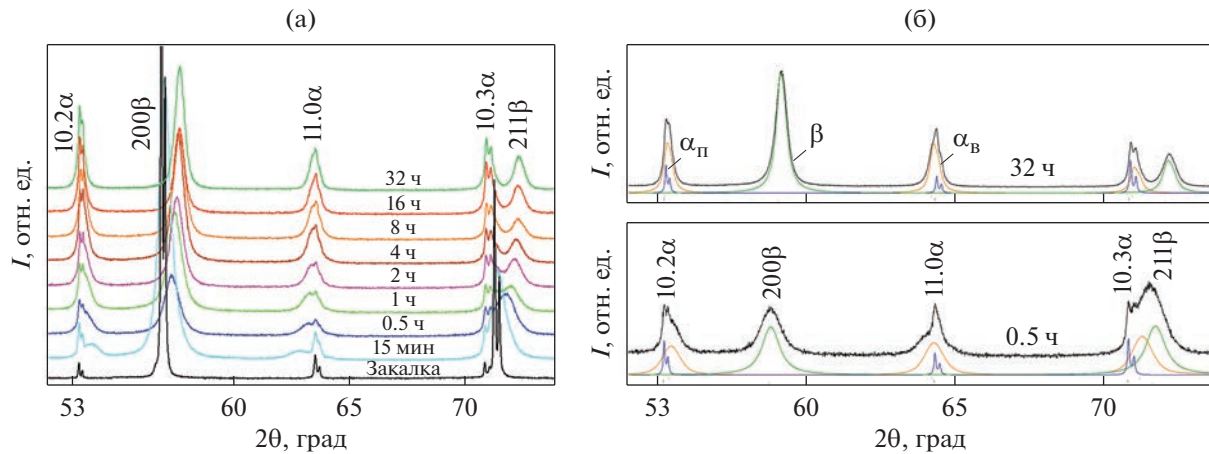


Рис. 5. Дифрактограммы исследованных образцов сплава VST5553 после закалки и старения (а) и профили линий отдельных фаз после старения при 500°C длительностью 0.5 и 32 ч (б).

ляет 12.1, 14.8, 15.8 соответственно. В такой же последовательности возрастает стабильность твердого раствора в данных сплавах.

На рис. 5а представлены дифрактограммы, полученные с образцов сплава VST5553 после старения. Первичная и вторичная α -фаза в сплавах титана имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с близкими параметрами ввиду небольшого отличия их химического состава, поэтому дифракционные линии данных фаз на дифрактограммах накладываются друг на друга. С помощью метода полнопрофильного РСФА проведено разделение дифракционных линий (рис. 5б), и полученные зависимости периодов кристаллической решетки фаз от продолжительности старения сплавов представлены на рис. 6. Период a кристаллической решетки вторичной α_V -фазы в сплавах VST5553 и Beta-21S уменьшается при старении в противоположность сплаву Ti–10V–2Fe–3Al, период a которого так же как и период c всех сплавов возрастает с увеличением продолжительности старения (рис. 6а, 6б), что связано с перераспределением легирующих элементов между фазами. Стремясь к равновесию, β -стабилизирующие элементы диффундируют из образовавшейся α_V -фазы в β -твердый раствор, алюминий диффундирует из β -фазы преимущественно в α_V -фазу. Уменьшение содержания ванадия и хрома в α_V -фазе повышает периоды a и c , в то время как уменьшение содержания молибдена существенно не влияет на период a , но снижает период c [18]. Повышение содержания алюминия в α -фазе снижает периоды ее кристаллической решетки и увеличивает параметр c/a [19]. Поэтому при обогащении α -фазы алюминием ее период c/a возрастает. Наибольшее изменение периода c α_V -фазы при старении наблюдается в сплаве Beta-21S, соответственно и параметр c/a

α_V -фазы данного сплава изменяется больше, чем в других сплавах. Минимальное изменение c/a α_V -фазы имеет сплав Ti–10V–2Fe–3Al. В данном сплаве высокое содержание ванадия, который понижает параметра c/a [20], поэтому при старении ванадий, диффундируя в β -твердый раствор, может компенсировать влияние приходящего из матрицы алюминия, тем самым нивелировать изменение c/a . Соотношение параметров c/a первичной α_{II} -фазы при старении во всех сплавах существенно не изменяется и сохраняется выше, чем у α_V -фазы, что связано с более высоким содержанием алюминия в первичной α_{II} -фазе. Это так же наблюдалось в сплаве Ti6Al4V [21]. В сплаве VST5553 содержание алюминия (5 вес. %), повышающего c/a , выше, чем в сплавах Ti–10V–2Fe–3Al и Beta-21S (3 вес. %), что объясняет самое высокое соотношение параметров c/a α_{II} -фазы среди рассматриваемых сплавов (1.598, 1.595 и 1.596 соответственно).

При увеличении продолжительности старения объем элементарной ячейки кристаллической решетки β -фазы во всех сплавах уменьшается (рис. 6г), что приводит к наблюдаемому смещению углового положения дифракционных линий β -фазы в область больших углов 2θ , (см. рис. 5). В ходе старения, стремясь к равновесию, β -стабилизирующие элементы диффундируют из образовавшейся α_V -фазы в β -твердый раствор, при этом в единице объема β -фазы концентрация β -стабилизирующих элементов увеличивается, что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки β -фазы. Наименьший период кристаллической решетки среди рассмотренных сплавов после старения в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al, наибольший в Beta-21S, (рис. 6г). Наблюдаемое различие связано с меньшим влиянием молибдена, в сравнении с ванадием, железом и хромом на пе-

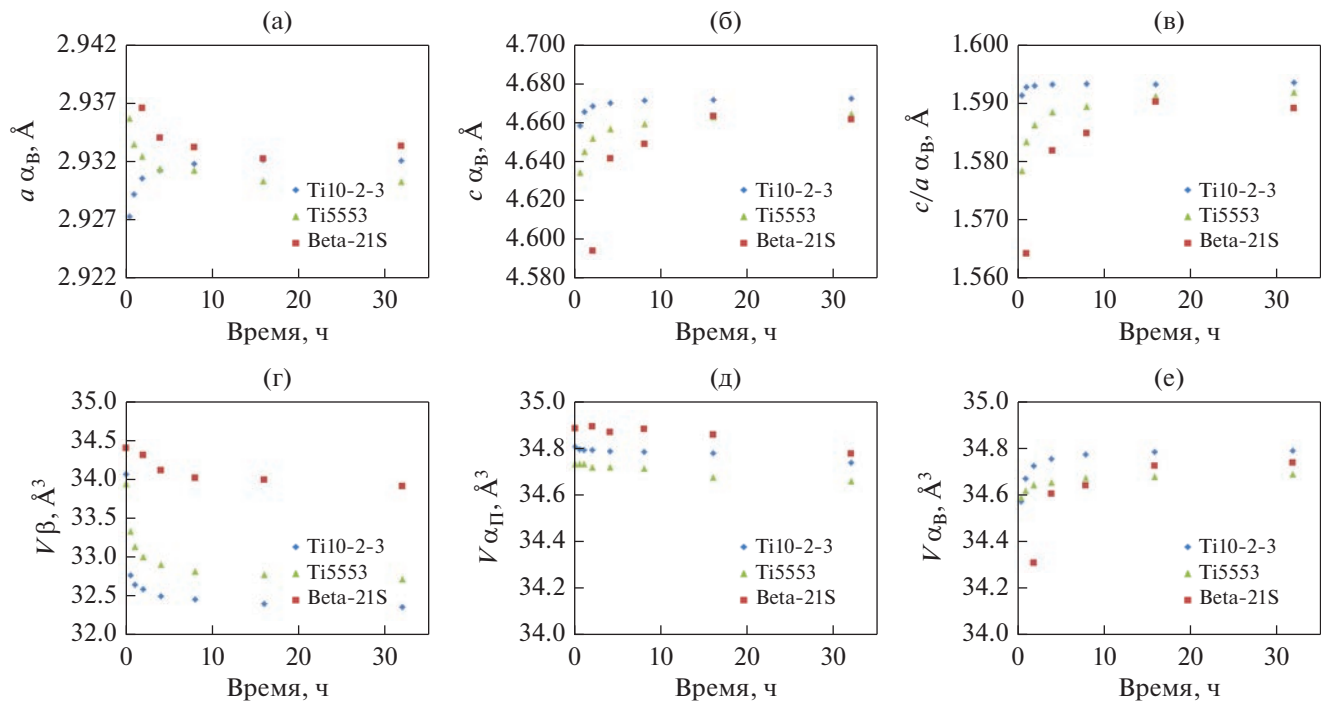


Рис. 6. Зависимости периодов решетки a и c , параметра c/a вторичной α -фазы (а–в), объема элементарной ячейки β -фазы (г), объема элементарной ячейки первичной (д) и вторичной α -фазы (е) в исследованных сплавах от длительности старения при температуре 500°С.

риод кристаллической решетки β -фазы [3, 18]. При увеличении продолжительности старения от 0 (закаленное состояние) до 32 ч наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки (ΔV) α_P -фазы на 0.065–0.110 Å³. При этом объем элементарной ячейки α_B -фазы во всех сплавах возрастает, что связано с переходом β -стабилизирующих элементов из α_B -фазы в β -твердый раствор. Объем элементарной ячейки α_B -фазы становится больше объема элементарной ячейки α_P -фазы после старения продолжительностью около 10 ч в Ti–10V–2Fe–3Al и после 16 ч в случае VST5553, а в сплаве Beta-21S значения становятся равными к 32 ч старения. Наблюдаемое снижение объема элементарной ячейки первичной α -фазы при старении во всех рассмотренных сплавах, по нашему мнению, может быть связано с ее обогащением

β -стабилизаторами при старении, для подтверждения требуются дополнительные прецизионные исследования.

Так как распад метастабильного β -твердого раствора в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al происходит во всем объеме матрицы при нагреве до температуры старения [12], то высокая объемная доля α_B -фазы позволяет получать рентгеновские дифрактограммы и анализировать периоды кристаллических решеток фаз в самой начальной стадии старения, что затруднительно для двух других рассмотренных сплавов. Поэтому для оценки влияния легирующих элементов в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al на периоды кристаллической решетки фаз был произведен расчет изменения объема элементарной ячейки кристаллических решеток β - и α_B -фазы после старения продолжительностью 32 ч относительно закаленного состояния для β -фазы и состояния после нагрева до 500°С для α_B -фазы. Затем было проведено сравнение расчетных значений с экспериментально полученными методом полнопрофильного РСФА. Содержание алюминия, ванадия и железа в β - и α -фазе в равновесии при температурах, соответствующих I (закалке) и II (старению) ступени термообработки, были получены с помощью моделирования фазовых превращений в программе JMatPro (табл. 1).

Таблица 1. Содержание легирующих элементов в равновесии при температуре, соответствующей обработке на I и II ступени, в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание в β -фазе, ат. %			Содержание в α -фазе, ат. %		
	Al	Fe	V	Al	Fe	V
775	5.22	1.61	9.83	6.65	0.01	1.67
500	3.66	5.40	30.32	6.01	0.02	1.28

Изменение объема элементарной ячейки кристаллической решетки β -фазы было рассчитано как аддитивное влияние разницы концентрации легирующих элементов в данной фазе (алюминия, ванадия, железа) в равновесном состоянии при температуре обработки на I и на II ступени, согласно JmatPro. Изменение концентрации определенного легирующего элемента умножали на коэффициент его влияния на периоды кристаллической решетки фазы, табл. 2 [18, 19]. Изменение объема элементарной ячейки кристаллической решетки вторичной α_{β} -фазы было рассчитано как аддитивное влияние разницы химического состава в равновесном состоянии β -фазы при температуре обработки на I ступени и химического состава α -фазы при 500°C (согласно JMatPro).

Учитывались концентрации легирующих элементов (алюминия, ванадия) умноженные на соответствующий коэффициент влияния легирующего элемента на периоды кристаллической решетки α -фазы (табл. 2). Влияние железа на периоды кристаллической решетки α -фазы не учитывалось, так как данный элемент имеет минимальную растворимость в α -фазе [3].

Полученные расчетные значения изменения объема элементарной ячейки кристаллической решетки β - и α -фазы имеют один порядок со значениями, полученными методом полнопрофильного РСФА (табл. 3). Поэтому сравнение расчетного и экспериментально полученного объема элементарной ячейки фаз подтверждает, что природа изменения периодов кристаллической решетки фаз в рассмотренных сплавах связана с перераспределением легирующих элементов между фазами в процессе старения. Наблюдаемые числовые отличия могли возникнуть по двум причинам. Во-первых, из-за принятого приближения использования химического состава β -фазы после закалки в качестве начального химического состава зародившейся вторичной α_{β} -фазы. Во-вторых, из-за неточности рассчитанного в JMatPro равновесного химического состава α -фазы при 500°C, который отличается от фактического состава α_{β} -фазы, образующейся в присутствии α_{Π} -фазы. Последнее подтверждается наблюдаемым отличием параметра c/a для α -фаз, отмеченным ранее.

Таким образом, метод полнопрофильного рентгеноструктурного анализа позволяет исследовать характер перераспределения легирующих элементов между фазами при старении высокопрочных сплавов титана. Полученные в работе результаты могут быть использованы для количественной оценки влияния каждого растворенного элемента на параметры кристаллической решетки фаз. Это может быть полезно для разработки моделей, которые позволяют прогнозировать механические свойства сплавов на основе теории упругости. Эти модели могут помочь в раз-

Таблица 2. Коэффициенты, отражающие влияние добавления 1 ат. % легирующего элемента на объем элементарной ячейки α - и β -фазы (по данным из [18, 19])

Элемент	ΔV_{α} , нм ³ /ат. %	ΔV_{β} , нм ³ /ат. %
Al	−0.0000054	−0.0000498
Fe	−0.0001128	−0.0001743
V	−0.0000613	−0.0000830
Mo	+0.0000215	−0.0000406
Cr	−0.0001619	−0.0001259
Nb	+0.0000379	+0.0000042

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения изменения объема элементарной ячейки β - и α -фазы сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения продолжительностью 32 часа относительно закаленного состояния для β -фазы и состояния после нагрева до 500°C для α_{β} -фазы

ΔV_{β} , нм ³ (РСФА)	ΔV_{β} , нм ³ (расчет)	$\Delta V_{\alpha\beta}$, нм ³ (РСФА)	$\Delta V_{\alpha\beta}$, нм ³ (расчет)
−0.00162	−0.00228	0.00050	0.00052

работке новых металлических сплавов с оптимальными механическими свойствами, которые будут использоваться в различных отраслях промышленности.

ВЫВОДЫ

В работе было проведено исследование структуры и фазового состава закаленных высокопрочных титановых сплавов VST5553, Ti–10V–2Fe–3Al, Beta-21S в ходе старения при температуре 500°C. Определены параметры кристаллической решетки фаз методом полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм. Установлено, что:

1. При увеличении времени старения во всех сплавах происходит увеличение объема ячейки α_{β} -фазы и уменьшение объема ячейки α_{Π} -фазы и β -фазы;
2. Соотношение параметров c/a α_{Π} -фазы возрастает с увеличением содержания Al в сплавах и при старении сплавов существенно не изменяется и сохраняется выше, чем у α_{β} -фазы, что связано с более высоким содержанием Al в α_{Π} -фазе;
3. Соотношение параметров c/a α_{β} -фазы зависит от времени старения, типа и содержания β -стабилизирующих элементов в сплавах, среди рассмотренных в работе сплавов наибольшее в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al, наименьшее в Beta-21S.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полькин И.С.* Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 96 с.
2. *Ильин А.А.* Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
3. *Цвиккер У.* Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979. 512 с.
4. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / Справочник. М.: ВИЛС, 2009. 520 с.
5. *Полькин И.С., Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В.* Статистическая оценка свойств титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2015. № 1. С. 27–36.
6. *Wang C.Y., Yang L.W., Cui Y.W., Pérez-Prado M.T.* High throughput analysis of solute effects on the mechanical behavior and slip activity of beta titanium alloys // Mater. Des. 2018. V. 137. P. 371–383.
7. *Zhang Y., Tang B., Kou H., Wang H., Wang J., Xu D., Lin D.* Revealing the local lattice strains and strengthening mechanisms of Ti alloys // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 152. P. 169–177.
8. *Pan Y., Sun Q., Xiao L., Ding X., Juan L.* Plastic deformation behavior and microscopic mechanism of metastable Ti–10V–2Fe–3Al alloy single crystal pillars orientated to $\langle 011 \rangle_\beta$ in submicron scales Part II: Phase transformation dependence of size effect and deformation mechanism // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 743. P. 804–810.
9. *Желнина А.В., Калиенко М.С., Щетников Н.В., Володазский Ф.В.* Эволюция структурно-фазового состояния в закаленном титановом сплаве Ti–10V–2Fe–3Al при старении // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 449–456.
10. *Желнина А.В., Калиенко М.С., Илларионов А.Г., Щетников Н.В.* Трансформация структуры, параметров фаз при старении сплава титана Ti–10V–2Fe–3Al и их связь упрочнением // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1324–1330.
11. *Bein S., Bechet J.* Phase transformation kinetics and mechanisms in titanium alloys Ti–6.2. 4.6, β -CEZ and Ti–10.2. 3 // Le Journal de Physique IV. 1996. V. 6. № 1. P. 99–108.
12. *Калиенко М.С., Желнина А.В., Илларионов А.Г.* Влияние скорости нагрева до температуры старения на структуру и упрочнение титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al с разным содержанием углерода // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 6. С. 621–629.
13. *Maeda T., Flower H.M.* Element Partitioning Behavior in Commercial β Titanium Alloys / Proceedings of the 11th World Conference on Titanium, Kyoto, Japan, 2007. P. 443–446.
14. *Malinov S., Sha W., Markovsky P.* Experimental study and computer modelling of the $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation in $\beta 21s$ alloy at isothermal conditions // J. Alloys Compd. 2003. V. 348. № 1–2. P. 110–118.
15. *Jones N.G., Dashwood R.J., Jackson M., Dye D.* β Phase decomposition in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr // Acta Mater. 2009. V. 57. № 13. P. 3830–3839.
16. *Goetz M., Dehmas M., Appolaire B., Aebly-Gautier E., Andrieu S., Billot T.* Decomposition of the β phase at intermediate temperature in β -metastable Ti–5553 alloy // MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2020. V. 321. P. 12024.
17. *Cotton J.D., Briggs R.D., Boyer R.R., Tamirisakandala S., Russo P., Shchetnikov N., Fanning J.C.* State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications // JOM. 2015. V. 67. P. 1281–1303.
18. *Bignon M., Bertrand E., Rivera-Díaz-Del-Castillo P.E., Tancret F.* Martensite formation in titanium alloys: Crystallographic and compositional effects // J. Alloys Compd. 2021. V. 872. P. 159636.
19. *Fitzner A., Thomas M., Fonseca J.Q.D., Zhang S.Y., Kelleher J., Preuss M.* The effect of aluminium on deformation and twinning in alpha titanium: the ND case / Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016. P. 1051–1055.
20. *Aurelio G., Guillermet A.F., Cuellar G.J., Campo J.* Metastable Phases in the Ti–V System: Part I. Neutron Diffraction Study and Assessment of Structural Properties // Metall. Mater. Trans. A. 2002. V. 33. P. 1307–1317.
21. *Huang S., Zhang J., Ma Y., Zhang S., Youssef S.S., Qi M., Yang R.* Influence of thermal treatment on element partitioning in $\alpha + \beta$ titanium alloy // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 575–585.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295:620.186.8

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОДИФфуЗИИ И ДИФфуЗИИ Co ВДОЛЬ СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА $[2\bar{1}\bar{1}0]$ В α -Ti

© 2023 г. М. Г. Уразалиев^a, *, М. Е. Ступак^a, В. В. Попов^a

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

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

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Методами компьютерного моделирования исследованы структура, точечные дефекты, самодиффузия и диффузия Co для четырех энергетически предпочтительных границ зерен (ГЗ) с осью наклона $[2\bar{1}\bar{1}0]$ в гексагональном плотноупакованном (ГПУ) Ti. Методом молекулярно-статического моделирования рассчитаны структура и энергии рассматриваемых границ, а также энергии образования точечных дефектов в них. Продемонстрированы зависимости энергий образования точечных дефектов от расстояния от плоскости границы зерна. Методом молекулярной динамики рассчитаны коэффициенты зернограничной самодиффузии для рассматриваемых ГЗ. Результаты моделирования самодиффузии сравниваются с имеющимися экспериментальными данными. Также выполнено моделирование зернограничной диффузии Co в α -Ti. Показано, что структура ГЗ влияет на параметры зернограничной диффузии как в случае самодиффузии, так и в случае примесной диффузии, и коэффициенты зернограничной диффузии могут отличаться на несколько порядков, в зависимости от структуры.

Ключевые слова: границы зерен, молекулярная статика, молекулярная динамика, точечные дефекты, зернограничная диффузия

DOI: 10.31857/S0015323023601253, **EDN:** EDDYKR

ВВЕДЕНИЕ

Титан имеет широкий спектр применений в медицине и является важным металлом в аэрокосмической технике. Атомная структура и энергия границ зерен (ГЗ), а также энергия образования в них точечных дефектов существенно влияют на многие свойства поликристаллических материалов [1]. Прямое экспериментальное определение этих параметров связано со значительными трудностями. Поэтому атомистическое моделирование структуры и свойств ГЗ получило широкое распространение. На сегодняшний день опубликован ряд работ и обзоров, посвященных изучению и моделированию структуры и энергии границ зерен, а также энергий образования точечных дефектов в них. Однако в большинстве публикаций изучали металлы с кубической структурой [2–9]. Гораздо меньше исследований посвящено ГПУ металлам, особенно титану. Существует лишь несколько работ, посвященных моделированию ГЗ в титане, например, [10–16]. Эти публикации в основном посвящены изучению деформации и зернограничных дислокаций, и только в трех публикациях были рассчитаны энер-

гии образования вакансий в ГЗ титана [16–18]. Практически нет исследований, которые бы определяли энергии собственных или примесных внедренных атомов в ГЗ α -Ti.

Имеется несколько публикаций по экспериментальному определению параметров зернограничной самодиффузии и примесной диффузии в титане [19–21]. Эти результаты касаются большеугловых ГЗ общего типа. В то же время важно знать параметры диффузии вдоль некоторых специальных ГЗ. Экспериментальное определение параметров диффузии вдоль специальных границ представляет значительные трудности, и на сегодняшний день такие результаты для титана отсутствуют в литературе. Больше возможностей предоставляет атомистическое моделирование зернограничной диффузии, но имеется только две публикации, в которых были рассчитаны параметры зернограничной диффузии в специальных ГЗ титана [17, 22]. Таким образом, очевидно, что в настоящее время имеется недостаточно информации об энергии образования точечных дефектов в границах зерен и зернограничной диффузии в титане.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных значений характеристик α-титана со свойствами, рассчитанными на основе выбранного потенциала межатомного взаимодействия

Свойство	<i>a</i> , нм	<i>c/a</i>	<i>E_{coh}</i> , эВ/атом	<i>C</i> 11, ГПа	<i>C</i> 12, ГПа	<i>C</i> 44, ГПа	<i>C</i> 13, ГПа	<i>C</i> 33, ГПа	<i>C</i> 66, ГПа	Объемный модуль упругости, ГПа	<i>E_{surf}</i> , Дж/м ²	<i>E_{vac}</i> , эВ
Экспери- мент	0.295 [25]	1.587 [25]	4.85 [26]	176.1 [26]	86.9 [26]	50.8 [26]	68.3 [26]	190.5 [26]	44.6 [26]	105.1 [25]	1.92 [28]	1.27 [27]
Расчет	0.295	1.633	4.87	174	82	41	73	185	46	109.75	2.1	1.78

E_{coh} – энергия когезии, *E_{surf}* – поверхностная энергия, *E_{vac}* – энергия образования вакансий.

Цель настоящей работы – моделирование диффузии в четырех симметричных границах наклона с осью наклона $[2\bar{1}\bar{1}0]$ в α-Ti, расчет структуры и энергии исследуемых ГЗ, энергии образования точечных дефектов в них. Для исследования были выбраны двойниковые границы $(01\bar{1}1)$, $(01\bar{1}2)$, $(01\bar{1}3)$ и симметричная граница наклона $(02\bar{2}1)$. В наших недавних работах рассчитана структура и энергия ГЗ, энергия образования вакансий и зернограницная самодиффузия по вакансионному механизму для нескольких специальных ГЗ α-Ti [17, 18]. В настоящей работе поставлена задача выполнить моделирование зернограницной самодиффузии отдельно по междоузельному и по вакансионному механизмам, а также диффузии кобальта вдоль ГЗ α-Ti.

МЕТОДИКА
АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для проведения расчетов использовали потенциал межатомного взаимодействия 2NN MEAM для системы титан–кобальт, основанный на модифицированном методе погруженного атома [23]. Файл потенциала получен из репозитория NIST [24]. Период решетки, энергии связи, модули упругости, поверхностная энергия и энергии образования вакансий, рассчитанные с использованием этого потенциала для ГПУ-титана, хорошо согласуются с экспериментальными значениями этих параметров (табл. 1). Этот потенциал был разработан для двойной системы Co–Ti. Поэтому он может быть использован для моделирования диффузии кобальта в ГЗ ГПУ титана.

Метод молекулярной статики (МС) был использован для расчета структуры и энергии границ зерен, а также энергий образования в них точечных дефектов. В этом методе, по умолчанию, отсутствует движение атомов, поэтому считается, что отсутствие температуры соответствует условному 0 К. Используя программу LAMMPS [29], расчеты выполнены для 4 специальных ГЗ наклона с осью $[2\bar{1}\bar{1}0]$, которые согласно [12] и [17]

имеют минимальные энергии образования соответствующих ГЗ. Это три двойниковые ГЗ: $(01\bar{1}3)$, $\theta = 64.3^\circ$; $(01\bar{1}2)$, $\theta = 86.62^\circ$; $(01\bar{1}1)$, $\theta = 124.12^\circ$ и одна симметричная ГЗ $(02\bar{2}1)$, $\theta = 150.3^\circ$.

Блок МС-моделирования показан на рис. 1. Периодические граничные условия заданы во всех трех направлениях. Блок содержит 2 зерна (Зерно 1 и Зерно 2), которые повернуты относительно друг друга вокруг оси наклона *z* на угол θ , соответствующий специальному углу разориентации. Полученный бикристалл содержит 2 одинаковые ГЗ: в центре и по краям блока. Для формирования геометрии моделируемого блока использована программа ATOMSK [30]. В качестве визуализатора для структурного анализа использована программа OVITO [31].

На этапе построения ГЗ атомы выстраивали до границы зерен, и соседние зерна могли содержать атомы, расположенные очень близко друг к другу. Удаление атомов, расположенных слишком близко друг к другу, осуществляли путем определения критического расстояния между ними. Структура ГЗ и энергия для каждой разориентации были получены для различных исходных конфигураций в результате поиска локального минимума энергии с использованием метода сопряженных градиентов.

Энергию ГЗ рассчитывали из выражения:

$$E_{ГЗ} = \frac{E_p - NE_{coh}}{2S}, \tag{1}$$

где *E_p* – полная потенциальная энергия релаксированного бикристалла, *N* – число атомов системы, *E_{coh}* – энергия когезии (энергия связи на атом в идеальном кристалле), *S* – площадь ГЗ. Множитель 2, присутствующий в знаменателе, необходим, так как в системе две ГЗ.

В работе были рассчитаны энергии образования точечных дефектов в различных позициях в исследуемых ГЗ на разных расстояниях от плос-

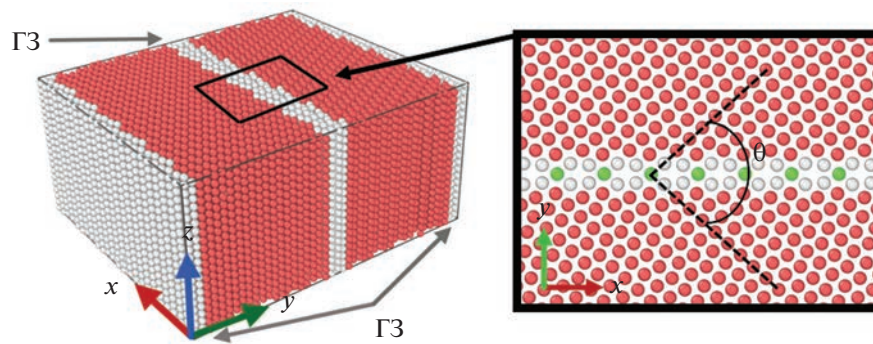


Рис. 1. Пример блока моделирования, содержащего 2 зерна, повернутых относительно друг друга на угол Θ .

кости границы. Энергия образования точечных дефектов рассчитана по формуле:

$$E_{\text{pd}} = E_f - (N_0 \pm 1) \frac{E_i}{N_0}. \quad (2)$$

Здесь E_i — начальная энергия системы, перед удалением или добавлением атома, N_0 — общее число атомов, E_f — энергия системы после удаления или добавления атома, E_i/N_0 — энергия на атом. Энергия образования вакансии определена как энергия, необходимая для удаления атома в ГЗ и создания его в решетке бесконечно далеко от ГЗ, что соответствует знаку минус. Энергия образования собственного атома внедрения определена как энергия, необходимая для удаления атома в решетке бесконечно далеко от ГЗ и создания его в ГЗ, что соответствует знаку плюс.

Энергия образования атома кобальта в позиции внедрения в ГЗ рассчитана по формуле [32]:

$$E_{\text{Co}} = E_f - E_i - E_{\text{coh}}^{\text{Co}}, \quad (3)$$

где E_i — начальная энергия системы, E_f — энергия системы после добавления атома кобальта, и $E_{\text{coh}}^{\text{Co}}$ — энергия связи атома кобальта.

В табл. 2 для исследуемых ГЗ приведены размеры блоков моделирования, количество атомов

в них, энергии ГЗ, минимальные энергии образования собственных точечных дефектов и внедренных атомов кобальта в ГЗ.

Для проверки стабильности границы при конечной температуре и расчета коэффициента диффузии применяли метод прямой молекулярной динамики. Использовали изотермо-изобарический ансамбль (NPT). Изменение температуры контролировали при помощи термостата Нозе-Гувера [33].

В случае МД-моделирования при повышенных температурах может происходить миграция границы. Поэтому для предотвращения миграции ГЗ использовали фиксированные условия на краях блока моделирования. Фиксированные условия достигали путем выключения термостата в атомах, находящихся в этой области (ширина области порядка 0.5 нм). На рис. 2 показана схема блока МД-моделирования.

После молекулярно-статического моделирования структуры ГЗ был сформирован блок моделирования, содержащий около 20000 атомов. Данный блок для каждой ГЗ использовали как начальное условие МД-моделирования для проверки стабильности структуры ГЗ и расчета коэффициента зернограницной диффузии.

Проверку стабильности структуры проводили следующим образом. Выполняли нагрев системы

Таблица 2. Размеры блоков моделирования для каждой ГЗ, количество атомов в них, энергии ГЗ, минимальные энергии образования вакансий (E_{vac}), собственных атомов внедрения (E_{int}) и внедренных атомов кобальта (E_{Co}) в ГЗ

Угол разориентации	Плоскость	Размеры блока моделирования			Количество атомов в блоке моделирования	$E_{\text{ГЗ}}$, мДж/м ²	E_{vac} , эВ	E_{int} , эВ	E_{Co} , эВ
	ГЗ	L_x , Å	L_y , Å	L_z , Å					
64.3°	(01 $\bar{1}$ 3)	107.5	124.6	29.2	22080	114.5	1.562	2.019	−0.356
86.62°	(01 $\bar{1}$ 2)	111.2	125.4	29.2	23040	266.6	1.058	1.779	0.065
124.12°	(01 $\bar{1}$ 1)	107.9	115.6	29.2	20400	96.6	1.401	2.464	0.729
150.3°	(02 $\bar{2}$ 1)	98.66	128.4	29.2	20800	506.8	1.003	1.604	−0.007

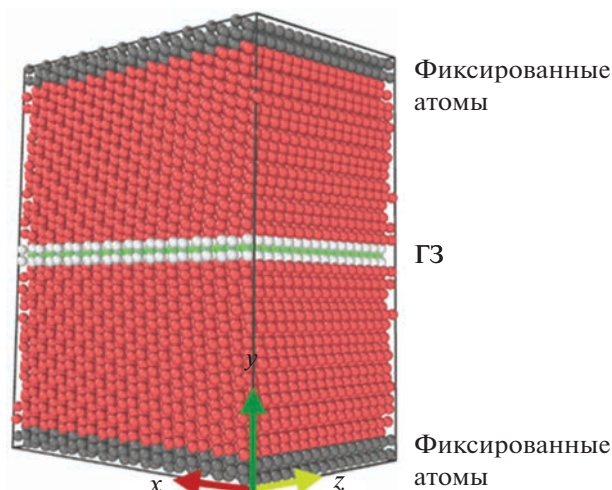


Рис. 2. Схема блока молекулярно-динамического моделирования. Серым цветом указана зона с фиксированными атомами.

до заданной температуры в течение 2 нс, затем производили отжиг в течение 20 нс, после чего запускали процедуру минимизации энергии ГЗ.

В результате анализа полученных выходных данных проверяли структуру на стабильность при различных температурах с помощью программы OVITO [31] и встроенных в него модификаций для анализа структуры, таких как CNA [34]. Эта проверка показала, что структуры всех рассмотренных ГЗ стабильны вплоть до 1100 К.

В работе выполнено моделирование зернограничной самодиффузии как для вакансионного, так и для междоузельного механизмов. Это было сделано, поскольку в публикациях по атомистическому моделированию диффузии сообщали о возможности реализации различных механизмов массопереноса [35, 36]. В результате был установлен доминирующий механизм самодиффузии.

Перед расчетом в границе зерна создавали один точечный дефект в положении, соответствующем минимальной энергии образования точечного дефекта, и запускали моделирование. Временной шаг выбран порядка 1 фемтосекунды. Время моделирования составляло 10 наносекунд. При этом коллективное среднеквадратичное смещение атомов в границе зерна рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} \langle x_i^2(t) \rangle &= \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{i0})^2}{n}, \\ \langle z_i^2(t) \rangle &= \frac{\sum_{i=1}^n (z_i - z_{i0})^2}{n}. \end{aligned} \quad (4)$$

Расчет зернограничной диффузии проводили в плоскости границы зерен в двух направлениях:

в направлении оси наклона (направление z) и перпендикулярно ей (направление x). Здесь x_i и z_i — координаты атомов в момент времени t ; x_{i0} и z_{i0} — начальные координаты атомов, n — число атомов в области ГЗ внутри блока. Ширину области ГЗ полагали ~ 1 нм.

Коэффициенты зернограничной самодиффузии рассчитывали по формулам:

$$D_x = \frac{\langle x_i^2(t) \rangle}{2t} \frac{n}{N}, \quad D_z = \frac{\langle z_i^2(t) \rangle}{2t} \frac{n}{N}, \quad (5)$$

где $\langle x_i^2(t) \rangle$ и $\langle z_i^2(t) \rangle$ — средние квадратичные смещения (СКС) атомов в зоне ГЗ за время t , в соответствующих направлениях, параллельных плоскости ГЗ; n — число атомов в области ГЗ внутри блока; N — число атомов на 1 точечный дефект. Множитель n/N добавлен, чтобы учесть, что количество атомов в ГЗ в блоке моделирования отличается от количества атомов, приходящихся на 1 точечный дефект.

Количество атомов, приходящихся на 1 точечный дефект, рассчитывали как величину, обратную равновесной концентрации точечных дефектов, C_{pd} :

$$N = \frac{1}{C_{pd}}. \quad (6)$$

При расчете равновесной концентрации точечных дефектов мы предполагали, что в реальном материале точечных дефектов с минимальной энергией образования подавляющее большинство. С учетом этого равновесную концентрацию точечных дефектов рассчитывали по формуле:

$$C_{pd} = \exp(-E_{pdmin}/kT), \quad (7)$$

где E_{pdmin} — минимальная энергия образования точечного дефекта в ГЗ, T — абсолютная температура.

При расчете зернограничной диффузии кобальта в титане предполагали, что она протекает по междоузельному механизму. Это предположение основано на результатах мессбауэровских исследований, показавших, что реализуется междоузельный механизм зернограничной диффузии, если размер диффундирующего атома заметно меньше размера матричного атома [37]. Именно этот случай реализуется для зернограничной диффузии кобальта в титане, поскольку радиус атомов кобальта (0.125 нм) намного меньше радиуса атомов титана (0.146 нм) [38].

Зернограничная диффузия кобальта в титане рассчитана в диапазоне температур от 800 до 1100 К. Расчет проводили для 10 нс с шагом 1 фс. Примесные атомы кобальта в количестве 8 атомов создавали в позициях, соответствующих минимальной энергии образования атомов кобальта

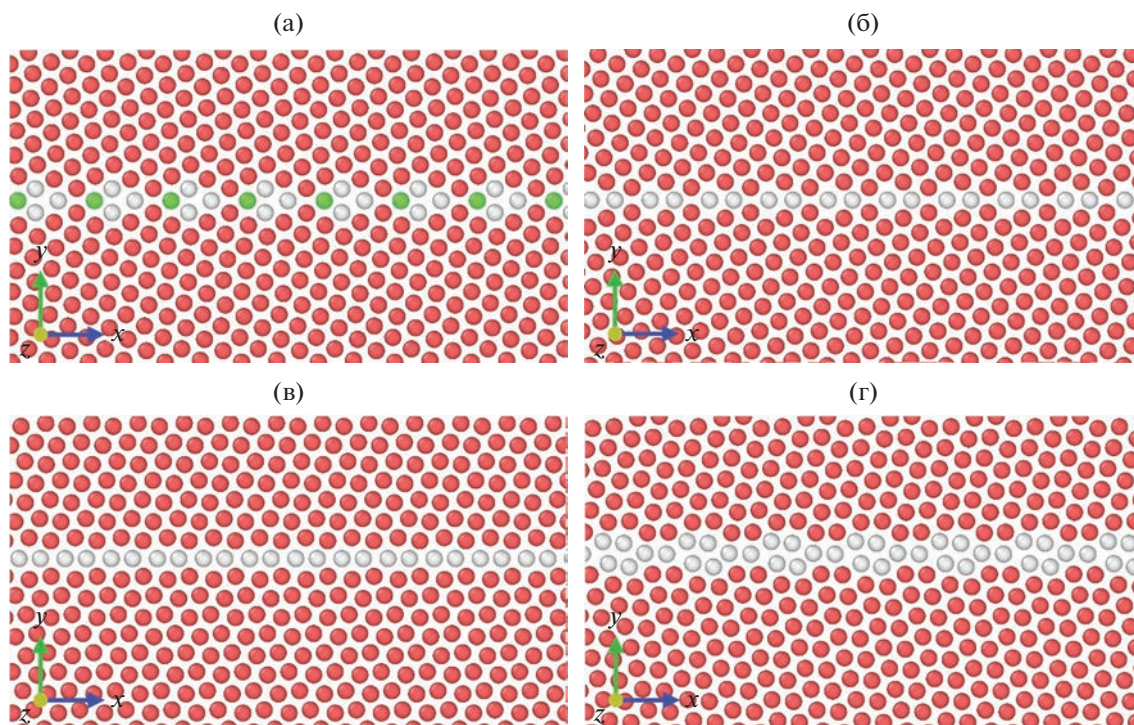


Рис. 3. Структура ГЗ наклона в α -Ti: а – $(01\bar{1}3)$, $\theta = 64.3^\circ$, б – $(01\bar{1}2)$, $\theta = 86.62^\circ$, в – $(01\bar{1}1)$, $\theta = 124.12^\circ$, г – $(02\bar{1}1)$, $\theta = 150.3^\circ$. В визуализации использован анализ CNA [34].

в ГЗ титана, после чего запускали моделирование. Коэффициенты зернограничной диффузии границ зерен в ГЗ титана рассчитывали по следующим формулам:

$$D_{x_Co} = \frac{\langle x_i^2(t) \rangle}{2t}, \quad D_{z_Co} = \frac{\langle z_i^2(t) \rangle}{2t}, \quad (8)$$

где $\langle x_i^2(t) \rangle$ и $\langle z_i^2(t) \rangle$ – СКС атомов кобальта в зоне ГЗ вдоль зернограничной плоскости, за период t .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетные энергии ГЗ приведены в табл. 2, а релаксированные структуры ГЗ показаны на рис. 3. Для демонстрации структур ГЗ использован анализ атомного окружения (CNA) [34], встроенный в OVITO [31], что позволяет определить тип решетки (ГПУ обозначен красным, ГЦК – зеленым, типы, не относящиеся к основным – белым). Как видно на рис. 3, структуры состоят из одинаковых повторяющихся структурных элементов, что характерно для симметричных границ наклона.

Экспериментальное определение энергий специальных ГЗ является сложной задачей, и в литературе отсутствуют достоверные данные об энергии специальных границ зерен в поликристаллическом титане. Поэтому мы сравнили результаты,

полученные в данной работе, с результатами расчетов, представленными в литературе. Структура и энергии ГЗ в титане, полученные в данной работе, близки к результатам, приведенным в работах [13] и [18], в которых аналогичные расчеты проводили с другим потенциалом межатомного взаимодействия.

Результат расчетов энергии образования вакансий представлен как функция энергии от расстояния от ГЗ на рис. 4. Как видно из этого графика, ширина области ГЗ, в которой энергия образования вакансий значительно меньше, чем в объеме, составляет около 1 нм. Почти такая же ширина области ГЗ, в которой энергия образования вакансий заметно меньше, чем в объеме, была получена в работах [39–41]. Эта величина была принята за ширину ГЗ, которая использована при расчете зернограничной самодиффузии. Следует отметить, что положения вакансий в области ГЗ могут иметь более высокую энергию, чем в объеме. Аналогичную ситуацию наблюдали в [14].

На рис. 5 представлены расчетные зависимости энергии образования собственных атомов внедрения в рассматриваемых границах зерен. Ширина приграничных областей, в которых энергия образования собственных атомов внедрения значительно меньше, чем в объеме, составляет 1.0–2.0 нм. Это заметно больше, чем в случае с вакансиями. Сравнение минимальных энергий

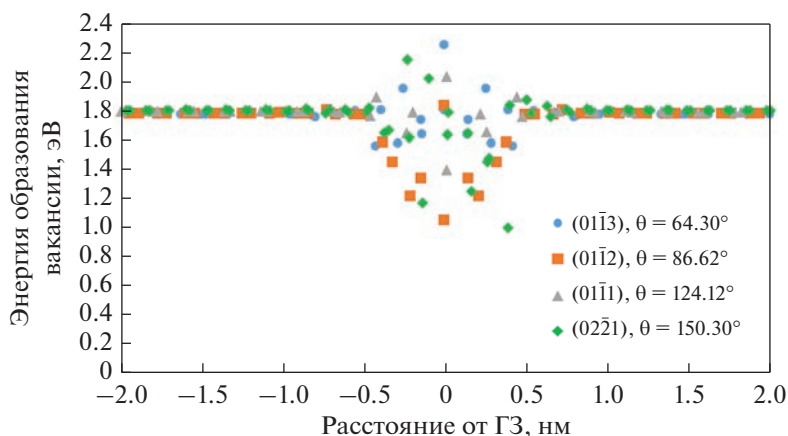


Рис. 4. Энергии образования вакансий в исследуемых ГЗ.

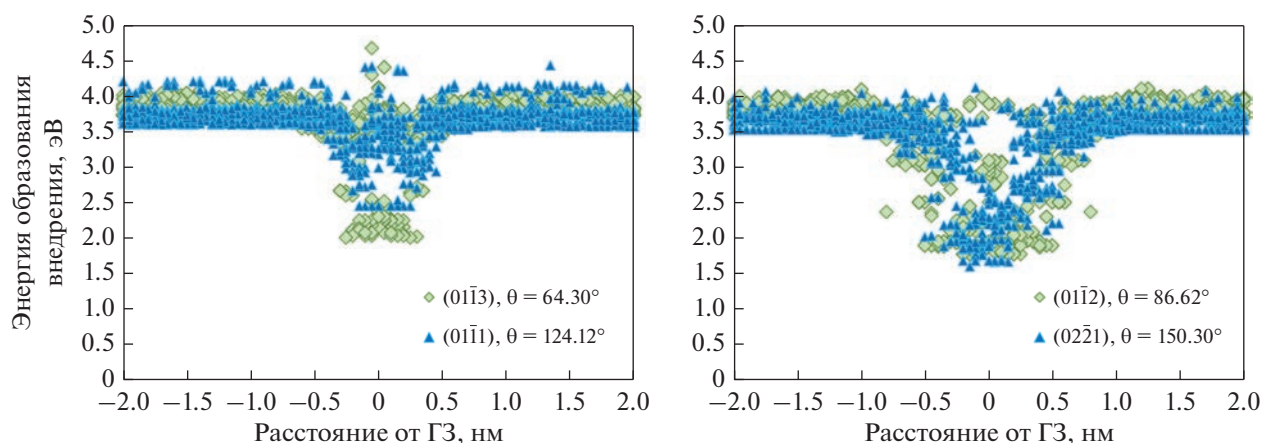


Рис. 5. Энергии образования собственных атомов внедрения в исследуемых границах зерен.

образования собственных атомов внедрения и вакансий (табл. 2) показывает, что энергия образования вакансий в границах значительно ниже, чем у собственных атомов внедрения.

Процедура расчета энергии образования внедренных в ГЗ атомов кобальта аналогична расчету энергии образования собственных внедренных атомов; атомы кобальта создавали в аналогичных положениях, и энергия образования была рассчитана с использованием уравнения (3). На рис. 6 представлены результаты расчетов образования примесных атомов кобальта в исследуемых ГЗ α -Ti. Ширина приграничной области, в которой энергия образования атомов кобальта значительно меньше, чем в объеме, примерно такая же, как и в случае образования собственных атомов внедрения. Примечательно, что минимальная энергия образования атомов кобальта значительно ниже, чем энергия образования собственных атомов внедрения, и ниже энергии образования вакансий в ГЗ (табл. 2). Более того, энергия образо-

вания атомов кобальта может быть даже отрицательной.

Позиции точечных дефектов с минимальной энергией в ГЗ показаны на рис. 7. Эти позиции были использованы в дальнейшем для моделирования диффузии по соответствующему механизму.

Поскольку точечные дефекты определяют диффузию в ГЗ, концентрация точечных дефектов (уравнение (7)) является важнейшим параметром, от которого зависит коэффициент диффузии. Доминирующий механизм диффузии зависит от типа точечных дефектов, концентрация которых в ГЗ больше, то есть от концентрации точечных дефектов определенного типа.

Концентрация соответствующих точечных дефектов сильно влияет на значения коэффициента самодиффузии. В случае самодиффузии по междоузельному механизму наблюдали непрямым механизм диффузии. В случае непрямого механизма внедренные атомы смещают соседние атомы в регулярной решетке в другие позиции внедрения и

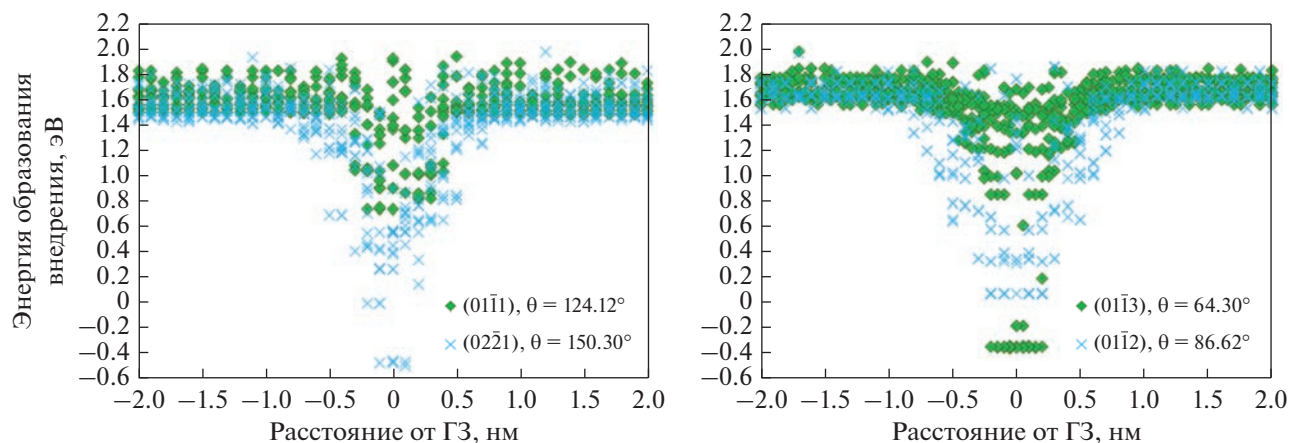


Рис. 6. Энергия образования внедренного атома кобальта в ГЗ титана.

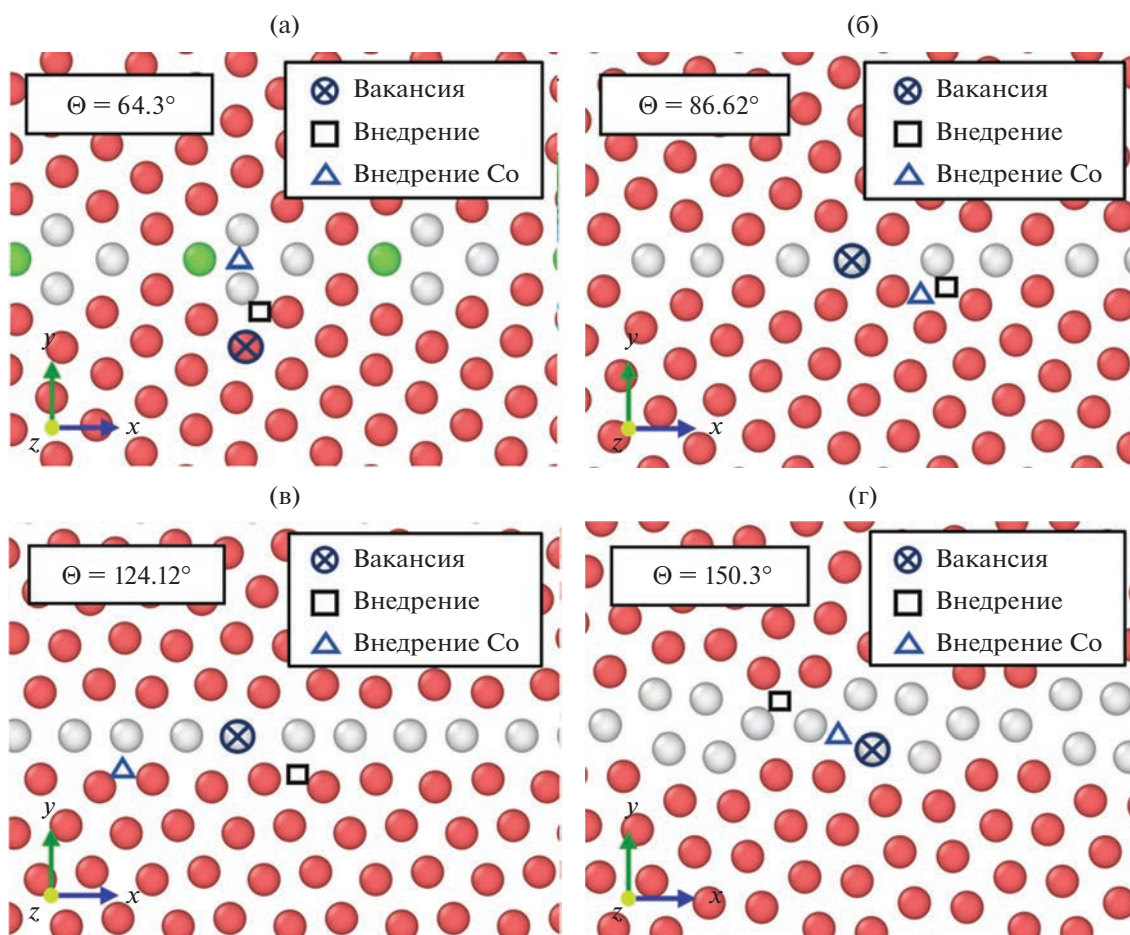


Рис. 7. Исследуемые границы зерен с локализованными и указанными положениями минимума энергии образования точечных дефектов в ГЗ: а – $(01\bar{1}3)$, $\theta = 64.3^\circ$, б – $(01\bar{1}2)$, $\theta = 86.62^\circ$, в – $(01\bar{1}1)$, $\theta = 124.12^\circ$, г – $(02\bar{2}1)$, $\theta = 150.3^\circ$. Визуализация представлена с использованием анализатора структуры CNA. Символы (Δ) и ($\square$) обозначают позиции, соответствующие минимуму энергии образования атомов кобальта и собственных атомов внедрения, а символ ($\otimes$) обозначает минимальную энергию образования вакансии.

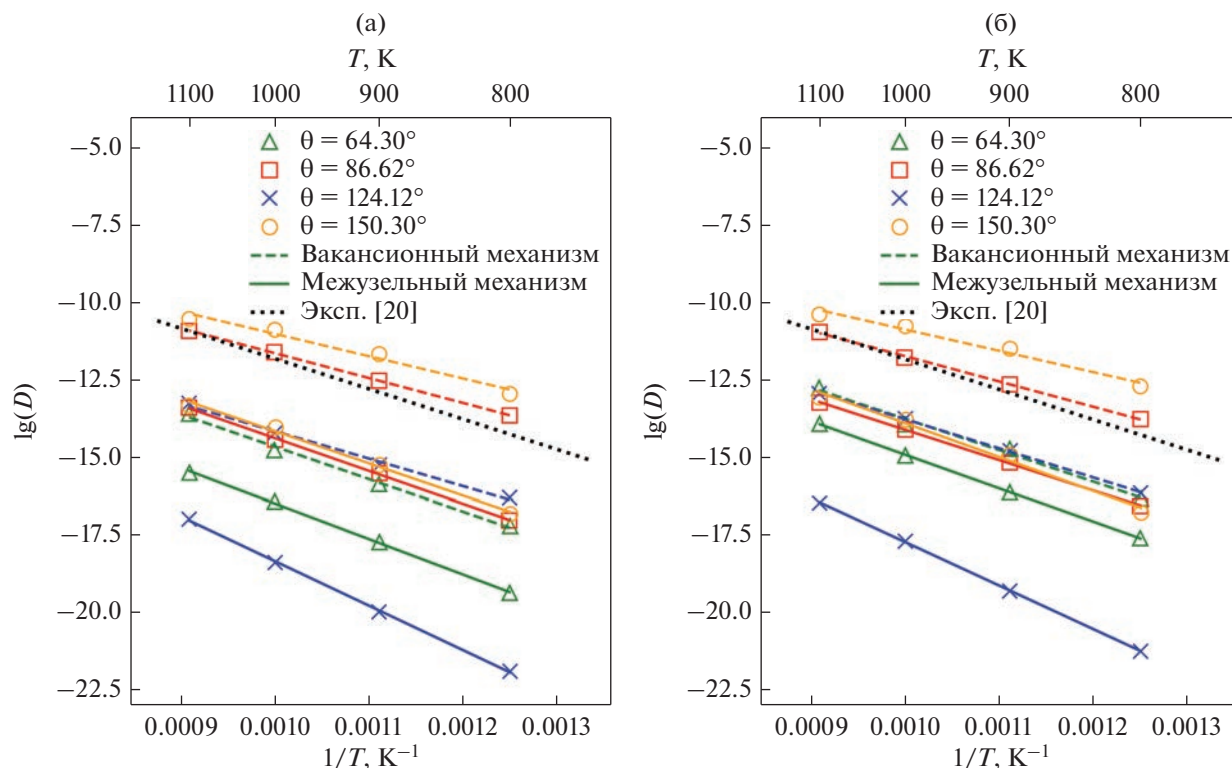


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента зернограницной самодиффузии в титане для вакансионного (штриховая линия “-----”) и межузельного (сплошная линия “—”) механизмов массопереноса для направлений параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси наклона. На рис. 8а и 8б также представлены экспериментальные данные (пунктирная линия из точек “.....”).

занимают их место. Этот механизм диффузии наблюдали в работах [35, 36] при моделировании самодиффузии в меди и железе.

Как указывали выше, все исследованные ГЗ сохраняют свою структуру до 1100 К, и в настоящей работе расчеты зернограницной самодиффузии в титане проводили в интервале температур 800–1100 К. Полученные результаты представлены на рис. 8. Для зернограницной самодиффузии в титане вакансионный механизм является доминирующим. Это следует из сравнения температурных зависимостей коэффициента самодиффузии в титане по вакансионному и межузельному механизмам.

Значения коэффициента самодиффузии для разных ГЗ могут отличаться на несколько порядков. Аналогичную ситуацию наблюдали в работе [35], где моделировали зернограницную самодиффузию в меди. Для сравнения на рис. 8 представлена экспериментальная температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии в титане [20].

Видно, что коэффициенты для двух ГЗ (01 $\bar{1}2$), $\theta = 86.62^\circ$ и (02 $\bar{2}1$), $\theta = 150.3^\circ$ по вакансионному механизму весьма близки к экспериментальным,

тогда как коэффициент диффузии в ГЗ (01 $\bar{1}3$), $\theta = 64.3^\circ$ и (01 $\bar{1}1$), $\theta = 124.12^\circ$ на несколько порядков ниже экспериментальных значений. Существенная разница между расчетными и экспериментальными значениями коэффициентов самодиффузии для некоторых специальных границ объясняется тем, что экспериментальные измерения коэффициента зернограницной самодиффузии проводились для обычных высокоугловых границ зерен общего типа.

При изучении примесной зернограницной диффузии кобальта нет необходимости делать поправку на концентрацию точечных дефектов, как в случае самодиффузии (уравнение (7)), когда концентрация точечных дефектов экспоненциально зависит от энергии их образования. Поэтому величина энергии образования атомов кобальта в позициях внедрения в ГЗ Ti не может влиять на коэффициент диффузии. В данной работе моделировали зернограницную диффузию Co, концентрация которого соответствовала разбавленному раствору.

Обнаружено, что примесные атомы кобальта, случайно расположенные в ГЗ титана, в результате диффузии стекают в определенные позиции в границах зерен, так называемые ловушки, что со-

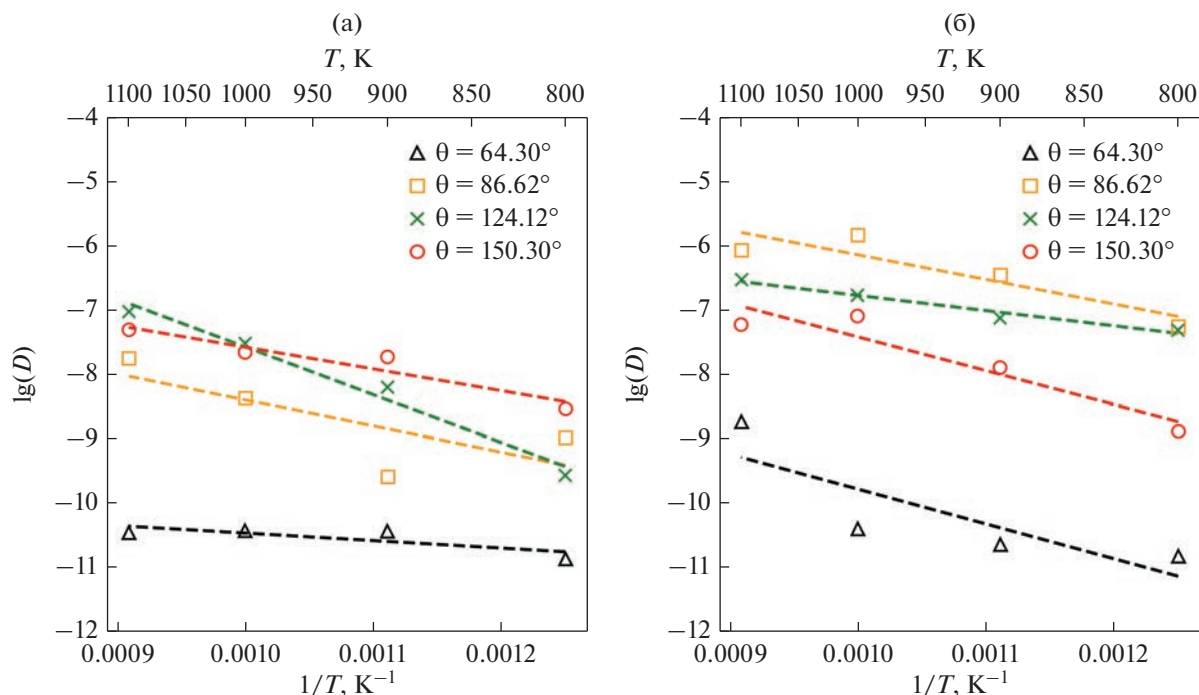


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициента зернограницной диффузии кобальта в титане для направлений параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси наклона.

ответствует зернограницной сегрегации примесей. Положения ловушек определяются из молекулярной статистики и представляют собой энергетически выгодные положения атомов кобальта (рис. 7). Таким образом, существует два процесса, потенциально влияющих на расчет коэффициента диффузии — преимущественная диффузия по ГЗ и перетекание атомов кобальта в энергетически выгодные позиции, включая перескоки между близкими энергетически выгодными позициями.

Если атомы кобальта поместить в энергетически выгодные позиции до начала моделирования диффузии, они редко покидают эти области. Чтобы исключить влияние потока кобальта в ловушки на расчет диффузии, моделирование проводили с начальными положениями атомов кобальта в ловушках.

Зернограницная диффузия кобальта в титане рассчитана в диапазоне температур от 800 до 1100 К. Полученные результаты представлены на рис. 9. Видно, что коэффициенты зернограницной диффузии кобальта в титане могут существенно различаться для разных границ, хотя и не так сильно, как для самодиффузии.

В случае зернограницной диффузии Co в α -Ti имеет место ее чередующийся характер, т.е. чередование быстрой и медленной диффузии. Следствием такого характера массопереноса является большая погрешность при определении коэффициента диффузии. Чередование быстрой и мед-

ленной диффузии объясняется периодичностью ловушек вдоль ГЗ.

Скорость диффузии различна для разных ГЗ и разных направлений. Данные, представленные на рис. 9, свидетельствуют о том, что диффузия в границах зерен по разным направлениям полностью определяется атомной структурой конкретной границы зерен, что предполагает и структуру ловушек в ГЗ.

Сравнение коэффициентов зернограницной самодиффузии и диффузии кобальта в титане показывает, что кобальт диффундирует по границам зерен титана значительно быстрее, чем происходит зернограницная самодиффузия.

На основании полученных температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии и диффузии кобальта в ГЗ определены энтальпии активации зернограницной самодиффузии и диффузии Co в ГЗ титана. Полученные результаты представлены в табл. 3. Энтальпия активации самодиффузии находится в разумном согласии с экспериментом (1.94 эВ/атом [20] для самодиффузии и 0.73 эВ/атом для зернограницной диффузии Co в α -Ti [21]). Отметим, что энергия активации самодиффузии значительно выше энергии активации диффузии атомов кобальта по границам зерен титана.

Экспериментальное исследование также показало, что коэффициент самодиффузии значительно ниже, а энтальпия активации выше, чем в

Таблица 3. Энергии активации самодиффузия и диффузия кобальта по ГЗ титана, перпендикулярно ($\perp$) и параллельно ($\parallel$) оси наклона в плоскости ГЗ наклона

Границы зерен	Q , эВ/атом					
	зернограничная самодиффузия				зернограничная диффузия Со	
	вакансии		внедрения			
	$\perp$ оси наклона	$\parallel$ оси наклона	$\perp$ оси наклона	$\parallel$ оси наклона	$\perp$ оси наклона	$\parallel$ оси наклона
$(01\bar{1}3) = 64.3$	2.01	2.07	2.15	2.27	1.08	0.23
$(01\bar{1}2) = 86.62$	1.62	1.59	1.95	2.09	0.76	0.81
$(01\bar{1}1) = 124.12$	1.86	1.75	2.79	2.85	0.47	1.47
$(02\bar{2}1) = 150.3$	1.37	1.43	2.17	2.06	1.04	0.67

случае диффузии кобальта по границам зерен титана [19]. По-видимому, этот эффект объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, различием в механизмах зернограничной диффузии: диффузия кобальта протекает по межузельному механизму, а самодиффузия — по вакансионному [19]. Во-вторых, разница в энергиях образования вакансий и внедренных атомов кобальта в α -Ti: энергия образования внедренных атомов кобальта значительно меньше энергии образования вакансий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специальные ГЗ наклона с осью $[2\bar{1}\bar{1}0]$ в ГПУ титане были изучены с помощью атомистического моделирования с использованием межатомного потенциала на основе метода второго ближайшего соседа модифицированного встроенного атома (2NN MEAM) для двойной системы Co–Ti. Для исследования были выбраны четыре границы, соответствующие локальным минимумам энергии ГЗ.

Методом молекулярной статики рассчитаны структуры и энергии исследуемых ГЗ и энергии образования в них точечных дефектов (вакансий, собственных атомов внедрения, внедрений атомов кобальта).

Продемонстрированы зависимости энергий образования точечных дефектов от расстояния до плоскости ГЗ. Показано, что ширина приграничной области, в которой энергия образования точечных дефектов существенно меньше, чем в объеме, составляет около 1 нм для вакансий и 1.0–2.0 нм для собственных атомов внедрения.

Методом молекулярной динамики оценена термическая устойчивость исследуемых ГЗ, а также проведено моделирование зернограничной диффузии в температурном диапазоне стабильности структуры ГЗ.

Для определения доминирующего механизма самодиффузии в ГЗ был проведен сравнительный анализ параметров диффузии между системой, содержащей вакансии, и системой, содержащей собственные атомы внедрения. Для моделирования диффузии использован прямой метод МД. Проведено сравнение коэффициента диффузии и энергии активации.

Показано, что коэффициенты диффузии для разных специальных границ могут различаться на несколько порядков. Коэффициенты диффузии атомов кобальта по границам зерен α -Ti на несколько порядков выше коэффициентов зернограничной самодиффузии, что объясняется двумя причинами. Во-первых, самодиффузия протекает по вакансионному механизму, тогда как диффузия кобальта по границам зерен титана идет по межузельному механизму. Во-вторых, энергия образования вакансий в границах зерен намного выше, чем внедренных атомов кобальта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00063, <https://rscf.ru/project/21-13-00063/>, ИФМ УрО РАН).

При проведении работ был использован суперкомпьютер “Уран” ИММ УрО РАН.

Авторы выражают признательность Ю.Н. Горностыреву за консультации и помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutton A.P., Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, New York: Oxford University Press, 1995. 819 p.
2. Korneva M.A., Starikov S.V., Zhilyaev A.P., Akhatov I.S., Zhilyaev P.A. Atomistic Modeling of Grain Boundary Migration in Nickel // Adv. Eng. Mater. 2020. V. 22. P. 2000115. <https://doi.org/10.1002/adem.202000115>
3. He H., Ma S., Wang S. Survey of Grain Boundary Energies in Tungsten and Beta-Titanium at High Tem-

- perature // *Materials*. 2022. V. 15. P. 156.
<https://doi.org/10.3390/ma15010156>
4. He H., Ma S., Wang S. Molecular dynamics investigation on tilt grain boundary energies of beta-titanium and tungsten at high temperature // *Mater. Res. Express*. 2021. V. 8. P. 116509.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac3606>
 5. Tschopp M.A., McDowell D.L. Structures and energies of $\Sigma 3$ asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. № 22. P. 3147–3173.
<https://doi.org/10.1080/14786430701255895>
 6. Frolov T., Olmsted D.L., Asta M., Mishin Y. Structural phase transformations in metallic grain boundaries // *NATURE COMMUNICATIONS*. 2013. V. 4. P. 1899.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2919>
 7. Zhang L., Lu C., Tieu. K. A review on atomistic simulation of grain boundary behaviors in face-centered cubic metals // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 118. P. 180–191.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.03.021>
 8. Liu Z.-H., Feng Y.-X., Shang J.-X. Characterizing twist grain boundaries in BCC Nb by molecular simulation: Structure and shear deformation // *Applied Surface Science*. 2016. V. 370 P. 19–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.097>
 9. Frolov T., Setyawan W., Kurtz R.J., Marian J., Oganov A.R., Rudd R.E., Zhu Q. Grain boundary phases in bcc metals // *Nanoscale*. 2018. V. 10(17). P. 8253–8268.
<https://doi.org/10.1039/C8NR00271A>
 10. Wang J., Beyerlein I.J. Atomic Structures of $[01\bar{1}0]$ Symmetric Tilt Grain Boundaries in Hexagonal Close-Packed (hcp) Crystals // *Metall. Mater. Trans. A*. 2012. V. 43. P. 3556–3569.
<https://doi.org/10.1007/s11661-012-1177-6>
 11. Liu P., Xie J., Wang A., Ma D., Mao Z. Molecular dynamics simulation on the deformation mechanism of monocrystalline and nano-twinned TiN under nanoindentation // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 252. P. 123263.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123263>
 12. Barrett C., Martinez J., Nitol M. Faceting and Twin–Twin Interactions in $\{1121\}$ and $\{1122\}$ Twins in titanium // *Metals*. 2022. V. 12. P. 895.
<https://doi.org/10.3390/met12060895>
 13. Wang J., Beyerlein I.J. Atomic structures of symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 20. P. 024002.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/20/2/024002>
 14. Bhatia M.A., Solanki K.N. Energetics of vacancy segregation to symmetric tilt grain boundaries in hexagonal closed pack materials // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 244309.
<https://doi.org/10.1063/1.4858401>
 15. Wang J., Yadav S.K., Hirth J.P., Tomé C.N., Beyerlein I.J. Pure-Shuffle Nucleation of Deformation Twins in Hexagonal-Close-Packed Metals // *Materials Research Letters*. 2013. V. 1. № 3. P. 126–132.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2013.792019>
 16. Ma Shang-Yi, Wang Shao-Qing. The formation and anisotropic/isotropic diffusion behaviors of vacancy in typical twin boundaries of α -Ti: An ab initio study // *Comp. Mater. Sci.* 2019. V. 159. P. 257–264.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.030>
 17. Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. Атомистическое моделирование специальных границ наклоне в α -Ti: структура, энергия, точечные дефекты, зернограничная самодиффузия // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 6. С. 614–620.
 18. Urazaliev M.G., Stupak M.E., Popov V.V. Energetically favorable configurations of symmetric tilt grain boundaries in HCP titanium // *AIP Conference Proceedings*. 2022. V. 2466. P. 030047.
 19. Herzig C., Willecke R., Vieregge K. Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium // *Phil. Mag. A*. 1991. V. 63. № 5. P. 949–958.
<https://doi.org/10.1080/01418619108213927>
 20. Herzig C., Wilger T., Przeorski T., Hisker F., Divinski S. Titanium tracer diffusion in grain boundaries of α -Ti, $\alpha 2$ -Ti₃Al, and γ -TiAl and in $\alpha 2/\gamma$ interphase boundaries // *Intermetallics*. 2001. V. 9. P. 431–442.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00022-X)
 21. Fiebig J., Divinski S., Rösner H., Estrin Y., Wilde G. Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained α -Ti deformed by equal channel angular pressing // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. P. 083514.
<https://doi.org/10.1063/1.3650230>
 22. Fernández J.R., Monti A.M., Pasianott R.C., Vitek V. An atomistic study of formation and migration of vacancies in $\{1121\}$ twin boundaries in Ti and Zr // *Phil. Mag. A*. 2000. V. 80. № 6. P. 1349–1364.
<https://doi.org/10.1080/01418610008212123>
 23. Oh S.-H., Seol D., Lee B.-J. Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the Co-M (M = Ti, V) binary systems // *Calphad*. 2020. V. 70. P. 101791.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101791>
 24. NIST Interatomic Potentials Repository: <https://www.ctcms.nist.gov/potentials>.
 25. Kittel C., McEuen P. Introduction to Solid State Physics. V. 8. Wiley. New York, 1996.
 26. Fisher E.S., Renken C.J. Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp $\rightarrow$ bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf // *Phys. Rev.* 1964. V. 135. I.2A. P. 482.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A482>
 27. Hashimoto E., Smirnov E.A., Kino T. Temperature dependence of the Doppler-broadened lineshape of positron annihilation in α -Ti // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. V. 14. P. L215.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/10/004>
 28. Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals. Estimation from liquid surface tension measurements // *Surf. Sci.* 1977. V. 62. I. 1. P. 267–276.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90442-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3)
 29. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp. Phys.* 1995. V. 117. № 1. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
 30. Hirel P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files // *Comput. Phys. Comm.* 2015. V. 197. P. 212–219.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.07.012>

31. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
32. *Suzudo T., Yamaguchi M., Hasegawa A.* Stability and mobility of rhenium and osmium in tungsten: first principles study // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 22. P. 075006.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/22/7/075006>
33. *Nosé S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 511.
<https://doi.org/10.1063/1.447334>
34. *Faken D., Jónsson H.* Systematic Analysis of Local Atomic Structure Combined with 3D Computer Graphics // *Comput. Mater. Sci.* 1994. V. 2. P. 279–286.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(94\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(94)90109-0)
35. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries // *Interface Sci.* 2003. V. 11. P. 131–148.
<https://doi.org/10.1023/A:1021599310093>
36. *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.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.027>
37. *Popov V.V.* Mossbauer spectroscopy of interfaces in metals // *Phys. Met. Metal.* 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X12130029>
38. *Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z.* Handbook of Physical Values. Energoatomizdat, Moscow, 1991.
39. *Ступак М.Е., Уразалиев М.Г., Попов В.В.* Структура и энергия симметричных границ наклона $\langle 110 \rangle$ в поликристаллическом W // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 8. С. 877–883.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080112>
40. *Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В.* Структура и энергия симметричных границ наклона с осью $\langle 110 \rangle$ в Ni и энергии образования вакансий в границах зерен // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 7. С. 713–720.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X21070139>
41. *Hallil A., Metsu A., Bouhattate J., Feaugas X.* Correlation between vacancy formation and $\Sigma 3$ grain boundary structures in nickel from atomistic simulations // *Phil. Mag.* 2016. V. 96. № 20. P. 2088–2114.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1189616>

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295:539.374

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti–18Zr–15Nb В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. М. А. Деркач^а, *, В. А. Шереметьев^а, А. В. Коротицкий^а, С. Д. Прокошкин^а

^аНИТУ МИСИС, Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: m144367@edu.misis.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 24.07.2023 г.

Биомедицинский сплав Ti–18Zr–15Nb (ат. %) с памятью формы подвергли осадке с истинной деформацией $\epsilon = 0.7$ по трем разным режимам: в диапазоне температур от 20 до 600°C при скорости деформации $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$; при температурах 250 и 300°C со скоростями деформации $\dot{\xi} = 0.1, 1 \text{ и } 10 \text{ с}^{-1}$; деформации при температуре 300°C и скорости $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$ после отжига при температуре 300°C разной продолжительности ($\tau = 10, 60, 300, 600 \text{ и } 1200 \text{ с}$). Установлено, что с повышением температуры условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ непрерывно снижается, при этом в интервале температур деформаций 250–300°C наблюдается увеличение максимального напряжения $\sigma_{\max}$. В диапазоне температур от 200 до 400°C на кривых течения наблюдаются колебания, амплитуда которых увеличивается с повышением температуры. Изменение $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_{\max}$, а также наличие колебаний на диаграммах деформации связаны с протеканием динамического деформационного старения, сопровождающегося выделением частиц избыточной ω -фазы при температурах 200–400°C. Повышение скорости деформации при температурах 250–300°C оказывает сильное влияние на деформационное поведение сплава из-за значительного дополнительного деформационного разогрева. Так, увеличение скорости деформации до $\dot{\xi} = 10 \text{ с}^{-1}$ приводит к скачкообразному снижению напряжения, начиная с $\epsilon \approx 0.3$, после чего кривая пластического течения приобретает волнообразную форму с низкой частотой колебаний напряжения. Основной фазой после всех режимов термомеханических испытаний является ОЦК β -фаза. После отжига при 300°C с выдержкой более 300 с наблюдаются слабые линии ω -фазы, а после деформации состаренного сплава значительно уширенные линии ω -фазы наблюдаются только после длительной выдержки (1200 с).

Ключевые слова: сплав Ti–Zr–Nb с памятью формы, низкотемпературная деформация, термомеханическое поведение, динамическое деформационное старение

DOI: 10.31857/S0015323023601216, **EDN:** EDFOTX

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия ведется разработка и исследование безникелевых метастабильных титановых сплавов с памятью формы (СПФ) на основе Ti–Nb и Ti–Zr [1–3]. Благодаря наличию в составе только биосовместимых компонентов и высокой биомеханической совместимости, обеспеченной низким модулем Юнга ($E = 40\text{--}60 \text{ ГПа}$) и сверхупругим поведением, эти сплавы являются перспективными для изготовления нагружаемых костных имплантатов [1–4]. В частности, СПФ Ti–18Zr–15Nb (в ат. %) обладает повышенным ресурсом обратимой деформации (около 6%) в сочетании с сверхупругим поведением при температуре человеческого тела [5].

Традиционные технологии изготовления полуфабрикатов из СПФ Ti–Zr–Nb включают различные виды термомеханической обработки (ТМО) с применением ротационнойковки, радиально-сдвиговой и продольной прокатки [6–8]. В недавних работах [9, 10] продемонстрирована эффективность применения высокотемпературной ТМО для изготовления длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–18Zr–15Nb с высоким уровнем функциональных свойств: низкий модуль Юнга (35–40 ГПа), высокая сверхупругая обратимая деформация (3.1–3.5%), относительно высокий предел прочности (580–635 МПа). При этом весьма актуально дополнительное повышение прочностных характеристик сплава с сохранением высокого комплекса функ-

циональных свойств. Повышение прочностных свойств β -Ti-сплавов может быть достигнуто за счет использования следующих механизмов упрочнения: деформационное упрочнение, упрочнение измельчением зерна, дисперсионное упрочнение.

Старение после закалки на твердый раствор β -титановых сплавов приводит к упрочнению за счет выделения дисперсных ω - и/или α -фазы в процессе последеформационного отжига [11–13]. Модуль Юнга этих фаз выше, чем у β -матричной фазы [14, 15], поэтому в результате выделения достаточного количества α - или ω -фаз повышается модуль Юнга сплава [16]. В нескольких работах было обнаружено, что мелкодисперсная и равномерно распределенная изотермическая ω -фаза, сформированная в результате контролируемого старения, приводит к значительному улучшению комплекса свойств некоторых β -Ti-сплавов [17–20]. Сплав Ti–40Zr–8Nb–2Sn (ат. %), подвергнутый старению при 300°C в течение 1 ч, содержит наноразмерные частицы ω -фазы (до 5 нм) и демонстрирует сверхупругость с большой обратимой деформацией 7.1%, хорошую пластичность ($\delta = 11.6\%$) и высокий предел текучести (578 МПа), что указывает на достижение в состаренном сплаве хорошего баланса функциональных и механических свойств [20].

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) за счет высокой степени деформации способствует формированию нано- или субмикроструктурной структуры, что приводит к повышению механических свойств сплава [21–23]. Известно, что в сплавах титана после ИПД при высоком квазигидростатическом давлении от 2 до 12 ГПа может происходить бездиффузионное мартенситоподобное превращение $\beta \leftrightarrow \omega$ [24–26]. Более того, в работе [27] показано, что при кручении под высоким давлением (КВД), в сплаве Ti–Nb–Ta–Zr–O с размером зерна менее 100 нм, наблюдается обратное превращение $\omega \rightarrow \beta$. В следующей работе этим авторам удалось повысить прочность и биологическую совместимость сплава, подвергнутого КВД, при сохранении низкого модуля Юнга (43 ГПа) за счет формирования нанокристаллической структуры β -фазы [28]. В СПФ Ti–Zr–Nb, используя метод накопительного КВД, удалось получить структуру со средним размером зерна около 20 нм после 10 оборотов [22]. В этом же сплаве, подвергнутому ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП) при 250°C, формируется нанокристаллическая структура β -фазы с некоторым количеством α'' - и ω -фаз, и повышается предел прочности на растяжение с 632 МПа в исходном состоянии до 990 МПа [21].

Динамическое деформационное старение (ДДС), происходящее во время пластической деформации, возникает в условиях высокой подвижности атомов внедрения. При этом одновременно идет процесс адсорбции атмосфер атомов внедрения на движущихся дислокациях, блокировка их движения и, как следствие, повторное зарождение новых дислокаций способных к движению [29]. Этот процесс в определенных температурно-скоростных диапазонах может сопровождаться прерывистой текучестью, которая проявляется на деформационных кривых в виде повторяющихся неоднородностей – зубцов различного типа. Такое влияние диффузионных процессов на поведение деформируемого материала называется эффектом Портевена–Ле Шателье [30]. Однако это не единственный механизм образования “зубчатого” течения. В работе [31] сплав Ti–15Mo в опытах на одноосное растяжение при температурах 575–775 К проявляет прерывистую текучесть, которая объясняется чередующимся возникновением и разрушением (полосами сдвига) частиц ω -фазы в окружении устойчивой β -фазы.

Применение низкотемпературной ИПД для формирования наноструктурного состояния в СПФ Ti–Zr–Nb, используемом в медицинских целях, требует более глубокого знания особенностей формирования структуры при развитии процессов ДДС. Протекание процессов ДДС в Ti–Zr–Nb СПФ с большей вероятностью можно ожидать при деформации в интервале температур от 200 до 600°C, когда происходит наиболее интенсивное выделение вторичных фаз [32]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей термомеханического поведения и изменения фазового состояния сплава Ti–18Zr–15Nb при деформации в интервале температур от 100 до 600°C.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали сплав Ti–18Zr–15Nb (в ат. %), полученный методом четырехкратного вакуумного дугового переплава, что обеспечило однородное распределение компонентов по всему объему слитка и низкое содержание примесей. Слиток подвергли многостадийной мультисековой ковке при температурах 900–1000°C до диаметра 92 мм. Объектами исследования были цилиндрические образцы высотой 8 мм и диаметром 5 мм, вырезанные из торцевой части слитка.

Осадку образцов проводили с использованием комплекса физического моделирования Gleeble System 3800. Смазку на основе графита и нитрида бора применяли для уменьшения сил трения и

устранения растягивающих напряжений на поверхности деформируемого образца. Нагрев образца осуществляли прямым пропусканием тока. Для контроля температуры образца применяли контактную термопару. После деформации образцы охлаждали потоком аргона. Для изучения влияния температуры деформации изотермическое сжатие проводили в широком диапазоне температур деформации от 20 до 600°C с истинной (логарифмической) деформацией $e = 0.7$ при скорости деформации $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$. Для исследования влияния скорости деформации осадку при температурах 250 и 300°C проводили со скоростями деформации $\dot{\xi} = 0.1, 1$ и 10 с^{-1} . Для исследования влияния предварительной термообработки на деформационное поведение провели отжиги при температуре 300°C разной продолжительности ($\tau = 10, 60, 300, 600$ и 1200 с) с последующей деформацией при температуре 300°C и скорости $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$.

По полученным диаграммам напряжение – деформация определяли условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$), максимальное напряжение ($\sigma_{\max}$) и степень деформации ($e_{\max}$), соответствующей достижению $\sigma_{\max}$. Рентгеноструктурный анализ поверхности образцов проводили на дифрактометре “DRON-3 X-ray” при комнатной температуре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов 2θ от 20° до 75° с шагом 0.1° и экспозицией 3 с, использовали графитовый монохроматор. Твердость образцов по Виккерсу определяли с помощью твердомера Metkon Metallography. Среднее значение твердости (HV) рассчитывали по результатам не менее 10 измерений в каждой зоне деформации при нагрузке 1 кг и времени выдержки под нагрузкой 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Влияние температуры деформации. Общий вид диаграмм напряжение–деформация (σ – e) и их увеличенные фрагменты, полученные при осадке в диапазоне температур 20–600°C со скоростью 0.1 с^{-1} , представлены на рис. 1а, 1б. Зависимости $\sigma_{0.2}$, $\sigma_{\max}$ и степени деформации $e_{\max}$, соответствующей достижению $\sigma_{\max}$, от температуры деформации приведены на рис. 1в. Максимальное сопротивление деформации, характеризующееся значениями $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_{\max}$, достигается при температурах 20 и 100°C. При этом пластичность сплава при комнатной температуре в два раза ниже. Повышение температуры до 200°C приводит к резкому снижению сопротивления деформации, а при дальнейшем повышении температуры до 300°C, из-за предполагаемого выделения частиц избыточной ω фазы, значения $\sigma_{\max}$ увеличивают-

ся. Дальнейшее повышение температуры до 600°C сопровождается монотонным снижением $\sigma_{\max}$ (рис. 1в). Условный предел текучести с повышением температуры деформации выше 200°C уменьшается монотонно, что объясняется минимальным вкладом эффекта ДДС в упрочнение материала за короткое время $\leq 12 \text{ с}$ воздействия нагрева до заданной температуры. Значения деформации $e_{\max}$, соответствующие достижению $\sigma_{\max}$, при температурах деформации от 100 до 400°C равны максимальной в рамках испытания истинной деформации $e = 0.7$. При дальнейшем повышении температуры испытания максимальное сопротивление деформации достигается при меньших значениях деформации (при 500°C $e_{\max} = 0.6$, при 600°C $e_{\max} = 0.35$). При этом возникает стадия установившегося течения, свидетельствующая об установлении динамического равновесия процессов динамического упрочнения и разупрочнения, вероятно, динамической полигонизации [33].

Увеличенные фрагменты кривых деформации (рис. 1б) иллюстрируют систематические колебания напряжений в диапазоне температур от 200 до 400°C. При температурах выше и ниже указанного диапазона такие колебания не возникают. С повышением температуры деформации от 200 до 400°C амплитуда колебаний увеличивается. Наблюдаемые колебания, повторяющиеся с высокой частотой, возможно, формируются в результате взаимодействия примесей или вакансий с дислокациями вследствие диффузии атомов растворенного вещества, что приводит к повторению циклов закрепления подвижных дислокаций и освобождения их из окружающих атмосфер атомов примеси [30, 34, 35].

Также можно предположить, что наблюдаемые колебания объясняются эффектом Ле-Шателье [30], который характерен для процесса динамического деформационного старения. Эффект Ле-Шателье наблюдается при температурах активного выделения ω -фазы. Banerjee и др. предложили следующий механизм “зубчатого течения”: падение нагрузки объясняется резким течением, связанным с образованием полос деформации, внутри которых разрушаются частицы ω -фазы, а последующий рост нагрузки происходит в результате закрепления дислокаций динамически сформированными частицами ω -фазы [31]. Несмотря на то, что эффект Ле-Шателье наблюдается при температуре активного выделения ω -фазы, для объяснения природы возникновения прерывистой текучести необходимо провести дополнительные исследования.

Рентгеновские дифрактограммы сплава в исходном состоянии и после осадки при температу-

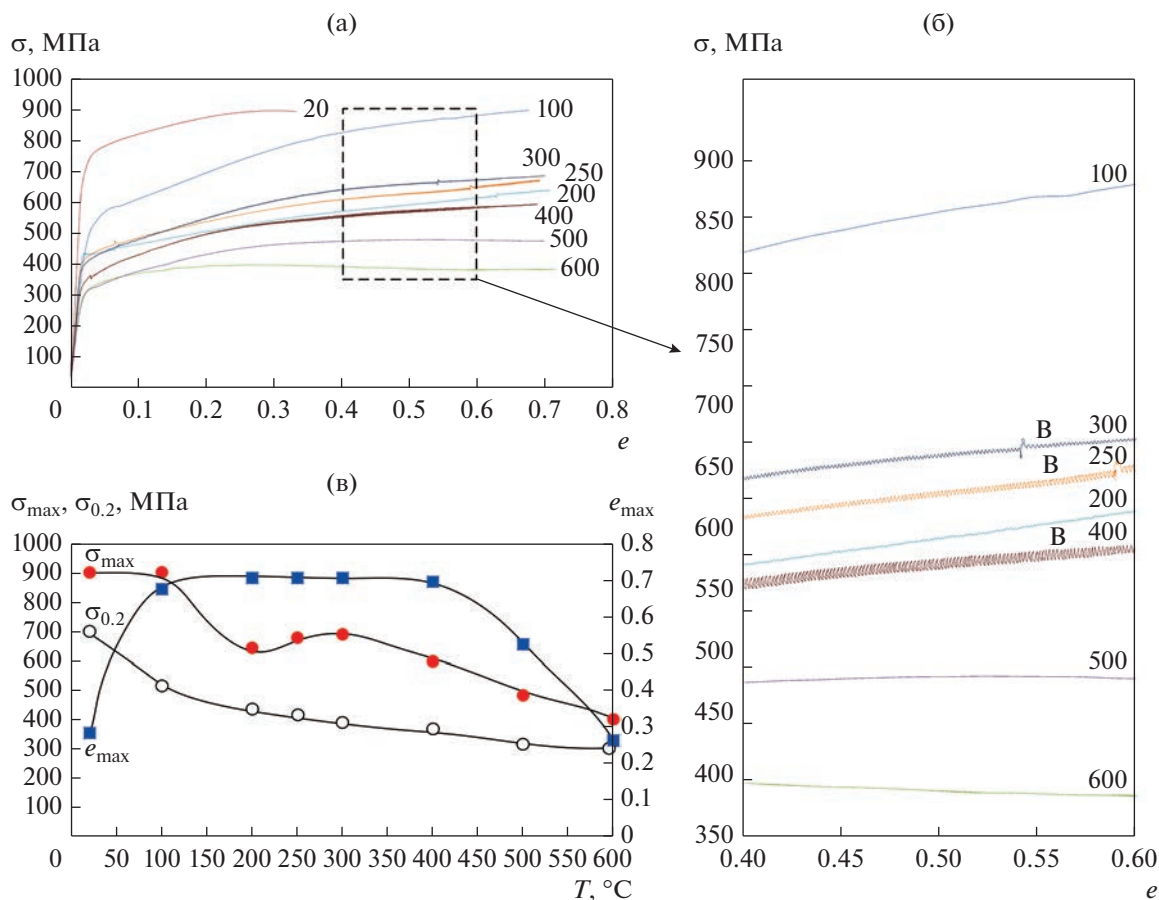


Рис. 1. а – Кривые течения сплава Ti–18Zr–15Nb в диапазонах температур 20–600 °C при скорости деформации $\dot{\xi} = 0.1 \text{ с}^{-1}$; б – увеличенные фрагменты кривых течения; в – параметры кривых течения в зависимости от температуры деформации: условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, максимальное напряжение деформации $\sigma_{\max}$, деформация $e_{\max}$, соответствующая достижению $\sigma_{\max}$.

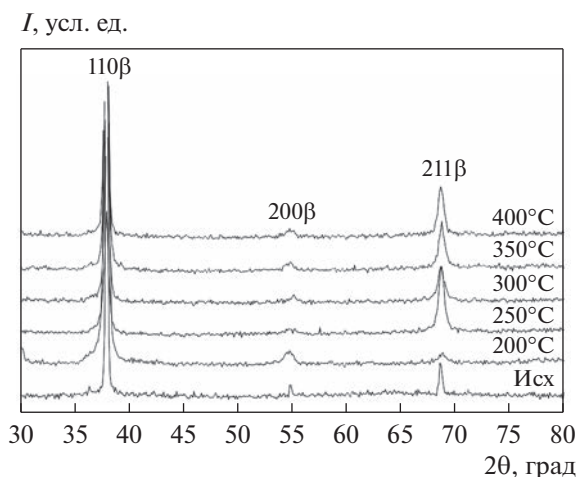


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti–Zr–Nb после деформации со скоростью 0.1 с^{-1} в интервале температур 200–400 °C.

рах 200–400 °C представлены на рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав при данных режимах обработки находится в однофазном β-состоянии. Линии вторичных фаз на приведенных рентгенограммах не заметны. Деформация способствует значительному уширению рентгеновской линии 110β, что свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки (табл. 1). В результате термомеханического воздействия периода решетки β-фазы в пределах погрешности измерения не изменяется.

Твердость сплава возрастает с 220 HV перед деформацией до ≈250 HV после осадки при 20 °C и медленно снижается после деформации при температурах от 20 до 300 °C (рис. 3). Повышение температуры осадки до 350 °C снижает твердость на 10%, вследствие ускорения процессов динамического разупрочнения – до уровня твердости сплава в исходном состоянии. После осадки при

500–600°C твердость сплава оказывается даже немного ниже уровня исходного состояния.

Влияние скорости деформации. Деформационные кривые и зависимость температуры образца от истинной деформации при температурах 250 и 300°C и скоростях 0.1, 1 и 10 с⁻¹ представлены на рис. 4а, 4б. В обоих случаях при скорости 0.1 с⁻¹ температура процесса остается неизменной. При скорости деформации $\xi = 1$ с⁻¹, несмотря на повышение температуры образцов в связи с деформационным разогревом, поведение кривых течения схоже с поведением при $\xi = 0.1$ с⁻¹. С увеличением скорости деформации до $\xi = 10$ с⁻¹ за счет деформационного разогрева температура образца повышается настолько, что происходит явное, скачкообразное снижение напряжения начиная с $\epsilon \approx 0.3$, в случае нагружения как при 250°C, так и при 300°C. Следует отметить, что при 250°C и этой скорости деформации $\sigma_{\max}$ достигается при $\epsilon_{\max} \geq 0.3$, а после снижения напряжения сразу начинается стадия установившегося течения. При 300°C $\sigma_{\max} = 570$ МПа достигается при $\epsilon_{\max} \leq 0.3$, а затем наблюдается резкое снижение напряжения с последующим монотонным ростом (рис. 4а, 4б). Характер колебаний напряжений на кривых течения (рис. 4в, 4г) классифицирован в соответствии с принятым в [34, 36, 37] обозначением. При низкой скорости деформации 0.1 с⁻¹ наблюдаются высокочастотные колебания относительно среднего уровня значений нагрузки — зубья текучести типа В. Они возникают при многократном торможении и освобождении подвижных дислокаций из-за высокой подвижности атомов растворенного вещества [37]. При скорости деформации 10 с⁻¹ после достижения максимального напряжения пластическое течение имеет волнообразную форму с низкой частотой повторений — зубья текучести типа D, появление которых обусловлено повышением скорости и температуры деформации. При сопоставлении особенностей пластического течения типа В при скорости 0.1 с⁻¹ и типа D при 10 с⁻¹ следует иметь в виду, что указанная типизация проведена на основе зависимости напряжения и частоты его осцилляций от степени деформации. При этом не учитывается в явном виде фактор времени, определяющий развитие диффузионных процессов динамического разупрочнения.

Изменение параметров кривых течения в зависимости от скорости деформации представлено на рис. 4д, 4е. С увеличением скорости деформации при температуре деформации 300°C $\sigma_{\max}$ постепенно снижается. При температуре деформации 250°C максимальное сопротивление деформации незначительно возрастает при повы-

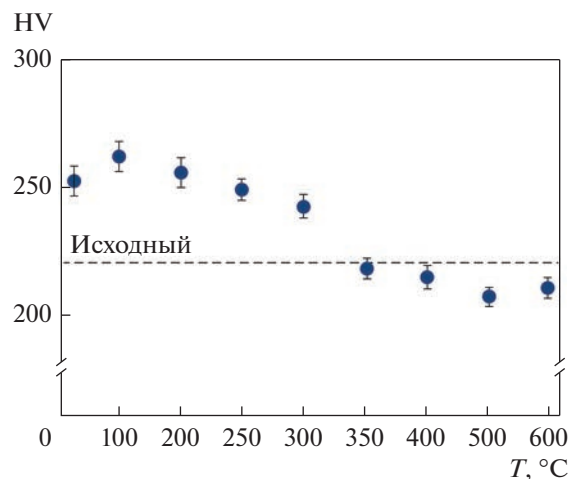


Рис. 3. Влияния температуры деформации со скоростью $\xi = 0.1$ с⁻¹ на твердость сплава Ti–18Zr–15Nb.

шению скорости до $\xi = 1$ с⁻¹, затем уменьшается с повышением скорости до $\xi = 10$ с⁻¹. С увеличением скорости деформации условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ возрастает как при 250°C, так и при 300°C. При скорости деформации $\xi = 10$ с⁻¹ вне зависимости от температуры осадки $\epsilon_{\max}$ снижается до 0.3. Исходя из характера кривых течения, очевидно, что сплав Ti–18Zr–15Nb проявляет высокую чувствительность к скорости деформации при температурах 250–300°C. Поскольку поведение кривых течения при $\xi = 10$ с⁻¹ нестабильно, обработка давлением сплава методами, для которых характерна высокая скорость деформации (ковка, штамповка), не рекомендуется при температурах 250–300°C.

Измерения твердости после осадки при 250–300°C, показали, что скорость деформации не способствует изменению прочностных характе-

Таблица 1. Период решетки и ширина рентгеновских линий β -фазы сплава Ti–Zr–Nb после деформации со скоростью 0.1 с⁻¹ в интервале температур 200–400°C

Температура, °C	a , Å	$B_{110\beta}$, 2 Θ , град
400	3.343 ± 0.002	0.39 ± 0.02
350	3.343 ± 0.002	0.39 ± 0.02
300	3.343 ± 0.002	0.41 ± 0.02
250	3.340 ± 0.002	0.52 ± 0.03
200	3.340 ± 0.006	0.45 ± 0.03
900 (исходный)	3.348 ± 0.003	0.21 ± 0.02

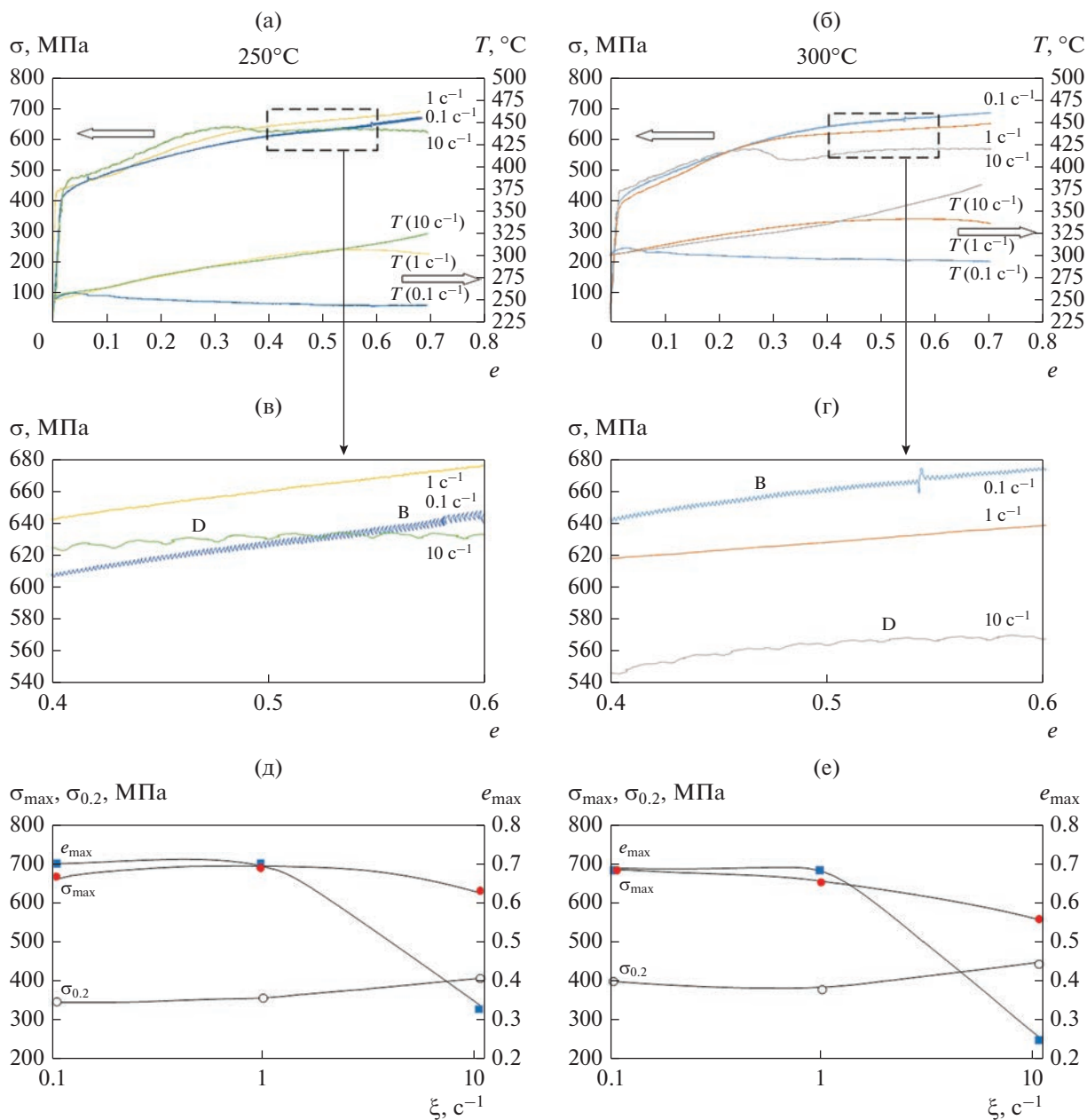


Рис. 4. Кривые течения сплава Ti–18Zr–15Nb при скоростях 0.1, 1 и 10 c^{-1} при температурах: а – 250; б – 300°C; в, г – увеличенные фрагменты кривых течения. Параметры кривых течения (e_{max} , σ_{max} , $\sigma_{0.2}$) в зависимости от скорости деформации при температурах деформации: д – 250; е – 300°C.

ристик сплава: твердость незначительно изменяется в диапазоне 240–250 HV.

Влияние предварительного старения. На рис. 5 представлены кривые деформации при 300°C со скоростью $\xi = 0.1 \text{ c}^{-1}$ после предварительной термообработки (старение при 300°C в течение 10–1200 с) и зависимость параметров кривых течения (e_{max} , σ_{max} , $\sigma_{0.2}$) от времени старения. Максимальные напряжения σ_{max} достигнуты при максимальной деформации $e = 0.7$ после всех режимов ста-

рения (рис. 5а). Увеличение времени старения способствует постепенному упрочнению сплава и соответствующему росту σ_{max} и $\sigma_{0.2}$. Наибольшее упрочнение достигается после наиболее длительного старения в течение 1200 с (рис. 5б).

На рис. 6 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные с поверхности образцов после старения при 300°C с выдержкой 10–1200 с до деформации и после деформации составленных по этим режимам образцов со скоростью

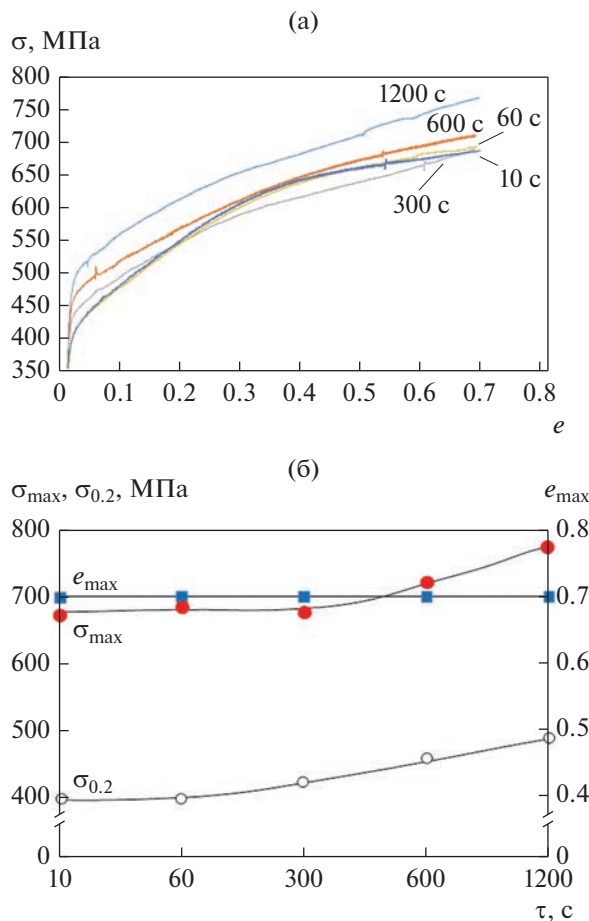


Рис. 5. а – Кривые течения сплава Ti–18Zr–15Nb после старения при 300°C с выдержкой 10–1200 с при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ с}^{-1}$; б – зависимость $\sigma_{\max}$, $e_{\max}$ и $\sigma_{0.2}$ от времени старения при 300°C.

0.1 с^{-1} при температуре 300°C до $e = 0.7$. Величина периода решетки β -фазы, сохраняется в пределах 3.340–3.348 Å (табл. 2).

С повышением времени старения ширина рентгеновских линий β -фазы непрерывно увеличивается (рис. 7), что следует связать с увеличением искажения ее кристаллической решетки вследствие выделения когерентных частиц ω -фазы. Деформация при 300°C после старения приводит к значительному уширению линии $\{110\}$ β -фазы в случае кратковременного старения. Затем ширина рентгеновской линии стабилизируется и мало изменяется в зависимости от предшествующей термической обработки (рис. 7). Следует отметить, что ширина линии $\{110\}$ β -фазы после длительного старения соответствует ее ширине после такого старения и последующей деформации.

Также рентгеноструктурный анализ показал, что после отжига с выдержкой более 300 с наблюдаются очень слабые линии ω -фазы (рис. 6а), а для деформированных после старения сплавов

слабая и значительно уширенная линия $\{111\}_{\omega}$ наблюдается только в случае 1200 с предварительного старения (рис. 6б). Из сравнения ширины про-

Таблица 2. Период решетки и ширина рентгеновской линии $\{110\}$ β -фазы сплава Ti–Zr–Nb после старения при температуре 300°C с выдержкой 10–1200 с и после последующей деформации при 300°C

Вид обработки	τ , с	a , Å	$B_{110\beta}$, 2Θ , град
Старение при 300°C	10	3.343 ± 0.002	0.28 ± 0.02
	60	3.347 ± 0.003	0.32 ± 0.02
	300	3.345 ± 0.002	0.34 ± 0.02
	600	3.341 ± 0.002	0.41 ± 0.03
	1200	3.348 ± 0.003	0.47 ± 0.03
Старение при 300°C + деформация при 300°C	10	3.343 ± 0.002	0.41 ± 0.03
	60	3.345 ± 0.002	0.45 ± 0.03
	300	3.340 ± 0.005	0.51 ± 0.03
	600	3.340 ± 0.003	0.47 ± 0.03
	1200	3.343 ± 0.002	0.47 ± 0.03

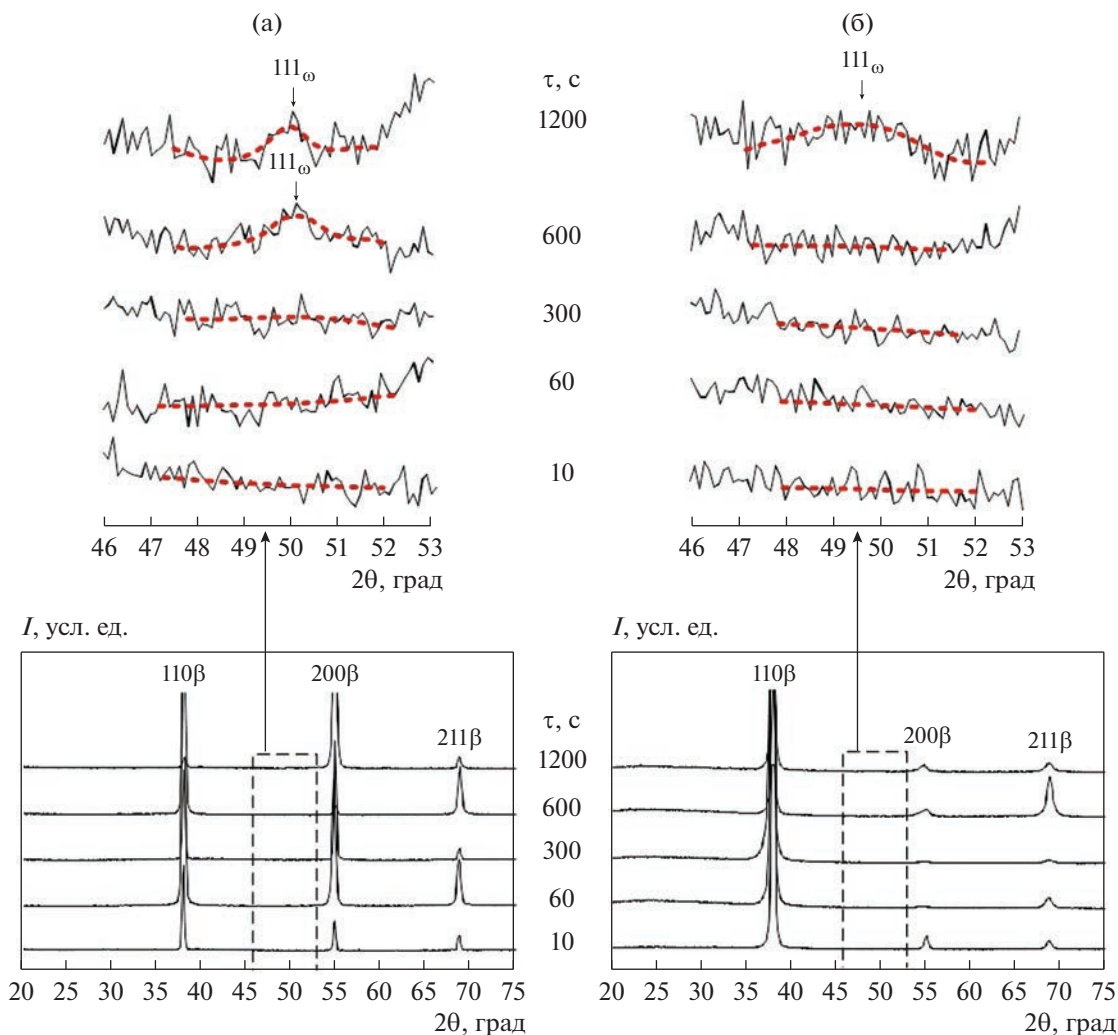


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti–Zr–Nb и их выделенные фрагменты после: а – отжига при температуре 300°C разной продолжительности; б – отжига при 300°C и деформации при температуре 300°C.

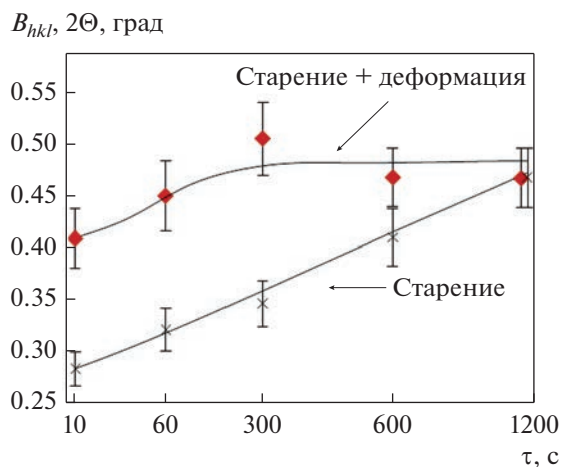


Рис. 7. Зависимости ширины рентгеновской линии 110_{β} от времени старения при 300°C сплава непосредственно после старения и подвергнутого деформации при 300°C после старения.

филей $\{111\}_{\omega}$ можно сделать вывод о значительно меньшем размере частиц ω -фазы в деформированном после старения сплаве (в том числе, возможно, за счет диспергирования существовавших до деформации частиц) и большем искажении ее решетки по сравнению с характеристиками, полученными после статического старения. Количественная оценка ω -фазы по полученным рентгеновским дифрактограммам не представляется возможной.

Твердость сплава закономерно увеличивается с увеличением времени старения как в деформированном, так и в недеформированном состоянии (рис. 8). В сплаве после деформации уровень твердости систематически выше. Значительное увеличение твердости недеформированного сплава наблюдается после старения в течение 600 с. С увеличением времени старения она приближается к уровню твердости сплава, деформированно-

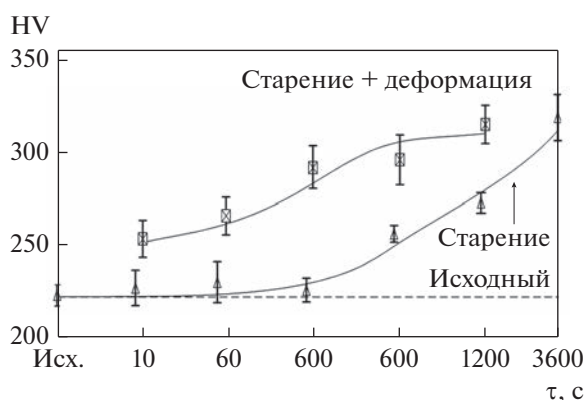


Рис. 8. Изменение твердости в зависимости от времени старения деформированного и недеформированного сплава.

го после старения в течение 1200 с, и достигает его в случае старения в течение 3600 с. Отмеченные закономерности изменения твердости хорошо согласуются с изменениями ширины рентгеновской линии β -фазы (см. рис. 7)

ВЫВОДЫ

По результатам исследования деформационно-термического поведения сплава Ti–18Zr–15Nb ат. % с памятью формы при низких температурах 20–600°C и скоростях деформации 0,1, 1 и 10 с^{–1} можно сделать следующие выводы:

1. Максимальное сопротивление деформации со скоростью 0,1 с^{–1} достигается при температурах 20 и 100°C. С дальнейшим повышением температуры деформации условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ непрерывно снижается. При этом в интервале температур деформаций 250–300°C наблюдается увеличение максимального напряжения σ_{max} со слабым пиком при 300°C, связанное с протеканием динамического деформационного старения, сопровождающегося выделением частиц избыточной ω -фазы. Максимальное сопротивление деформации σ_{max} при температурах до 400°C достигается при наибольшей использованной в эксперименте деформации $\epsilon = 0,7$, а при более высоких температурах (500 и 600°C) – при меньших значениях деформации; при этом возникает стадия установившегося течения.

2. В диапазоне температур от 200 до 400°C при деформации со скоростью 0,1 с^{–1} на кривых течения наблюдаются колебания, возникающие вследствие многократного торможения и освобождения подвижных дислокаций из-за высокой подвижности атомов растворенного вещества. Амплитуда колебаний увеличивается с повышением температуры испытания до 400°C.

3. Повышение скорости деформации при температурах 250–300°C оказывает сильное влияние на деформационное поведение сплава из-за значительного повышения температуры в процессе деформации и соответствующего уменьшения концентрации дефектов кристаллической решетки. С увеличением скорости деформации до $\dot{\epsilon} = 10$ с^{–1} наблюдается явное скачкообразное снижение напряжения, начиная с $\epsilon \approx 0,3$, после чего кривая пластического течения приобретает волнообразную форму с низкой частотой колебаний напряжения.

4. Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой после всех режимов термомеханических испытаний является ОЦК- β -фаза. При отжиге 300°C и выдержке более 300 с наблюдаются слабые линии ω -фазы, а при деформации после старения выделяется мелкодисперсная ω -фаза и, по-видимому, диспергируется исходная. Этим можно объяснить наблюдение слабой и значительно уширенной рентгеновской линии $\{111\}_{\omega}$ только после длительной выдержки (1200 с).

5. Увеличение времени выдержки при 300°C приводит к постепенному упрочнению сплава за счет выделения и роста дисперсной ω -фазы и, как следствие, повышению его твердости до уровня твердости сплава, деформированного при этой температуре.

Полученные зависимости термомеханического поведения сплавов на основе Ti–Zr–Nb могут быть использованы для численного моделирования процессов обработки металлов давлением в программе Qform и для последующей разработки технологий ТМО, в частности, включающих интенсивную пластическую деформацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47063). Авторы выражают благодарность Ахмад-кулову Отабеку Бахтиержону угли за помощь в проведении экспериментальной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and Characterization of Ni-Free Ti-Base Shape Memory and Superelastic Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438. P. 18–24.
2. Biesiekierski A., Wang J., Abdel-Hady Gepreel M., Wen C. A New Look at Biomedical Ti-Based Shape Memory Alloys // Acta Biomater. 2012. V. 8. P. 1661–1669.
3. Prokoshkin S., Brailovski V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Sheremetyev V., Konopatsky A., Inaekyan K. Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti–Nb-Based SMA for Medical Application // Shape Mem. Superelasticity. 2016. V. 2. P. 130–144.
4. Sheremetyev V., Petrzhik M., Zhukova Y., Kazakbiev A., Arkhipova A., Moisenovich M., Prokoshkin S., Brailovski V.

- Structural, Physical, Chemical, and Biological Surface Characterization of Thermomechanically Treated Ti–Nb–Based Alloys for Bone Implants // *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 2020. V. 108. P. 647–662.
5. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.H., Miyazaki S. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys // *Shape Mem. Superelasticity*. 2015. V. 1. P. 107–116.
 6. Kudryashova A., Sheremetyev V., Lukashevich K., Cheverikin V., Inaekyan K., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of a Combined Thermomechanical Treatment on the Microstructure, Texture and Superelastic Properties of Ti–18Zr–14Nb Alloy for Orthopedic Implants // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 843. P. 156066.
 7. Lukashevich K.E., Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Derkach M.A., Andreev V.A., Galkin S.P., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Effect of Forging Temperature on the Structure, Mechanical and Functional Properties of Superelastic Ti–Zr–Nb Bar Stock for Biomedical Applications // *Lett. Mater.* 2022. V. 12. P. 54–58.
 8. Sheremetyev V., Dubinskiy S., Kudryashova A., Prokoshkin S., Brailovski V. In Situ XRD Study of Stress- and Cooling-Induced Martensitic Transformations in Ultrafine- and Nano-Grained Superelastic Ti–18Zr–14Nb Alloy // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 902. P. 163704.
 9. Lukashevich K., Sheremetyev V., Komissarov A., Cheverikin V., Andreev V., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti–18Zr–15Nb (at %) Bar Stock for Spinal Implants // *J. Funct. Biomater.* 2022. V. 13. P. 259.
 10. Sheremetyev V., Lukashevich K., Kreitchberg A., Kudryashova A., Tsaturyants M., Galkin S., Andreev V., Prokoshkin S., Brailovski V. Optimization of a Thermomechanical Treatment of Superelastic Ti–Zr–Nb Alloys for the Production of Bar Stock for Orthopedic Implants // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 928. P. 167143.
 11. Hickman B.S. The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review // *J. Mater. Sci.* 1969. V. 4. P. 554–563.
 12. Ng H.P., Douguet E., Bettles C.J., Muddle B.C. Age-Hardening Behaviour of Two Metastable Beta-Titanium Alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7017–7026.
 13. Ballor J., Li T., Prima F., Boehlert C.J., Devaraj A. A Review of the Metastable Omega Phase in Beta Titanium Alloys: The Phase Transformation Mechanisms and Its Effect on Mechanical Properties // *Int. Mater. Rev.* 2022. V. 68. P. 1–20.
 14. Lee C.M., Ju C.P., Lin J.H.C. Structure – Property Relationship of Cast Ti–Nb Alloys // *J. Oral Rehabil.* 2002. V. 29. P. 314–322.
 15. Hon Y.-H., Wang J.-Y., Pan Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium–Niobium Alloys // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 2384–2390.
 16. Niinomi M. Improvement in Mechanical Performance of Low-Modulus β -Ti–Nb–Ta–Zr System Alloys by Microstructural Control via Thermomechanical Processing // *Int. J. Mod. Phys. B*. 2008. V. 22. P. 2787–2795.
 17. Niinomi M. Fatigue Performance and Cyto-Toxicity of Low Rigidity Titanium Alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 2673–2683.
 18. Málek J., Hnilica F., Veselý J., Smola B., Bartáková S., Vaněk J. The Influence of Chemical Composition and Thermo-Mechanical Treatment on Ti–Nb–Ta–Zr Alloys // *Mater. Des.* 2012. V. 35. P. 731–740.
 19. Al-Zain Y., Kim H.Y., Koyano T., Hosoda H., Miyazaki S. A Comparative Study on the Effects of the ω and α Phases on the Temperature Dependence of Shape Memory Behavior of a Ti–27Nb Alloy // *Scr. Mater.* 2015. V. 103. P. 37–40.
 20. Li S., Choi M.-Seon, Nam T.-Hyun. Role of Fine Nano-Scaled Isothermal Omega Phase on the Mechanical and Superelastic Properties of a High Zr-Containing Ti–Zr–Nb–Sn Shape Memory Alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V. 782. P. 139278.
 21. Lin Z., Wang L., Xue X., Lu W., Qin J., Zhang D. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of a Ti–35Nb–3Zr–2Ta Biomedical Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP) // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33. P. 4551–4561.
 22. Gunderov D., Prokoshkin S., Churakova A., Sheremetyev V., Ramazanov I. Effect of HPT and Accumulative HPT on Structure Formation and Microhardness of the Novel Ti18Zr15Nb Alloy // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. P. 128819.
 23. Sheremetyev V., Churakova A., Derkach M., Gunderov D., Raab G., Prokoshkin S. Effect of ECAP and Annealing on Structure and Mechanical Properties of Metastable Beta Ti–18Zr–15Nb (at. %) Alloy // *Mater. Lett.* 2021. V. 305. P. 130760.
 24. Singh A.K., Mohan M., Divakar C. Pressure-Induced Alpha-Omega Transformation in Titanium: Features of the Kinetics Data // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 5721–5726.
 25. Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M., Häussermann D. Pressure-Induced $\alpha \rightarrow \omega$ Transition in Titanium Metal: A Systematic Study of the Effects of Uniaxial Stress // *Phys. B. Condens. Matter*. 2005. V. 355. P. 116–125.
 26. Ivanisenko Y., Kilmametov A., Rösner H., Valiev R.Z. Evidence of $\alpha \rightarrow \omega$ Phase Transition in Titanium after High Pressure Torsion. *Int. J. Mater. Res.* 2008. V. 99. P. 36–41.
 27. Wang Y.B., Zhao Y.H., Lian Q., Liao X.Z., Valiev R.Z., Ringer S.P., Zhu Y.T., Lavernia E.J. Grain Size and Reversible Beta-to-Omega Phase Transformation in a Ti Alloy // *Scr. Mater.* 2010. V. 63. P. 613–616.
 28. Xie K.Y., Wang Y., Zhao Y., Chang L., Wang G., Chen Z., Cao Y., Liao X., Lavernia E.J., Valiev R.Z., Sarrafpour B., Zoellner H., Ringer S.P. Nanocrystalline β -Ti Alloy with High Hardness, Low Young's Modulus and Excellent In Vitro Biocompatibility for Biomedical Applications // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33. P. 3530–3536.

29. *Cottrell A.H.* Theory of Dislocations // *Prog. Met. Phys.* 1949. V. 1. P. 77–126.
30. *Caillard D.* Dynamic Strain Ageing in Iron Alloys: The Shielding Effect of Carbon // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 273–284.
31. *Banerjee S., Naik U.M.* Plastic Instability in an Omega Forming Ti–15% Mo Alloy // *Acta Mater.* 1996. V. 44. P. 3667–3677.
32. *Gunderov D., Kim K., Gunderova S., Churakova A., Lebedev Y., Nafikov R., Derkach M., Lukashevich K., Sheremetyev V., Prokoshkin S.* Effect of High-Pressure Torsion and Annealing on the Structure, Phase Composition, and Microhardness of the Ti–18Zr–15Nb (at %) Alloy // *Mater.* 2023. V. 16. P. 1754.
33. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and Related Annealing Phenomena // Elsevier. 2012. 520 p.
34. *Rodriguez P.* Serrated Plastic Flow // *Bull. Mater. Sci.* 1984. V. 6. P. 653–663.
35. *Avalos M., Alvarez-Armas I., Armas A.F.* Dynamic Strain Aging Effects on Low-Cycle Fatigue of AISI 430F // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. V. 513–514. P. 1–7.
36. *Tjong S.C., Zhu S.M.* Tensile Deformation Behavior and Work Hardening Mechanism of Fe–28Mn–9Al–0.4C and Fe–28Mn–9Al–1C Alloys // *Mater. Trans. JIM.* 1997. V. 38. P. 112–118.
37. *Choudhary B.K., Samuel E.I., Sainath G., Christopher J., Mathew M.D.* Influence of Temperature and Strain Rate on Tensile Deformation and Fracture Behavior of P92 Ferritic Steel // *Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 2013. V. 44. P. 4979–4992.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ Ni НА ВКЛАДЫ ДЕЙСТВУЮЩИХ МЕХАНИЗМОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА Al–Zn–Mg–Cr

© 2023 г. О. А. Яковцева^{а, *}, М. Н. Постникова^а, А. В. Иржак^б,
О. В. Рофман^а, А. В. Михайловская^а

^аКафедра металловедения цветных металлов, НИТУ МИСИС,
Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

^бИПТМ РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: yakovtseva.aa@misis.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Исследовано влияние никеля на показатели сверхпластичности, эволюцию микроструктуры и соотношение вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации в сплавах системы Al–Zn–Mg–Cr. В сплаве Al–Zn–Mg–Cr выделяются только дисперсоиды среднего размера 140 нм, которые содержат кроме алюминия, хрома и магния небольшое количество цинка, а в Al–Zn–Mg–Cr–Ni образуется дополнительно фаза Al₃Ni. Алюминид никеля обеспечивает более однородную стабильную зеренную структуру при повышении температуры отжига и во время сверхпластической деформации при 440°C. При добавлении в сплав никеля средний размер зерна уменьшается с 7.7 до 7.3 мкм перед началом деформации и с 10 до 8.6 мкм после деформации 0.69. При этом, после деформации вблизи частиц Al₃Ni выявлена повышенная плотность дислокаций. При близких значениях коэффициента скоростной чувствительности $m \approx 0.6$ в сплаве, содержащем частицы Al₃Ni, в два раза больше вклад зернограницного скольжения, и в три раза меньше вклад внутризеренного дислокационного скольжения, что приводит к сохранению более равноосной микрозеренной структуры и росту относительных удлинений.

Ключевые слова: сверхпластичность, механизмы деформации, алюминиевые сплавы, микроструктура, дислокационная структура, зернограницное скольжение, диффузионная ползучесть

DOI: 10.31857/S0015323023601125, **EDN:** EDLUTM

ВВЕДЕНИЕ

Сверхпластическая формовка, позволяющая получить деталь сложной формы за одну технологическую операцию, имеет преимущества ввиду снижения стоимости и износа оснастки, снижения веса конструкций за счет уменьшения числа соединений [1–4]. Реализуется технология благодаря явлению сверхпластичности, возникающему из-за высокой чувствительности напряжения к скорости деформации при уменьшении размера зерна в условиях повышенных температур и сравнительно низких скоростей деформации [5]. С уменьшением размера зерна усиливается зернограницное скольжение (ЗГС), которое для большинства сплавов является доминирующим механизмом сверхпластической деформации, и аккомодация ЗГС упрощается дислокационной (ВДС) и диффузионной ползучестью (ДП) [6–10].

Сверхпластичные алюминиевые сплавы по структуре относятся к матричному типу, представляющему непрерывную матрицу алюминии-

вого твердого раствора. Размер зерна в такой структуре контролируется частицами вторых фаз [11]. Крупные частицы размером около 1 мкм обеспечивают увеличение количества зародышей рекристаллизации, мелкие сдерживают скольжение дислокаций, увеличивая их плотность, и стабилизируют границы рекристаллизованных зерен при нагреве и сверхпластическом течении [12, 13]. В целом отмечено положительное влияние крупных равноосных стабильных при деформации частиц размерами до 2 мкм на показатели сверхпластичности. Такие частицы позволяют уменьшить размер зерна, увеличить долю высокоугловых границ в динамически рекристаллизующихся сплавах, без увеличения пористости. При этом, частицы вторых фаз могут влиять на соотношение вкладов действующих механизмов при сверхпластическом течении [14–16]. При разработке новых сплавов с требуемыми характеристиками особую важность представляют исследования механизмов сверхпластической деформации в зависимости от параметров структуры.

Грамотный выбор состава, обеспечивающий определенное соотношение вкладов механизмов сверхпластической деформации, может существенно улучшить формуемость сплавов.

Сплав системы Al–Zn–Mg–Cr (AA7475) имеет мелкозернистую структуру после термомеханической обработки с использованием гетерогенизационного отжига, а рост зерна во время сверхпластической деформации ограничен дисперсоидами, содержащими хром. Сплав сверхпластичен при скоростях деформации порядка 10^{-4} с $^{-1}$ и температуре 460°C, требует противодавления для уменьшения остаточной пористости. Несмотря на динамический рост зерен и остаточную пористость, удлинения достигают 400% [17]. При деформации данного сплава ЗГС доминирует и его вклад превышает 50%, что ввиду несовершенства аккомодационных механизмов с ростом зерен является причиной значительной остаточной пористости $\approx 5\%$ [17].

Легирование сплавов данной системы дополнительно никелем или совместно никелем и железом улучшает технологичность при получении полуфабрикатов, улучшает сопротивление некоторым видам коррозии и обеспечивает более мелкое зерно, что улучшает показатели сверхпластичности [18–22].

Цель работы заключается в изучении влияния никеля и образованных им частиц Al_3Ni на соотношение вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовали сплавы Al–4.1% Zn–3.6% Mg–0.2% Cr и Al–3.8% Zn–3.6% Mg–0.2% Cr–3.6% Ni (здесь и далее по тексту использованы массовые проценты). Для получения слитков использовали алюминий марки А99, магний Мг95 и цинк Ц1С, лигатуры Al–18% Ni и Al–10% Cr. Плавку проводили в печи Nabertherm S3 в графито-шамотных тиглях при температуре 780°C. Слитки размерами $100 \times 40 \times 20$ мм 3 получали литьем в медную водоохлаждаемую изложницу и подвергали гомогенизационному отжигу в печи Nabertherm N30/65A при температуре 450°C, 8 ч и затем при $500 \pm 5^\circ\text{C}$, 2 ч. Горячую (при $420 \pm 20^\circ\text{C}$, 50%) и холодную прокатку (90%) до конечной толщины листа 1 мм проводили на прокатном стане ДУО250. Для сплава без Ni, между горячей и холодной прокаткой проводили закалку с $510 \pm 5^\circ\text{C}$ (выдержка 30 мин) и гетерогенизационный отжиг при 460°C в течение 8 ч.

Образцы с размерами рабочей части $14 \times 6 \times 1$ мм для испытаний на одноосное растяжение вырезали вдоль направления прокатки. Испытания на растяжение проводили на разрывной машине Walter Bai LFM-100 с программным управлением

Dion-Pro. С целью определения оптимальных температурно-скоростных условий проявления сверхпластичности проводили испытания со ступенчатым повышением скорости деформации с 1×10^{-4} до 2×10^{-1} с $^{-1}$. Деформация на каждом шаге – 2%. Температура испытаний 400, 420, 440, 460, 480°C. Испытания при постоянной скорости деформации проводили до разрушения и до заданной степени деформации.

Микроструктуру сплавов изучали при помощи светового Carl Zeiss и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Vega 3. Состав сплавов контролировали методом энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) не менее чем на 10 полях зрения микроскопа при малых увеличениях при помощи приставки X-Max 80 Oxford Instruments. Микрошлифы готовили механической шлифовкой на бумаге с SiC и конечной полировкой на сукне с использованием суспензии на основе SiO_2 . Для выявления зеренной структуры использовали анодное окислирование в 10% водном растворе фторбороводородной кислоты. Средний размер зерен определяли методом случайных секущих по величине средней хорды, анализируя не менее 200 зерен. Доверительный интервал рассчитан с доверительной вероятностью 0.95. Объемную долю частиц определяли при помощи программы FII по доле площади, занятой на шлифе частицами.

Дислокационную структуру и параметры дисперсоидов изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM 2100. Образцами служили диски диаметром 3 мм, которые механически утоняли до толщины 0.20–0.3 мм на SiC-бумаге, затем подвергали электролитической полировке до появления отверстия на установке Struers TenuPol-5 в растворе 70% метанола и 30% азотной кислоты при температуре –22°C и напряжении 20 В.

Для изучения механизмов сверхпластической деформации образцы предварительно подвергали растяжению на 100% (логарифмическая деформация 0.69) при температуре 440°C. Предварительная деформация позволяет проводить анализ на установившейся стадии (стадии устойчивого течения) вместо начальной стадии деформации.

Для изучения вкладов действующих механизмов деформации на установившейся стадии, образцы подвергали предварительной деформации 0.69, затем полировали и методом фокусированного ионного пучка (ФИП) на микроскопе STRATA FIB-205 (FEI) (оборудование центра коллективного пользования “Металловедение и металлургия” НИТУ МИСИС), наносили маркерные сетки размерами 40×40 мкм с шагом 2.5 и 0.5 мкм. Шаг маркерных линий выбран исходя из размера зерна. Исследовали эволюцию структуры поверхности сплавов при последующей дефор-

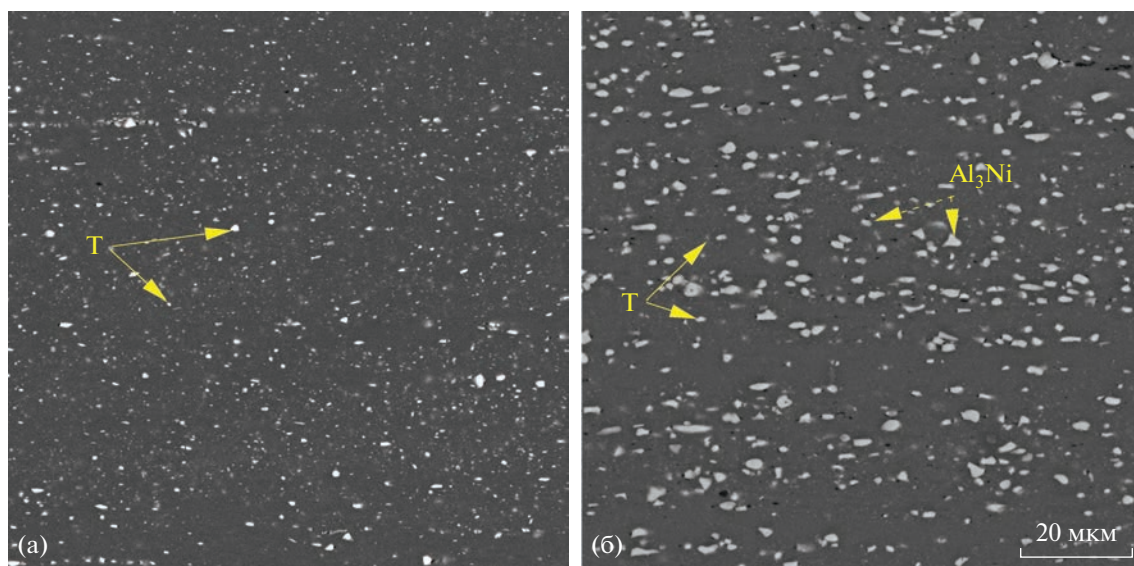


Рис. 1. Микроструктура после холодной прокатки сплавов Al–Zn–Mg–Cr (а), Al–Zn–Mg–Ni–Cr (б).

мации и количественно оценили вклады механизмов сверхпластической деформации. Методика определения вкладов механизмов сверхпластической деформации подробно описана в [23, 24].

Зернограничное скольжение рассчитано по измерению продольных смещений поперечных оси деформации маркерных линий (уравнения (1)–(2)):

$$\varepsilon_{\text{ЗГС}} = \sum \frac{\sum (U_i \tan \theta_i)}{l_i}, \quad (1)$$

$$e_{\text{ЗГС}} = \ln(1 + \varepsilon_{\text{ЗГС}}), \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{ЗГС}}$ — значения зернограничного скольжения для инженерной деформации; U_i — продольное смещение поперечных маркерных линий; θ_i — угол между границей зерен, где рассчитано смещение линии, и осью растяжения; l_i — длина маркерной линии, где оценивается смещение маркерных линий; $e_{\text{ЗГС}}$ — значение логарифмической деформации, обусловленной зернограничным скольжением.

Внутризеренное дислокационное скольжение оценено по изменению расстояния линий с шагом 0.5 мкм на каждом шаге деформации:

$$e_{\text{ВДС}} = \ln \frac{a_i}{a_0}, \quad (3)$$

где a_0 — расстояние между маркерными линиями до деформации; a_i — после деформации; $e_{\text{ВДС}}$ — логарифмическое значение ВДС.

Диффузионная ползучесть проанализирована по доле складчатых зон и их развитию в процессе деформации. Ошибку рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95. Вклады механизмов

сверхпластической деформации рассчитывали по отношению к общей деформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После прокатки (рис. 1) в структуре сплавов выявлена фаза богатая Zn и Mg (вероятно, $T(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$ [25–27]) и частицы богатые никелем (вероятно, Al_3Ni -фазы). Средний размер частиц с цинком и магнием равен 0.5 мкм, а их объемная доля — 4%. Средний размер частиц с никелем равен 1.3 ± 0.5 мкм и объемная доля всех частиц в сплаве с никелем $\approx 11\%$.

После отжига, имитирующего нагрев до температуры сверхпластической деформации, в интервале от 400 до 480°C структура сплавов рекристаллизованная (рис. 2). При увеличении температуры отжига в сплаве Al–Zn–Mg–Cr средний размер зерна увеличивается с 7.7 ± 0.5 до 14.9 ± 1.1 мкм, в сплаве Al–Zn–Mg–Ni–Cr — с 7.1 ± 0.2 до 8.3 ± 0.7 мкм.

В сплаве без никеля после отжига при температуре 460°C и выше наблюдали участки с крупным зерном, т.е. происходил аномальный рост зерен, при этом, в сплаве с никелем зеренная структура сохраняла однородность и более мелкое зерно до температуры 480°C. Как показал ЭДА образцов, закаленных с температуры 440°C, частицы вторых фаз обогащены Mg и Cr, а также в них выявлено повышенное, по сравнению с матрицей, содержание Zn. Частицы, наиболее вероятно, принадлежат фазе $\varepsilon\text{-Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$ с растворенным в ней цинком и демонстрируют характерные для ε -фазы двойники [28]. В обоих сплавах размер дисперсоидов варьировался от 30 до 250 нм (рис. 3а, 3в). В сплаве Al–Zn–Mg–Ni–Cr кроме

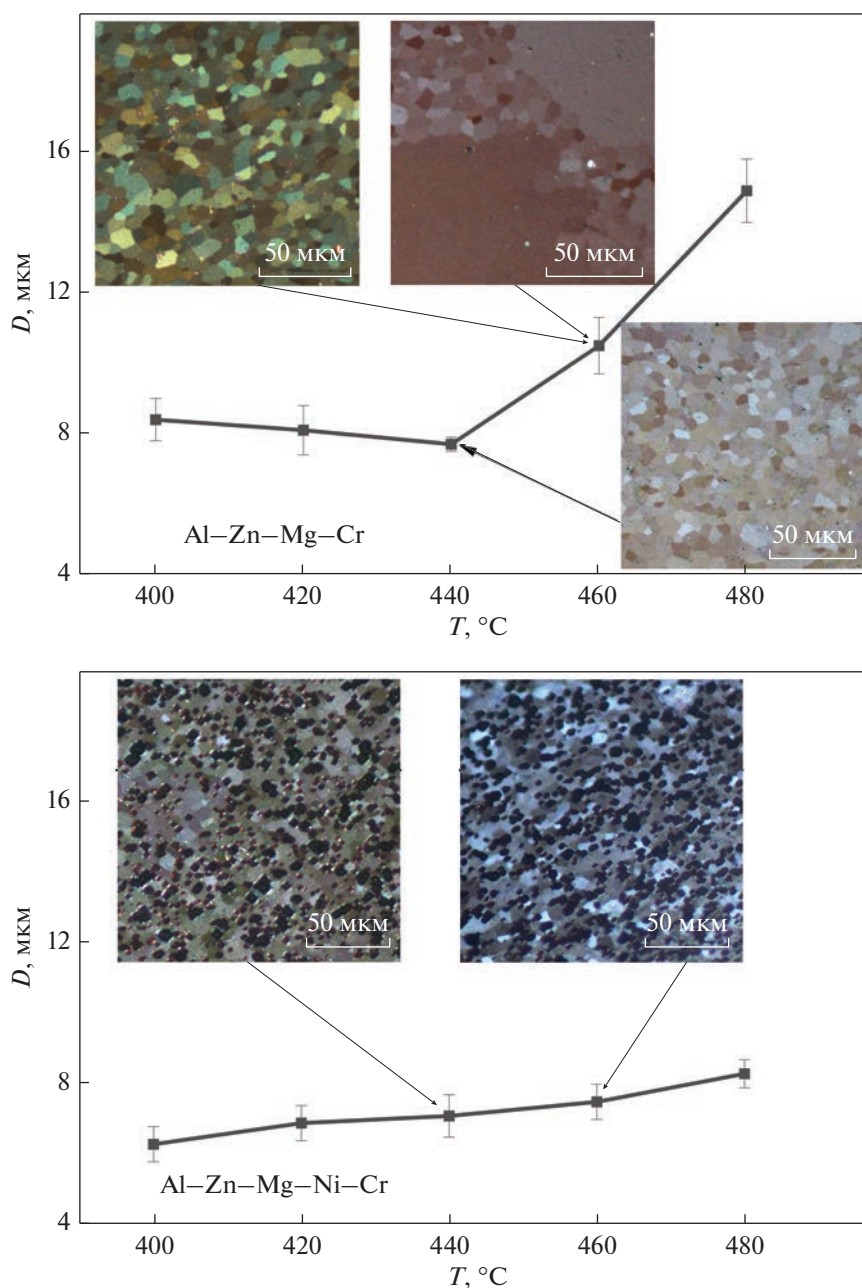


Рис. 2. Графики зависимости изменения размера зерна от температуры и микроструктура сплавов после отжига в течение 20 мин Al–Zn–Mg–Cr, Al–Zn–Mg–Ni–Cr.

дисперсоидов присутствуют крупные частицы Al_3Ni (рис. 3б, 3г).

Частицы фазы, содержащей никель, имели размеры от 400 нм до 2.7 мкм. Кроме алюминия и никеля, других элементов в данных частицах не выявлено. Единичные включения, размерами менее 100 нм, содержали только алюминий и магний, что предполагает наличие выделений фазы Al_3Mg_2 .

Сигмоидальная форма кривой напряжение–скорость деформации в логарифмическом мас-

штабе, свойственная сверхпластичному состоянию [5, 29], обнаружена в интервале температур 400–440°C (пример на рис. 4а). Максимум показателя скоростной чувствительности $m \sim 0.6$ для сплава Al–Zn–Mg–Cr наблюдали при скорости деформации $(1-2) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, при скорости выше $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ значения m ниже 0.4. В сплаве Al–Zn–Mg–Ni–Cr показатель $m \sim 0.55$ при тех же скоростях деформации, значения близки к 0.5 и при более высокой скорости деформации до $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рис. 4а). При 460°C, сплав с никелем демонстри-

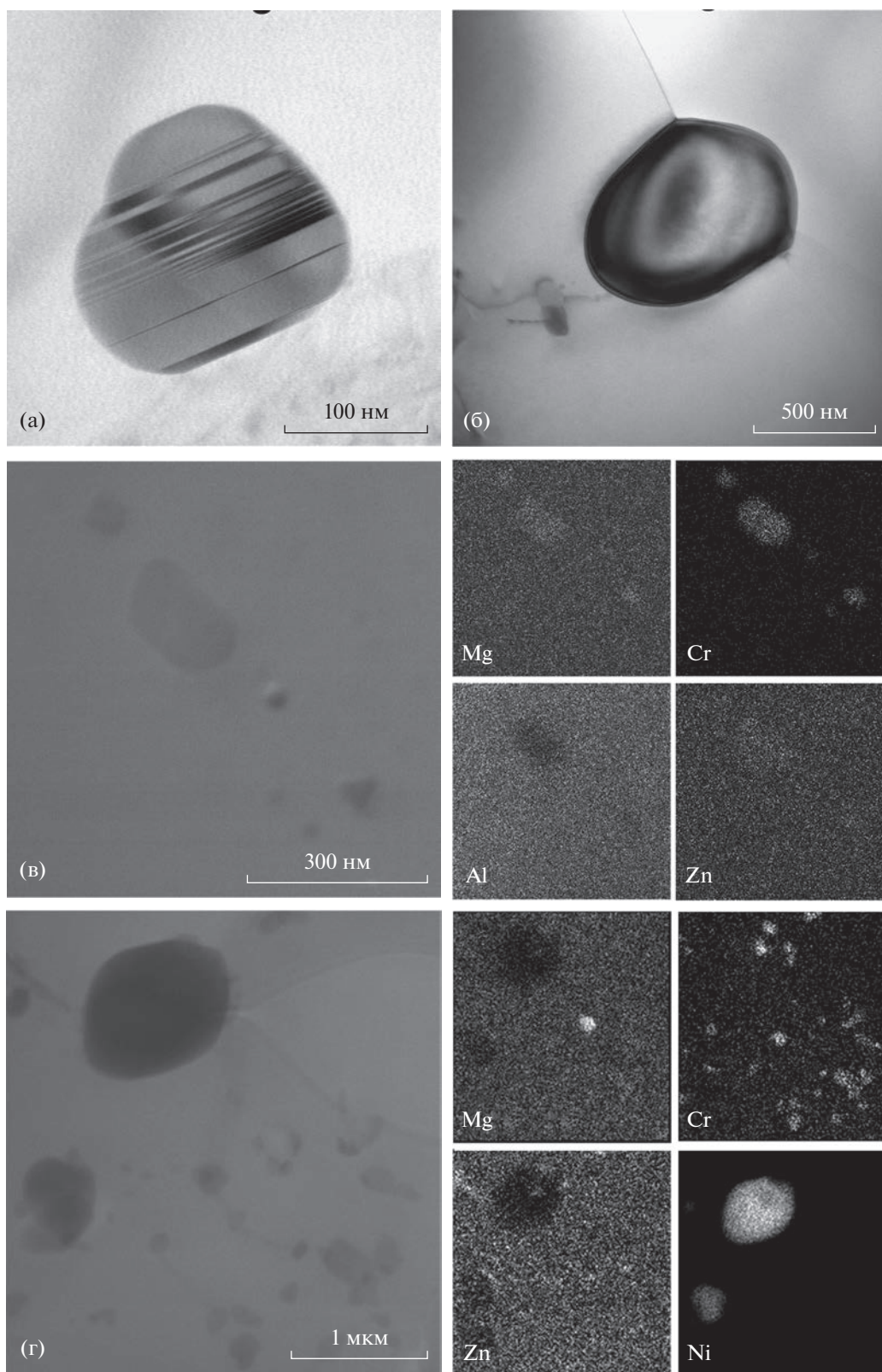


Рис. 3. Частицы вторых фаз в сплавах Al–Zn–Mg–Cr (а, в) и Al–Zn–Mg–Ni–Cr (б, г) после отжига при температуре 440°C в течение 20 мин и ЭДА-карты распределения элементов для (в) и (г).

ровал сигмоидальную кривую с максимумом $m \sim 0.6$ при $\dot{\epsilon} (1-2) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Сплав без Ni при температуре 460°C и выше не сверхпластичен, $m < 0.3$, что объясняется неоднородностью структуры и аномальным ростом зерен.

По результатам испытаний с постоянными скоростями деформации 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , $6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре 440°C (рис. 4), сплав с никелем показал большие удлинения ($380 \pm 20\%$), чем сплав без никеля ($280 \pm 30\%$), и меньшие напряжения течения, что объяснимо несколько меньшим исходным зерном в сплаве Al–Zn–Mg–Ni–Cr (7.1 ± 0.2 против $7.7 \pm 0.5 \text{ мкм}$). При этом, кривые характеризуются деформационным упрочнением, которое может быть следствием динамического роста зерен, что характерно для сверхпластической деформации и связано с ростом напряжения необходимого для ЗГС или сменой механизма деформации [30–32], или такое деформационное упрочнение связано с ростом плотности дислокаций в виду действия аккомодационного механизма дислокационного скольжения [33].

Эволюция микроструктуры сплавов изучена после разной логарифмической деформации при 440°C и скорости $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, при которой значения $m \sim 0.6$ для обоих сплавов. При $e = 0.69$ средний размер зерна близок в обоих сплавах 10 ± 1 и $8.6 \pm 0.8 \text{ мкм}$ соответственно в сплаве Al–Zn–Mg–Cr и Al–Zn–Mg–Ni–Cr (рис. 5). В сплаве без Ni, в ходе деформации до разрыва размер зерна увеличивается практически в два раза до $13.0 \pm 1.1 \text{ мкм}$. Тогда как в сплаве с добавкой никеля Al–Zn–Mg–Ni–Cr – не превышает $9.1 \pm 1.4 \text{ мкм}$, что говорит о лучшей стабильности микроструктуры (см. рис. 5). В процессе деформации в обоих сплавах развивается пористость, доля остаточной пористости после деформации 0.69 не превышает 0.5%, а максимальная доля перед разрывом составила 8% в обоих сплавах.

Проанализирована дислокационная структура сплавов на стадии установившегося течения ($e = 0.69$) и перед разрывом при 440°C и скорости деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рис. 6). Тело зерен до деформации свободно от дислокаций в Al–Zn–Mg–Ni–Cr, в сплаве с никелем присутствуют скопления дислокации вблизи крупных частиц. В процессе растяжения дислокационная активность растет, дислокации выстраиваются в стенки, скопления дислокаций выявлены вблизи крупных частиц. В сплаве Al–Zn–Mg–Ni–Cr без никеля дислокаций в теле зерен меньше, чем в сплаве с добавкой никеля.

После деформации 0.69 при температуре 440°C и скорости $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на исходно-полированной поверхности образцов появлялся характерный рельеф со следами зернограницной и внутризеренной деформации (рис. 5в, 5е). Внут-

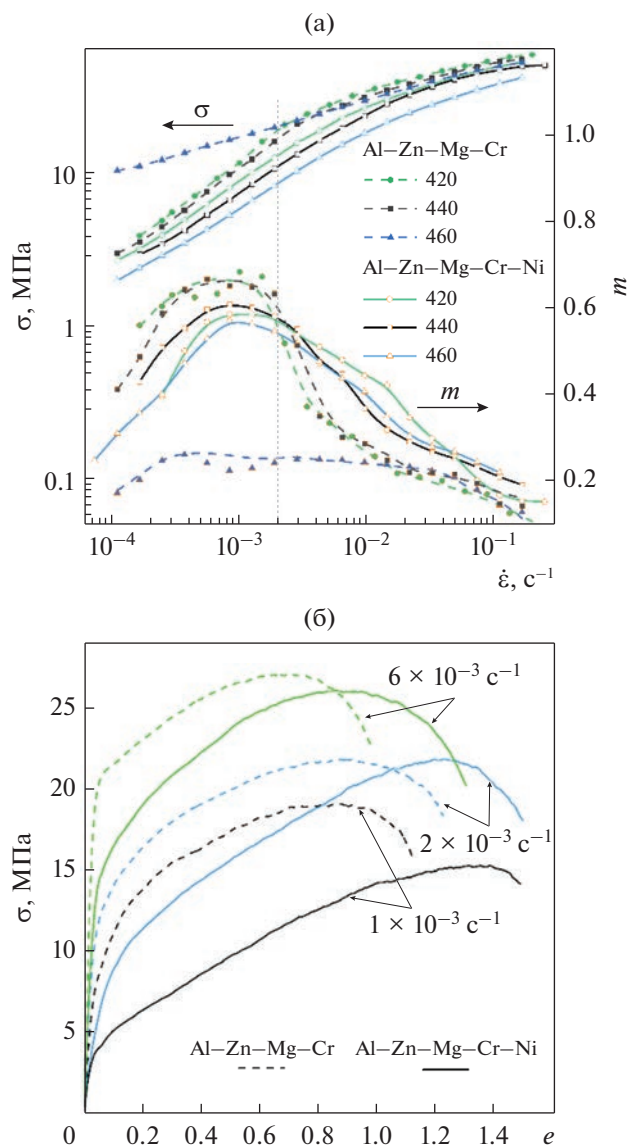


Рис. 4. Зависимости напряжения и показателя скоростной чувствительности m от скорости деформации при температурах 420–460°C (а) и зависимость напряжения от величины деформации при 440°C в интервале скоростей $(1-6) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в сплавах Al–Zn–Mg–Cr, Al–Zn–Mg–Ni–Cr.

ризеренный деформационный рельеф более выражен в сплаве без никеля где образуются складки в теле зерен (рис. 5в).

Для анализа вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации после предварительной деформации $e = 0.69$ образцы полировали, наносили маркерные сетки, и далее изучали эволюцию структуры поверхности при деформации (рис. 7). В табл. 1 представлены результаты расчета вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации. При близких значениях деформации, смещения (пунктирные

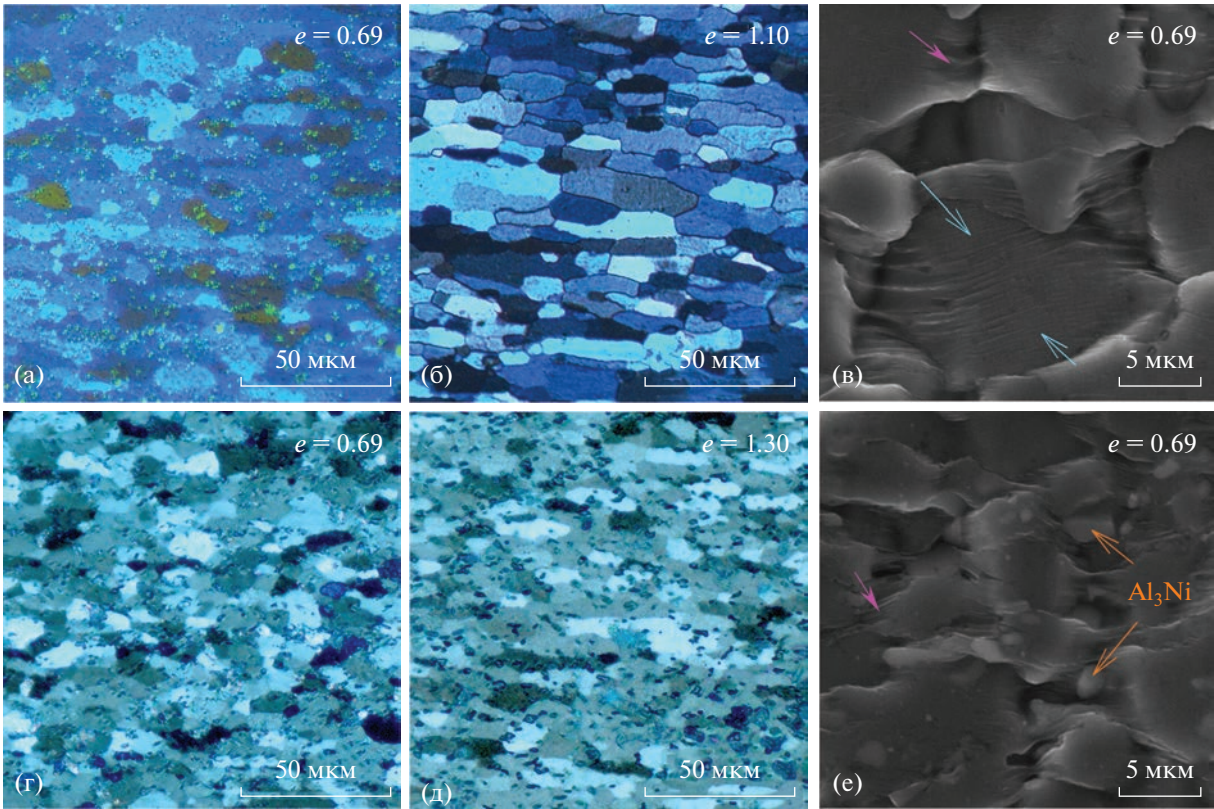


Рис. 5. Микроструктура сплавов Al–Zn–Mg–Cr (а–в), Al–Zn–Mg–Ni–Cr (г–е) после деформации (e указано на рисунках) при температуре 440°С и скорости $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; а, б, г, д – оптическая металлография; в, е – СЭМ.

линии на рис. 7) и развороты зерен (пунктирные стрелки на рис. 7) в сплаве с добавкой Ni значительнее, чем в сплаве без него. Развороты зерен имеют случайный характер с углами разворота до 25° в сплаве без Ni и до 35° в сплаве с Ni.

Выявлено появление на поверхности из объема новых зерен (зерно X на рис. 7г), т.е. смена соседей зерен за пределами плоскости поверхности.

Вклад ЗГС составляет до 30% в сплаве без Ni и до 60% в сплаве с Ni. Расстояние между маркерными линиями в теле зерен преимущественно сохраняется в сплаве с Ni, вклад внутризеренного дислокационного скольжения в общую деформацию составляет 5–20%. В сплаве без Ni расстояние между маркерными линиями меняется, в результате вклад внутризеренного дислокационного

Таблица 1. Вклады действующих механизмов сверхпластической деформации (γ) в ходе деформации при температуре 440°С и скорости $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Сплав	Деформация 0.69+ (e)	Зернограничное скольжение		Внутризеренная деформация		Складчатые зоны	
		$e_{\text{ЗГС}}$	Вклад ЗГС, $\gamma_{\text{ЗГС}}$, %	$e_{\text{ВДС}}$	Вклад ВДС, $\gamma_{\text{ВДС}}$, %	$e_{\text{ДП}}$	Вклад ДП, $\gamma_{\text{ДП}}$, %
Al–Zn–Mg–Cr	0.17	0.05 ± 0.01	29 ± 6	0.09 ± 0.03	53 ± 18	0.03 ± 0.01	18 ± 6
	0.25	0.06 ± 0.01	24 ± 4	0.15 ± 0.03	60 ± 14	0.04 ± 0.02	16 ± 8
Al–Zn–Mg–Ni–Cr	0.19	0.11 ± 0.03	58 ± 16	0.01 ± 0.01	5 ± 5	0.07 ± 0.03	37 ± 16
	0.41	0.20 ± 0.05	49 ± 12	0.04 ± 0.03	10 ± 7	0.17 ± 0.04	41 ± 10
	0.53	0.21 ± 0.06	40 ± 11	0.11 ± 0.05	21 ± 9	0.21 ± 0.07	40 ± 13

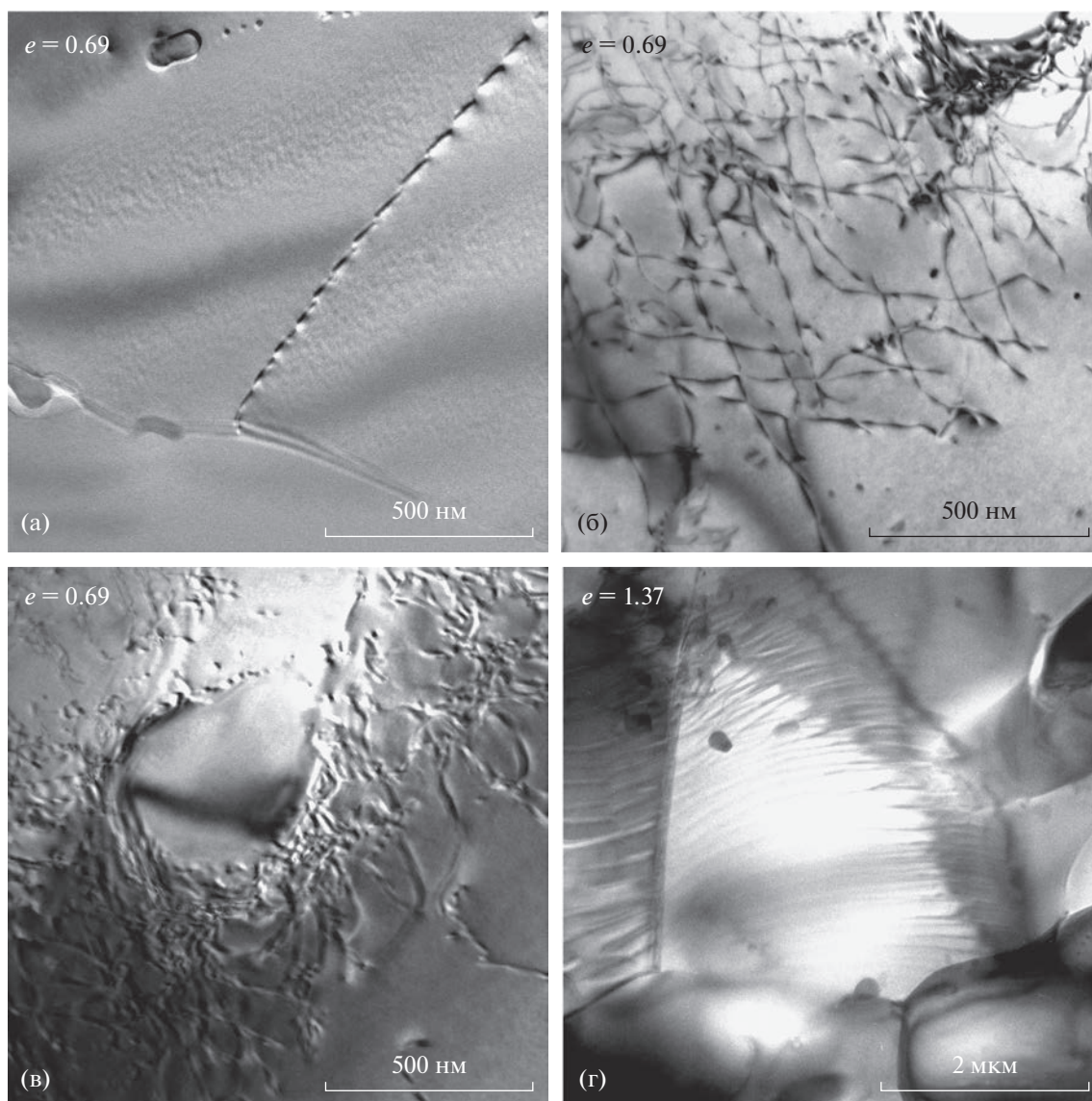


Рис. 6. Дислокационная структура сплавов Al–Zn–Mg–Cr (а), Al–Zn–Mg–Ni–Cr (б–г) после деформации при температуре 440°C и скорости $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

скольжения достигает 50–60% (см. сплошные линии на рис. 7).

Складчатые зоны вдоль оси растяжения у поперечных границ зерен формируются в обоих сплавах, ширина таких зон возрастает с увеличением деформации, что характерно для алюминиевых сплавов с размером зерен 5–10 мкм [34, 35]. Зоны формируются в результате роста оксида на ювенильной поверхности, которая возникает при деформации [36]. Складчатые зоны могут принадлежать телу зерен, и тогда являются результатом диффузионной ползучести, что согласуется с [36, 37]. В том случае, если зоны образуются между зернами и имеют границы с обеих сторон, их появление результат выхода зерна из объема, т.е.

неучтенного ЗГС [38]. Вклад складчатых зон в общую деформацию менее 20% в сплаве без Ni и до 40% в сплаве с Ni (см. сплошные стрелки на рис. 7).

Внутризеренное дислокационное скольжение и диффузионная ползучесть приводят к росту зерен в продольном направлении, наиболее выраженном в сплаве без Ni, что подтверждается анализом микроструктуры сплавов (см. рис. 5). Таким образом, частицы Al_3Ni размером около 1 мкм стимулируют ЗГС, что может быть результатом некоторого уменьшения среднего размера зерен, а также ускорения диффузии, за счет присутствия межфазных границ.

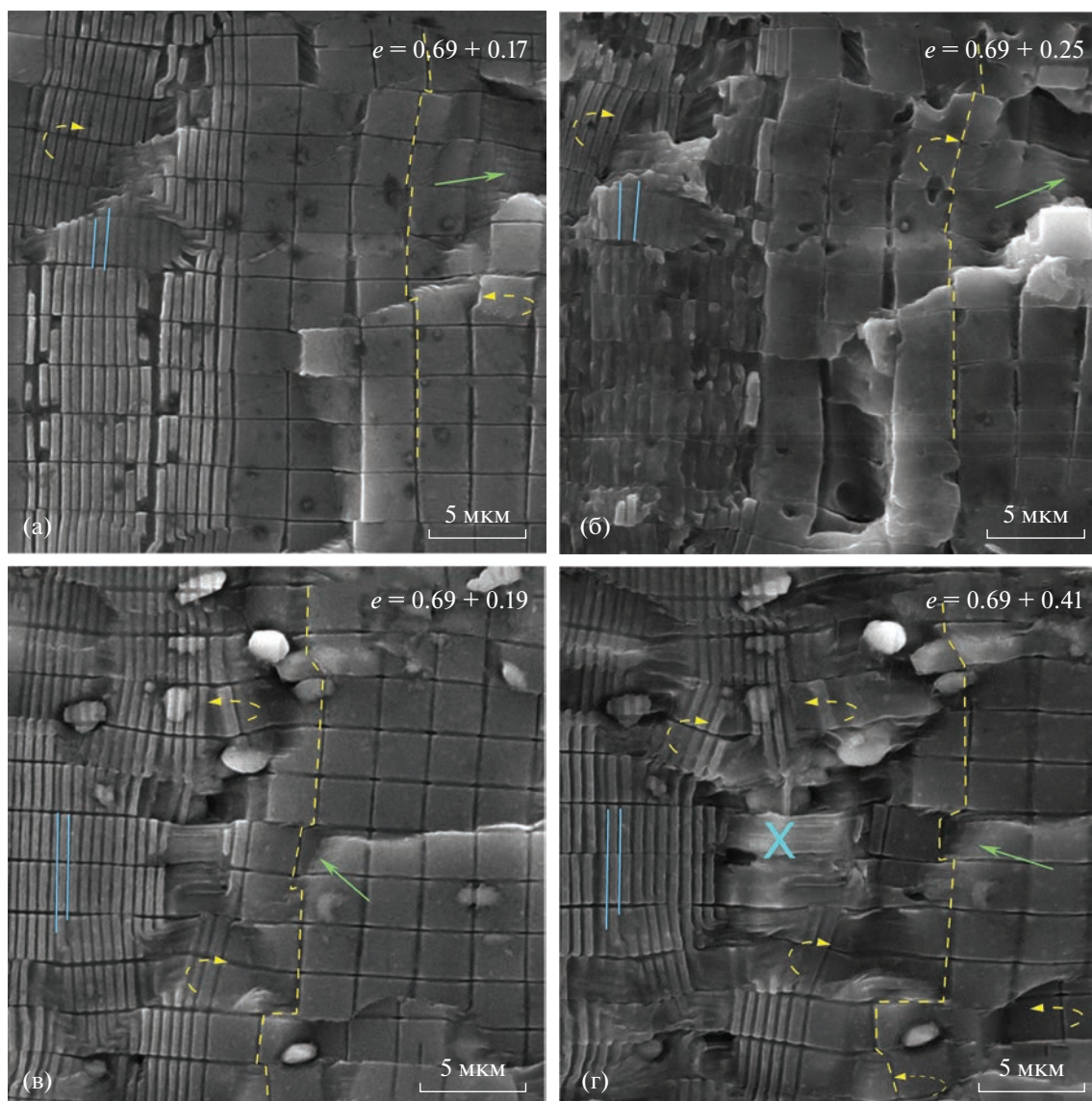


Рис. 7. Структура поверхности сплавов Al–Zn–Mg–Ni–Cr (а, б), Al–Zn–Mg–Ni–Cr (в, г) с маркерными сетками после деформации при температуре 440°C и скорости $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы показатели сверхпластичности и микроструктура сплавов Al–4.1%Zn–3.6%Mg–0.2%Cr и Al–3.8%Zn–3.6%Mg–0.2%Cr–3.6%Ni после отжига и сверхпластической деформации. После отжига и деформации при 440°C, сплавы имели стабильную микрозеренную структуру со средним размером зерна 8–10 мкм, обеспеченную дисперсоидами (размером 30–250 нм), содержащими хром, магний и цинк, а в сплаве с никелем дополнительно частицами фазы Al_3Ni размерами от 0.4 до 2.7 мкм. В присутствии крупных частиц никелида микрозеренная структура сохраняется до температур 460–480°C (в сплаве только с дисперсными частицами при данных

температурах наблюдаются признаки аномально-го роста зерен), увеличиваются относительные удлинения и расширяется скоростной интервал проявления сверхпластичности.

В условиях близких значений показателя скоростной чувствительности ($m \approx 0.6$) при скорости деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ эволюция поверхности обоих сплавов с нанесенными маркерными сетками качественно одинакова, выявлены смещения маркерных линий на границах зерен, развороты зерен, деформация тела зерен и образование складчатых зон у поперечных границ зерен. Зернограничное скольжение обеспечивает не менее 30 и 60% общей деформации в сплавах без Ni и с Ni соответственно. При этом, в сплаве без никеля

интенсивно развивается внутризеренное дислокационное скольжение, обеспечивающее до 60% общей деформации. Учитывая, что различия в размерах зерна не столь существенны ~10 и ~9 мкм соответственно в сплаве без Ni и с Ni, частицы фазы Al_3Ni могут ускорять зернограничное скольжение за счет появления межфазных границ, скольжение по которым облегчено.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1752.2022.4. ПЭМ выполнена в Центре коллективного пользования МИСИС “Материаловедение и металлургия”, оснащенный за счет проекта Государственного задания РФ на закупку оборудования № 075-15-2021-696.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blandin J.J.* Superplasticity of metallic alloys: Some current findings and open questions // *Materials Science Forum*. 2016. V. 838–839. P. 13–22.
2. *Langdon T.G.* Seventy-five years of superplasticity: Historic developments and new opportunities // *Journal of Materials Science*. 2009. V. 44. № 22. P. 5998–6010.
3. *Wang X.G., Li Q., Wu R., Zhang X., Ma L.* A Review on Superplastic Formation Behavior of Al Alloys // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. V. 2018. P. 1–17.
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. *Novikov I.I., Portnoj V.K.* Superplastizität von Legierungen // *Superplastizität von Legierungen* / ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1985. P. 1–185.
6. *Jin H.* Optimization of Aluminum Alloy AA5083 for Superplastic and Quick Plastic Forming // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* Springer US. 2019. V. 50. № 8. P. 3868–3890.
7. *Chokshi A.H.* Grain Boundary Processes in Strengthening, Weakening, and Superplasticity // *Adv. Eng. Mater.* 2020. V. 22. № 1. P. 1–9.
8. *Wang T., Hu J., Du L., Sun G., Misra R.D.K.* Strain rate and temperature dependence of low temperature superplastic deformation in a nanostructured microalloyed steel // *Mater. Lett.* 2019. V. 243. P. 165–168.
9. *Giuliano G.* Superplastic forming of advanced metallic materials // *Woodhead Publishing Limited*, 2011. 384 p.
10. *Hwang D.Y., Kwon K., Shin D.H., Park K.T., Ko Y.G., Lee C.S.* Superplastic behavior of ultrafine grained Al alloys fabricated by severe plastic deformation // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 345–346 I. P. 597–600.
11. *Пойда В.П., Педун Д.Е., Брюховецкий В.В., Пойда А.В., Сухов Р.В., Самсоник А.Л., Литвиненко В.В.* Структурные изменения в ходе сверхпластической деформации высокопрочного сплава 1933 системы Al–Mg–Zn–Cu–Zr // *Физика металлов и материаловедение*. 2013. Т. 114. № 9. С. 848–858.
12. *Котов А.Д., Михайловская А.В., Портной В.К.* Влияние состава твердого раствора на показатели сверхпластичности сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Zr // *Физика металлов и материаловедение*. 2014. Т. 115. № 7. С. 778–784.
13. *Котов А.Д., Михайловская А.В., Портной В.К.* Сверхпластичность сплава Al–11% Zn–3% Mg–0.8% Cu–0.3% Zr с добавками Fe и Ni // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2013. № 7 (697). С. 22–25.
14. *Яковцева О.А., Котов А.Д., Ситкина М.Н., Иржак А.В., Михайловская А.В.* Механизмы сверхпластической деформации при повышенной скорости в сплаве системы Al–Mg–Zn–Fe–Ni–Zr–Sc // *Физика металлов и материаловедение*. 2019. Т. 120. № 10. С. 1109–1115.
15. *Yakovtseva O.A., Sitkina M.N., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Rofman O.V.* Experimental study of the superplastic deformation mechanisms of high-strength aluminum-based alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V. 788. P. 139639.
16. *Yakovtseva O., Tomas A., Mikhaylovskaya A.* Surface and internal structural markers for studying grain boundary sliding and grain rotation // *Mater. Lett.* 2020. V. 268. P. 127569.
17. *Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Sitkina M.N., Kotov A.D., Irzhak A.V., Krymskiy S.V., Portnoj V.K.* Comparison between superplastic deformation mechanisms at primary and steady stages of the fine grain AA7475 aluminium alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V. 718. P. 277–286.
18. *Котов А.Д., Михайловская А.В., Борисов А.А., Яковцева О.А., Портной В.К.* Высокоскоростная сверхпластичность сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu с добавками Fe и Ni // *Физика металлов и материаловедение*. 2017. Т. 118. № 9. С. 958–966.
19. *Akopyan T.K., Belov N.A., Aleshchenko A.S., Galkin S.P., Gamin Y.V., Gorshenkov M.V., Cheverikin V.V., Shurkin P.K.* Formation of the gradient microstructure of a new Al alloy based on the Al–Zn–Mg–Fe–Ni system processed by radial-shear rolling // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 746. P. 134–144.
20. *Ширинкина И.Г., Бродова И.Г.* Структурно-фазовые превращения при отжиге Al–Zn–Mg–Fe–Ni-сплава после кручения при высоком давлении // *Физика металлов и материаловедение*. 2020. Т. 121. № 4. С. 388–395.
21. *Белов Н.А., Белов В.Д., Чеверикин В.В., Мишууров С.С.* Экономно-легированные высокопрочные деформируемые никелины – алюминийевые сплавы нового поколения // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2011. № 2. С. 49–58.
22. *Brodova I., Rasposienko D., Shirinkina I., Petrova A., Akopyan T., Bobruk E.* Effect of Severe Plastic Deformation on Structure Refinement and Mechanical Properties of the Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy // *Metals (Basel)*. 2021. V. 11. № 2. P. 296.
23. *Portnoj V.K., Novikov I.I.* Evaluation of grain boundary sliding contribution to the total strain during superplastic deformation // *Scr. Mater.* 1998. V. 40. № 1. P. 39–43.
24. *Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Irzhak A.V.* The role of grain boundary sliding and intragranular defor-

- mation mechanisms for a steady stage of superplastic flow for Al–Mg-based alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V. 833. P. 142524.
25. Mondal C., Mukhopadhyay A.K. On the nature of T(Al₂Mg₃Zn₃) and S(Al₂CuMg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. V. 391. № 1–2. P. 367–376.
 26. Cong F., Zhao G., Jiang F., Tian N., Li R. Effect of homogenization treatment on microstructure and mechanical properties of DC cast 7X50 aluminum alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2015. V. 25. № 4. P. 1027–1034.
 27. Zhao Y., Li H., Liu Y., Huang Y. The microstructures and mechanical properties of a highly alloyed Al–Zn–Mg–Cu alloy: The role of Cu concentration // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 18. P. 122–137.
 28. Xiao X.L., Liu H.W., Chen W.L., Lin Y.M. Morphology of Dispersoids in an Annealed Al–Mg Alloys // *Mater. Sci. Forum*. 2021. V. 1035. P. 72–82.
 29. Sripathi S., Padmanabhan K.A. Universality of the Phenomenology of Structural Superplasticity // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 838–839. P. 84–88.
 30. Lv S., Jia C., He X., Wan Z., Li X., Qu X. Superplastic Deformation and Dynamic Recrystallization of a Novel Disc Superalloy GH4151 // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12. № 22. P. 3667.
 31. Rabinovich M.K., Trifonov V.G. Dynamic grain growth during superplastic deformation // *Acta Mater.* 1996. V. 44. № 5. P. 2073–2078.
 32. Bate P.S., Hyde K.B., Court S.A., Humphreys John F. Dynamic Grain Growth in Superplastic and Non-Superplastic Aluminium Alloys // *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 447–448. P. 61–66.
 33. Messerschmidt U., Bartsch M. Generation of dislocations during plastic deformation // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 81. № 2–3. P. 518–523.
 34. Chen C.L., Tan M.J. Effect of grain boundary character distribution (GBCD) on the cavitation behaviour during superplastic deformation of Al 7475 // *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. V. 338. № 1–2. P. 243–252.
 35. Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Mochugovskiy A.G., Cifre J., Golovin I.S. Influence of minor Zn additions on grain boundary anelasticity, grain boundary sliding, and superplasticity of Al–Mg-based alloys // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 926. P. 166785.
 36. Rust M.A., Todd R.I. Surface studies of Region II superplasticity of AA5083 in shear: Confirmation of diffusion creep, grain neighbour switching and absence of dislocation activity // *Acta Mater. Acta Materialia*. 2011. V. 59. № 13. P. 5159–5170.
 37. Sotoudeh K., Bate P.S. Diffusion creep and superplasticity in aluminium alloys // *Acta Mater. Acta Materialia*. 2010. V. 58. № 6. P. 1909–1920.
 38. Todd R.I. Critical review of mechanism of superplastic deformation in fine grained metallic materials // *Mater. Sci. Technol.* 2000. V. 16. № 11–12. P. 1287–1294.