

Том 124, Номер 6

ISSN 0015-3230

Июнь 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 6, 2023

Электрические и магнитные свойства

Аморфные сплавы системы Fe–Co–Cr–B–Si для разработки наноструктурированных магнитотвердых материалов

Э. Н. Занаева, А. И. Базлов, Е. В. Убийвовк, Д. А. Милькова 453

Структура, фазовые превращения и диффузия

Структура литого интерметаллического соединения Al_2Au с добавкой Cu

Е. Г. Волкова, Б. Д. Антонов, В. А. Завалишин, Ю. В. Князев, А. А. Гаврилова, А. Ю. Волков 460

Нелинейные эффекты в кристаллических твердых телах с насыщением амплитудно-зависимого внутреннего трения, уменьшающимся с ростом частоты

В. Е. Назаров, С. Б. Кияшко 467

Зернограничная диффузия ^{57}Co в ультрамелкозернистом ниобии, полученном интенсивной пластической деформацией

В. В. Попов, Е. В. Осинников, А. Ю. Истомина, Е. Н. Попова, Р. М. Фалахутдинов 477

Исследование термической стабильности литых проводниковых микролегированных алюминиевых сплавов

А. В. Комельков, А. В. Нохрин, А. А. Бобров, А. А. Швецова, Н. В. Сахаров, М. А. Фаддеев 483

Влияние холодной деформации на структуру, текстуру, упругие и микродюрметрические свойства биосовместимых бета-титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr

А. А. Корнев, А. Г. Илларионов 492

Систематическое описание термодинамических, упругих и механических свойств бинарных ОЦК сплавов на основе Zr из первых принципов

Е. А. Смирнова, А. В. Пономарева, Д. А. Конов, М. П. Белов 500

Микросегрегация легирующих элементов на деформационных дефектах структуры в гранулированном никелевом сплаве

И. Л. Светлов, Д. В. Зайцев, М. М. Карашаев, А. И. Епишин, Н. В. Петрушин 517

Прочность и пластичность

Эволюция структуры, текстуры и механических свойств аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой холодной радиальной ковке, при последеформационных отжигах

Р. С. Черниченко, Д. О. Панов, С. В. Наумов, Е. А. Кудрявцев, В. В. Миронцов, Г. А. Салищев, А. С. Перцев 524

Структура и свойства листов сплавов Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er), легированных марганцем

М. В. Главатских, Р. Ю. Барков, М. Г. Хомутов, А. В. Поздняков 533

Микроструктура и механические свойства сплава системы Al–Mg–Fe–Ni–Zr–Sc после всесторонней изотермическойковки

А. А. Кищик, С. А. Аксенов, М. С. Кищик, Д. О. Демин, А. Ю. Чурюмов, А. В. Михайловская 540

Влияние кручения под высоким давлением на структуру и механические свойства сплава Al–Ca–Cu

С. О. Рогачев, Е. А. Наумова, Н. Ю. Табачкова, Д. В. Тен, Р. В. Сундеев, М. Ю. Задорожный

550

Информация для авторов

557

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Fe–Co–Cr–V–Si ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Э. Н. Занаева^{а, *}, А. И. Базлов^{а, b}, Е. В. Убийвовк^а, Д. А. Милькова^а

^аНациональный исследовательский технологический университет (НИТУ) “МИСИС”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119991 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: zanaeva@misis.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Работа посвящена исследованию возможности получения магнитотвердых материалов при кристаллизации аморфных сплавов системы Fe–Co–Cr–V–Si. Проведен анализ влияния содержания бора в сплавах на их стеклообразующую способность. Проанализированы структура и фазовые превращения в сплавах при нагреве с использованием методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Установлены закономерности влияния фазового состава на магнитные свойства сплавов. Показано, что формирование нанодисперсной эвтектической структуры $[\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}]$ при кристаллизации аморфной матрицы является перспективным для создания новых магнитотвердых материалов.

Ключевые слова: аморфные сплавы, структура, кристаллизация, магнитотвердые материалы, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0015323023600508, EDN: MKKDYY

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники и ее миниатюризация требуют использования новых энергоэффективных материалов [1]. Магнитотвердые сплавы находят свое применение во многих сферах электронной и электротехнической промышленности [2]. Постоянные магниты на основе редкоземельных элементов являются рекорсменами по своим магнитотвердым характеристикам [3, 4]. Однако их стоимость крайне высока, что обусловлено высокой стоимостью исходных компонентов и сложной энергоемкой технологией производства [5, 6]. Часто постоянные магниты с требуемыми свойствами получают путем консолидации порошков, полученных с использованием механического легирования или закалки из жидкого состояния. К основным недостаткам этих традиционных методов относятся высокие производственные затраты, загрязнение (окислением) и длительность производственного цикла [7, 8].

Среди магнитотвердых безредкоземельных сплавов можно выделить две группы сплавов на основе системы Fe–Co–Cr [9] и Al–Ni–Co [10], в которых высокий уровень магнитотвердых свойств достигается за счет протекания при термической обработке спинодального распада [11]. В результа-

те формируется наноразмерная двухфазная структура, состоящая из фаз с разными магнитными свойствами. Одна из этих фаз обладает высокой индукцией насыщения, а вторая либо парамагнитна, либо обладает высокой магнитной анизотропией [12]. Формирование структуры, в которой на наноуровне чередуются такие фазы, приводит к повышению коэрцитивной силы сплавов, а высокая индукция насыщения одной из фаз является ключевым фактором, влияющим на магнитную энергию данных сплавов.

Аморфные и нанокристаллические металлические материалы на основе ферромагнитных элементов – железа и кобальта, нашли широкое применение благодаря уникальному комплексу магнитомягких свойств по сравнению с кристаллическими аналогами [13]. Аморфные сплавы являются прекурсором для формирования нанокристаллической структуры [14–17]. Низкая скорость диффузии в аморфной фазе затрудняет рост кристаллов, что совместно с легированием медью позволяет получать гомогенные нанокристаллические сплавы с размером зерна 10–20 нм, путем традиционной термической обработки [18–21].

В зависимости от состава аморфные сплавы на основе железа могут быть получены не только в

форме ленты, но и в объемных отливках с критической толщиной до 10 мм [22, 23]. Предпринимали попытки получения постоянных наноконкомпозитных магнитов посредством частичной кристаллизации объемных металлических стекол на основе железа [24, 25]. Одним из примеров является кристаллизованный аморфный сплав $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.4}\text{Nd}_{3.1}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ в виде стержня диаметром 0.5 мм, который обладает наноконкомпозитной структурой [26]. Это концептуально новое исследование показывает, что кристаллизация аморфного сплава на основе железа является перспективным и простым способом изготовления объемных постоянных магнитов [27].

Перспективно использование аморфного состояния сплавов для формирования наноструктурированных безредкоземельных постоянных магнитов. Одним из возможных путей для достижения данного результата является объединение двух подходов — использование аморфного состояния в качестве прекурсора для формирования наноструктуры, взяв в качестве базовой системы легирования Fe—Co—Cr, в которой возможно протекание спинодального распада, с добавками элементов аморфизаторов В и Si. Ранее была исследована подобная система легирования, однако к аморфным сплавам применяли сложную схему термообработки, аналогичную применяемой для кристаллических сплавов системы Fe—Co—Cr [28], и в результате не были установлены закономерности структурообразования из аморфного состояния.

Цель данной работы — установление возможности формирования наноструктурного состояния для получения магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Fe—Co—Cr—B—Si при кристаллизации из аморфного состояния. Соотношение металлов в составе было выбрано аналогично сплаву X22K15ТФ, применяемому для изготовления постоянных магнитов. Предполагается, что такой подход может значительно упростить термическую обработку для формирования магнитотвердого состояния в материалах за счет сокращения времени изотермической выдержки при температурах распада, а также устранения закалки из аустенитной области.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили сплавы состава $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$ (ат. %), где $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$. Сплавы выплавляли из чистых компонентов в электродуговой печи. Далее методом быстрой закалки на вращающемся медном диске получали образцы металлических лент толщиной 15–40 мкм. Линейная скорость вращения диска-кристаллизатора составляла 15–40 м/с. Структура образцов была исследована методом рентгеновской дифрактометрии, в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -из-

лучении на дифрактометре Bruker D8 Advance с установленным монохроматором на отраженном пучке. Микроструктура лент была исследована с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), на микроскопе Zeiss Libra 200 при сканировании (СПЭМ) в режимах темного поля, высокого разрешения и микродифракции. Характеристические температуры сплавов определяли по термограммам сплавов, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева $40^\circ/\text{мин}$ на калориметре Setaram Labsys в атмосфере аргона. Магнитные характеристики при комнатной температуре измеряли на навесках лент методом вибрационной магнитометрии в максимальном поле электромагнита 500 кА/м на магнитометре VSM-130.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновского фазового анализа (рис. 1а) образцы металлических лент из сплавов, содержащих от 76 до 84 ат. % металлов, характеризуются аморфной структурой, на дифрактограммах сплавов наблюдается диффузный максимум в интервале углов 2θ 38° – 52° . В лентах сплава с 86 ат. % металлов ($x = 10$) не удается получить полностью аморфную структуру при закалке, в структуре наблюдается формирование кристаллов твердого раствора на основе железа с ГЦК-решеткой (γ -фаза), о чем свидетельствуют характерные рефлексы на дифрактограмме. Соответственно, сплав с 86 ат. % металлов обладает наименьшей критической толщиной (табл. 1), значение которой увеличивается по мере увеличения в составе сплавов содержания бора, основного элемента, стабилизирующего аморфную фазу при закалке [29, 30], до 40 мкм в сплаве с 76 ат. % металлов ($x = 0$). На рис. 1б приведены термограммы сплавов, сравнение которых показывает, что с увеличением содержания бора в сплавах меняется механизм кристаллизации.

На ДСК-кривой сплава с $x = 10$ присутствуют два отдельных размытых экзотермических пика кристаллизации. При увеличении содержания бора до 15% ($x = 8$) на термограмме сплава наблюдается размытый экзотермический пик, сливающийся с острым пиком кристаллизации.

В сплавах с содержанием бора больше 15 ат. % наблюдается одностадийная реакция кристаллизации, которой соответствует острый экзотермический пик на термограмме. Температура начала кристаллизации сплавов T_x , снижается с уменьшением содержания бора в составе сплавов. Кристаллизация всех сплавов начинается из аморфной фазы, на термограммах отсутствует переход в область переохлажденной жидкости. На термограммах сплавов с $x < 8$ наблюдается второй экзотермический пик в районе температуры 780°C .

Кроме того, на термограммах всех сплавов вблизи температур 830–850°C наблюдаются особенности, соответствующие эндотермической реакции.

Для установления типа фазовых превращений и анализа фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ сплавов после нагрева до различных температур. На рис. 2а представлены дифрактограммы сплавов с x , равным 0 и 6, кристаллизация которых проходит одностадийно. При достижении температуры кристаллизации аморфная фаза кристаллизуется по эвтектической реакции с формированием смеси α -твердого раствора и высокотемпературного метастабильного борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ ($I-4$). При этом с увеличением содержания бора в составе сплава увеличивается доля борида при кристаллизации. Высокотемпературная экзотермическая реакция связана с распадом метастабильного борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ на смесь α -твердого раствора и стабильного борида $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ ($I4/mcm$). Высокотемпературный экзотермический пик так же, как и в сплаве с $x = 8$, связан с распадом метастабильного борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$.

Первый экзотермический пик (пре-пик) на термограмме сплава с $x = 8$ связан с формированием из аморфной фазы нанокристаллической смеси фазы σ - (FeCr) и α -твердого раствора (рис. 2б). Основная экзотермическая реакция связана с формированием из остаточной аморфной фазы эвтектической смеси α -твердого раствора и высокотемпературного метастабильного борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$. Высокотемпературный экзотермический пик связан с распадом метастабильного борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$.

На рис. 2в представлены дифрактограммы сплава с $x = 10$ после нагрева. Первый экзотермический пик на термограмме является суперпозицией двух экзотермических реакций. Для точного установления природы каждой из них был проведен нагрев до температуры начала кристаллизации 490°C и до температуры T_{p1} . Показано, что на начальной стадии кристаллизации аморфной фазы наблюдается первичная кристаллизация α -твердого раствора на основе железа. Высокотемператур-

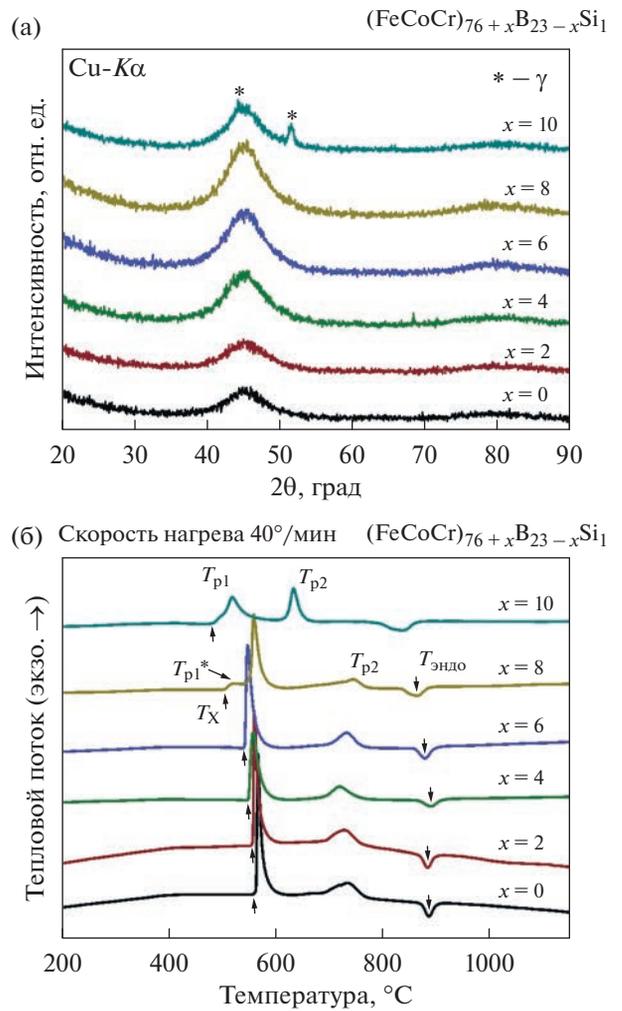


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и термограммы (б) образцов металлических лент исследуемых сплавов $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$ в состоянии после быстрой закалки.

ное плечо первого экзотермического максимума связано с выделением смеси α - и σ -фазы (FeCr) ($P42/mnm$) из остаточной аморфной матрицы. Второй экзотермический максимум на термо-

Таблица 1. Химический состав и физические свойства исследуемых сплавов $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$

Сплав	Плотность, г/см ³	Критическая толщина, мкм	T_x , °C	T_{p1} , °C	T_{p2} , °C	$T_{эндо}$, °C
$x = 0$	7.34	40	563	566	735	887
$x = 2$	7.37	40	557	560	729	885
$x = 4$	7.40	35	550	557	720	891
$x = 6$	7.42	30	542	548	733	880
$x = 8$	7.49	24	505	$T_{p1}^* - 524$ 560	745	864
$x = 10$	7.55	18	484	518	634	838

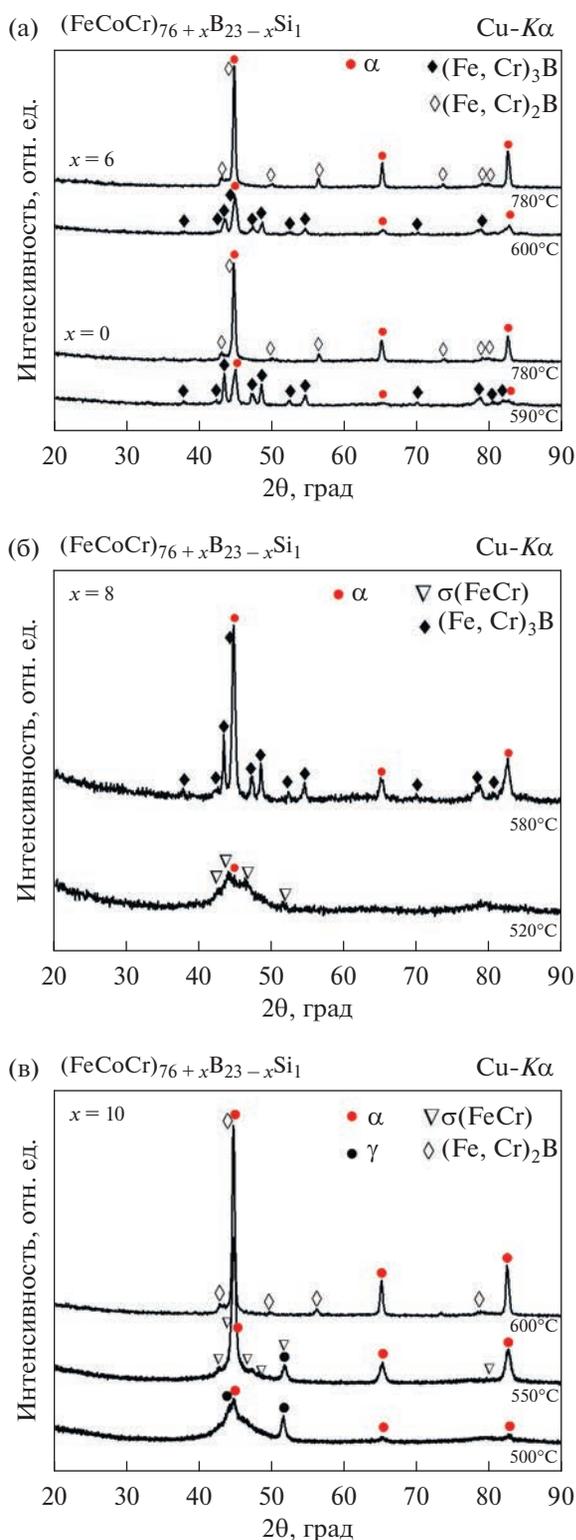


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$, где $x = 0$ и 6 (а), $x = 8$ (б), $x = 10$ (в), после нагрева до различных температур.

грамме одновременно связан с несколькими эффектами – растворением σ -фазы (FeCr), распадом сформированной в процессе закалки γ -фазы,

и выделением борида $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ с тетрагональной кристаллической решеткой.

Таким образом, из комплексного анализа термограмм и дифрактограмм исследуемых сплавов $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$ в различных состояниях можно сделать вывод, что с увеличением содержания металлов происходит изменение механизма кристаллизации из аморфной матрицы с эвтектического в сплав с $x = 0$ на первичную кристаллизацию в сплавах с $x = 8$.

Были проведены измерения магнитных свойств сплавов в различных фазовых состояниях с целью установления влияния фазового состава на индукцию и коэрцитивную силу сплавов. В табл. 2 представлены значения магнитных свойств сплавов после нагрева до различных температур. В закаленном состоянии все сплавы парамагнитны. Это объясняется снижением точки Кюри ниже комнатной температуры, за счет высокого содержания в сплавах хрома и бора.

В сплавах с $x = 0-6$, структура которых представляет собой эвтектическую смесь α -твердого раствора и высокотемпературного метастабильного борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$, наблюдается снижение индукции насыщения сплавов при увеличении содержания бора в составе. Такая тенденция связана со снижением массовой доли фазы с высокой индукцией в структуре – α -твердого раствора. На дифрактограммах сплавов наблюдается значительное снижение относительной интенсивности его рефлексов с увеличением содержания бора. Распад фазы $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ на α -твердый раствор и фазу $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ при температуре выше 780°C приводит к росту индукции насыщения сплавов и снижению коэрцитивной силы. Это объясняется увеличением доли магнитомягкой фазы – α -твердого раствора, и изменением типа борида. Известно, что борид Fe_2B обладает худшими магнитотвердыми свойствами, чем фаза Fe_3B [31, 32].

Низкие значения индукции насыщения и коэрцитивной силы сплава с $x = 8$ после нагрева до температуры 520°C объясняются малой объемной долей кристаллических фаз в структуре и их типом. После первой стадии кристаллизации в структуре отсутствуют фазы с высокой магнитокристаллической анизотропией и содержится большая доля остаточной аморфной матрицы, которая парамагнитна. Кристаллизация эвтектики $[\alpha + (\text{Fe,Cr})_3\text{B}]$ приводит к росту индукции насыщения и коэрцитивной силы сплава. Обладая такой структурой, данный сплав демонстрирует наилучшее сочетание магнитных свойств, несмотря на меньшее значение коэрцитивной силы, обладает наибольшим значением удельной магнитной энергии среди исследуемых сплавов. Это достигается за счет высоких значений индукции насыщения. Распад фазы $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ в этом

Таблица 2. Магнитные свойства исследуемых сплавов $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$ после быстрой закалки и нагрева до различных температур, где M_S – намагниченность насыщения; M_R – остаточная намагниченность; M_R/M_S – приведенная остаточная намагниченность; H_C – коэрцитивная сила; $(BH)_{\max}/2$ – удельная магнитная энергия

Сплав	Состояние	M_S , Тл	M_R , Тл	M_R/M_S	H_C , кА/м	$(BH)_{\max}/2$, Дж/м ³	Фазовый состав
$x = 0$	Литое						Аморфный
	590 °С	0.31	0.17	0.55	52.02	1.68	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$
	780 °С	0.93	0.53	0.57	20.10	2.41	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$
$x = 2$	Литое						Аморфный
	590 °С	0.36	0.22	0.61	53.13	2.54	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$
	780 °С	0.98	0.49	0.5	15.29	2.24	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$
$x = 4$	Литое						Аморфный
	610 °С	0.58	0.34	0.59	52.21	3.91	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$
	780 °С	1.11	0.62	0.56	18.6	2.02	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$
$x = 6$	Литое						Аморфный
	600 °С	0.68	0.42	0.62	40.86	3.98	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$
	780 °С	1.20	0.69	0.58	17.6	2.11	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$
$x = 8$	Литое						Аморфный
	520 °С	0.21	0.05	0.24	5.10	–	$\alpha + \sigma (\text{FeCr})$
	580 °С	0.72	0.52	0.72	29.87	4.70	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$
$x = 10$	780 °С	1.32	0.75	0.57	16.6	2.07	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$
	Литое						Аморфный + γ
	500 °С	0.31	0.09	0.29	12.90	–	$\alpha + \gamma$
	550 °С	1.07	0.63	0.59	11.50	2.13	$\alpha + \gamma + \sigma (\text{FeCr})$
	600 °С	1.29	0.82	0.64	13.10	3.31	$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$

сплаве, как и в сплавах с $x = 0$ –6, приводит к увеличению магнитной индукции насыщения и снижению коэрцитивной силы.

В сплаве с $x = 10$ наблюдаются фазовые превращения, не характерные для других сплавов. Первичная кристаллизация твердого раствора на основе железа приводит к формированию состояния с высокой индукцией насыщения, но относительно низкой коэрцитивной силой. Отличие высокотемпературного превращения данного сплава от остальных заключается в прохождении эвтектической реакции $[\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}]$ без образования метастабильного борида $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$. Такое поведение объясняется тем, что в процессе первичной кристаллизации α -твердого раствора остаточная аморфная матрица обедняется металлами, и ее состав сдвигается в сторону формирования стабильного борида $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$.

Для определения параметров структуры были проведены исследования ПЭМ сплава с $x = 6$ после нагрева до 600 °С, и обладающего наилучшим комплексом свойств. На рис. 3 приведены изображения СПЭМ в режиме темного поля, ПЭМ высокого разрешения и дифракционная картина

выбранной области. Структура сплава представляет собой мелкодисперсную смесь кристаллов α -твердого раствора и боридов $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$. Кристаллы имеют форму, близкую к равноосной. Средний размер кристаллов составляет 25 нм. В структуре отсутствует аморфная фаза, что указывает на полное прохождение процессов кристаллизации за одну эвтектическую реакцию.

Формирование в структуре при отжиге наноразмерной смеси $[\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}]$ является причиной формирования у исследуемых сплавов состояния с высокой коэрцитивной силой. При этом высокая индукция насыщения в сплавах достигается за счет увеличения содержания в структуре α -фазы. В отличие от индукции насыщения, являющейся свойством, чувствительным к фазовому составу, коэрцитивная сила и зависящая от нее магнитная энергия являются свойствами структурочувствительными. Увеличение коэрцитивной силы и остаточной индукции возможно несколькими путями. Применением термомагнитной обработки, приводящей к ориентированному росту кристаллов из аморфной матрицы [33]. Высокая температура распада фазы

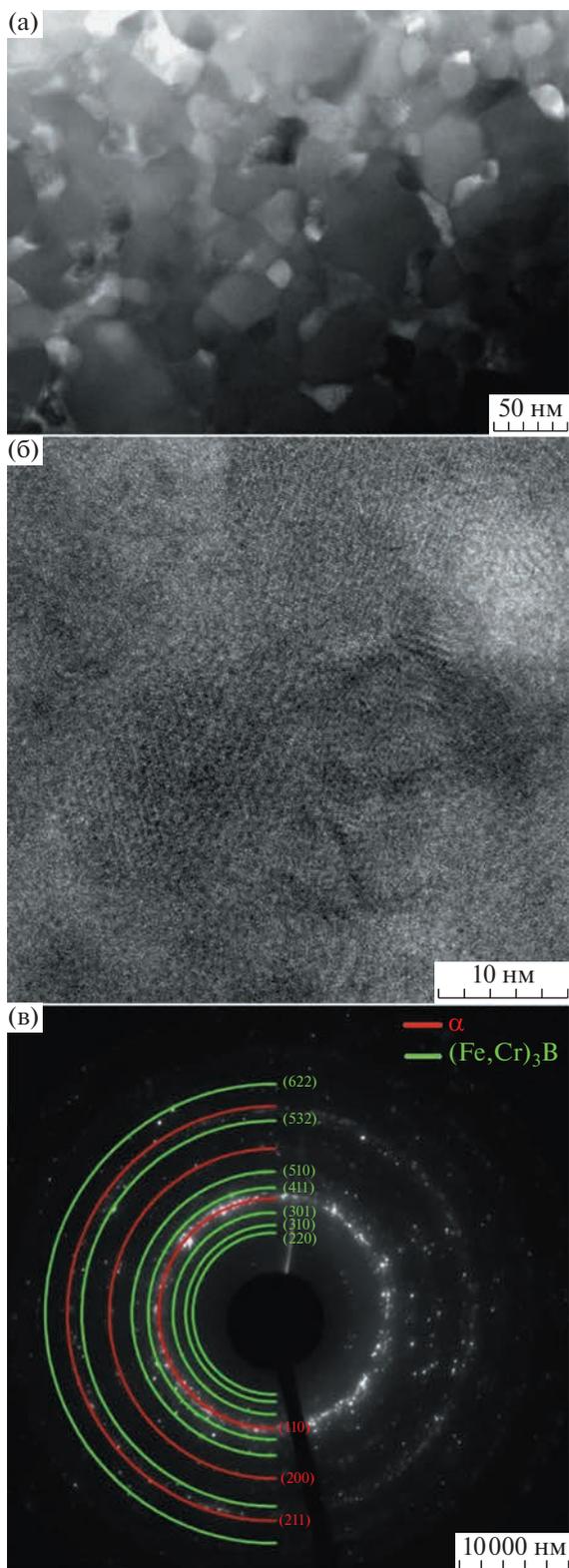


Рис. 3. ПЭМ/СПЭМ-изображения сплава $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$, $x = 6$: (а) изображения СПЭМ в режиме темного поля, (б) ПЭМ высокого разрешения и (в) дифракционная картина выбранной области.

$(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$ позволяет применять низкотемпературную термомагнитную обработку, направленную на прохождение спинодального распада α -твердого раствора [9]. Кроме того, коэрцитивная сила сплавов зависит от размера зерна. Таким образом, оптимизация режимов термической обработки является перспективным направлением исследований для получения высококоэрцитивного состояния в сплавах $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Cr}-\text{B}-\text{Si}$ с аморфной структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом быстрой закалки получены ленты сплавов $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$ (ат. %), где $x = 0-10$. Установлено, что критическая толщина ленты увеличивается с увеличением содержания бора и составляет 40 мкм для сплавов с $x = 0$; 2 и меньше 18 мкм для сплава с $x = 10$.

Показано, что с увеличением содержания бора в составе механизм кристаллизации сплавов изменяется с первичной кристаллизации α -твердого раствора на эвтектический, в результате которого образуется наноразмерная смесь α -твердого раствора и высокотемпературная метастабильная фаза $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$, стабильная до температуры 750°C .

Установлено, что формирование наноразмерной эвтектической смеси $[\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}]$ в процессе кристаллизации аморфной фазы является причиной получения высококоэрцитивного состояния в быстрозакаленных сплавах на основе системы $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Cr}$, легированных Si и B.

Показано, что для получения материалов с высоким комплексом магнитотвердых свойств наиболее перспективными являются аморфные сплавы $(\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{24}\text{Co}_{14})_{76+x}\text{B}_{23-x}\text{Si}_1$, содержащие в своем составе от 84 ($x = 8$) до 80 ($x = 4$) ат. % металлов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00293, <https://rscf.ru/project/22-79-00293/>, Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, г Москва). Авторы выражают благодарность Междисциплинарному ресурсному центру “Нанотехнологии” СПбГУ за помощь в проведении исследований ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lucarini S., Hossain M., Garcia-Gonzalez D.* Recent advances in hard-magnetic soft composites: Synthesis, characterisation, computational modelling, and applications // *Compos. Struct.* 2022. V. 279. P. 114800.
2. *Coey J.M.D.* Permanent magnet applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 248. № 3. P. 441–456.
3. *Coey J.M.D.* Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // *Engineering.* 2020. V. 6, № 2. P. 119–131.

4. Wallace W.E. Rare Earth-Transition metal permanent magnet materials // Prog. Solid State Chem. 1985. V. 16. № 3. P. 127–162.
5. Kumari A., Kumar Sahu S. A comprehensive review on recycling of critical raw materials from spent neodymium iron boron (NdFeB) magnet // Sep. Purif. Technol. 2023. P. 123527.
6. Kurima K., Satoshi H. Chapter 208 Permanent magnets. 2001. P. 515–565.
7. Tan X.H., Xu H., Bai Q., Zhao W.J., Dong Y.D. Magnetic properties of Fe–Co–Nd–Y–B magnet prepared by suction casting // J. Non. Cryst. Solids. 2007. V. 353. № 4. P. 410–412.
8. Li H.X., Lu Z.C., Wang S.L., Wu Y., Lu Z.P. Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 103. № January. P. 235–318.
9. Ushakova O.A., Dinislamova E.H., Gorshenkov M.V., Zhukov D.G. Structure and magnetic properties of Fe–Cr–Co nanocrystalline alloys for permanent magnets // J. Alloys Compd. 2014. V. 586. P. S291–S293.
10. Mohapatra J., Xing M., Elkins J., Liu J. P. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys // J. Alloys Compd. 2020. V. 824. P. 153874.
11. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A. Spinodal decomposition in ternary Fe–Cr–Co system // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 250–256.
12. Iwama Y., Takeuchi M. Spinodal Decomposition in Alnico 8 Magnet Alloy // Trans. Japan Inst. Met. 1974. V. 15. № 5. P. 371–377.
13. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials // Acta Mater. Acta Materialia Inc. 2013. V. 61. № 3. P. 718–734.
14. Chin T.-S., Lin C.Y., Lee M.C., Huang R.T., Huang S.M. Bulk nano-crystalline alloys // Mater. Today. 2009. V. 12. № 1–2. P. 34–39.
15. Abrosimova G.E., Aronin A.S. The fine structure of FCC nanocrystals in Al- and Ni-based alloys // Phys. Solid State. 2002. V. 44. № 6. P. 1003–1007.
16. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kir'janov Y.V., Gloriant T.F., Greer A.L. Nanostructure and microhardness of AL86NI11YB3 nanocrystalline alloy // Nanostructured Mater. 1999. V. 12. № 5–8. P. 617–620.
17. Noskova N.I., Shulika V.V., Potapov A.P. Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline soft magnetic Fe_{73.5-x}Co_xCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloys // Phys. Met. Metallogr. 2006. V. 102. № 5. P. 506–511.
18. Faupel F., Frank W., Macht M.-P., Mehrer H., Naundorf V., Rätzke K., Schober H.R., Sharma S.K., Teichler H. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. № 1. P. 237–280.
19. Mushnikov N.V., Potapov A.P., Shishkin D.A., Protasov A.V., Golovnya O.A., Shchegoleva N.N., Gaviko V.S., Shunyaev K.Y., Bykov V.A., Starodubtsev Y.N., Belozherov V.Y. Magnetic properties and structure of nanocrystalline FINEMET alloys with various iron contents // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. № 7. P. 663–670.
20. Kataev V.A., Starodubtsev Y.N., Mikhalytsyna E.A., Belozherov V.Y., Tsyngalov R.V. Magnetic properties and induced anisotropy of nanocrystalline Fe_{72.5-x}Ni_xCu_{1.1}Nb_{1.9}Mo_{1.5}Si_{14.3}B_{8.7} alloys // Phys. Met. Metal. 2017. V. 118. № 6. P. 558–563.
21. Hono K., Ping D.H., Ohnuma M., Onodera H. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy // Acta Mater. 1999. V. 47. № 3. P. 997–1006.
22. Suryanarayana C., Inoue A. Iron-based bulk metallic glasses // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. № 3. P. 131–166.
23. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta Mater. 2000. V. 48. № 1. P. 279–306.
24. Pawlik P. Glass formability of Fe–Co–Pr–Dy–Zr–B alloys and magnetic properties following devitrification // Scr. Mater. 2003. V. 49. № 8. P. 755–760.
25. Li J.W., He A.N., Shen B.L. Effect of Tb addition on the thermal stability, glass-forming ability and magnetic properties of Fe–B–Si–Nb bulk metallic glass // J. Alloys Compd. 2014. V. 586. P. S46–S49.
26. Zhang W., Inoue A. Bulk nanocomposite permanent magnets produced by crystallization of (Fe,Co)–(Nd,Dy)–B bulk glassy alloy // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 9. P. 1610–1612.
27. Zhang W.Y., Stoica M., Eckert J., Yu P., Jiang J.Z. Preparation of bulk Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B nanocomposite magnets with high rare earth content // Intermetallics. 2008. V. 16. № 3. P. 341–344.
28. Zhukov D.G., Shubakov V.S., Zhukova E.K., Gorshenkov M.V. Phase transformation in rapidly quenched Fe–Cr–Co–Mo–Ti–Si–B alloys // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 327. P. 032062.
29. Sun H., Wang Y. Glass Forming Ability, Thermal Stability, and Magnetic Properties of FeCoNiBSi Alloys with Different B Contents // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 2018. P. 1–6.
30. Wang F., Inoue A., Kong F.L., Han Y., Zhu S.L., Shalaan E., Al-Marouki F. Formation, thermal stability and mechanical properties of high entropy (Fe, Co, Ni, Cr, Mo)-B amorphous alloys // J. Alloys Compd. 2018. V. 732. P. 637–645.
31. Zhao X., Li L., Bao K., Zhu P., Tao Q., Ma S., Liu B., Ge Y., Li D., Cui T. Synthesis and characterization of a strong ferromagnetic and high hardness intermetallic compound Fe₃B // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 46. P. 27425–27432.
32. Pal S.K., Diop L.V.B., Skokov K.P., Gutfleisch O. Magnetic properties of Mo-stabilized bulk Fe₃B magnet // Scr. Mater. 2017. V. 130. P. 234–237.
33. Han X., Sun J., Liu T., Wang H., Zhang Y., Cui C. Effects of magnetic field and annealing on the structure and magnetic properties of Alnico ribbons // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 715–724.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71'21

СТРУКТУРА ЛИТОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Al_2Au
С ДОБАВКОЙ Cu

© 2023 г. Е. Г. Волкова^{а, *}, Б. Д. Антонов^б, В. А. Завалишин^а, Ю. В. Князев^а,
А. А. Гаврилова^{а, с}, А. Ю. Волков^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 18/20, Екатеринбург, 620990 Россия

^сУральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620219 Россия

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

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Смесь порошков интерметаллида Al_2Au и меди была скомпактирована и затем расплавлена в атмосфере аргона с получением слитка $Al_2Au + Cu$. Изучение структуры сплава выявило формирование ярко окрашенных областей интерметаллической фазы Al_2Au , которые находятся в матрице из интерметаллида $AlAu$. Внутри $AlAu$ -матрицы обнаружены тонкие прожилки, обогащенные медью. Измерены оптические характеристики полученного тройного соединения. Проведено микроиндентирование интерметаллических фаз, определены значения их микротвердости и контактного модуля упругости.

Ключевые слова: интерметаллиды, система золото–алюминий, микроструктура, микротвердость, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600028, **EDN:** WVEGAR

ВВЕДЕНИЕ

Получение сплавов золота различных цветовых оттенков всегда представляло как научный, так и практический интерес. В настоящее время промышленностью освоены и выпускаются сплавы золота белого (с палладием или никелем), красного (с медью) и зеленого (с повышенным содержанием серебра) цветов [1]. Дальнейшее расширение цветовых комбинаций оказалось возможным только с привлечением углубленных научных исследований и благодаря последним технологическим достижениям [2]. На сегодняшний день считается, что основным способом решения этой проблемы является получение и использование яркоокрашенных интерметаллидов на основе золота. К примеру, известно, что интерметаллид золота с алюминием имеет пурпурный цвет [1], соединение золота с индием приводит к получению голубого цвета, а введение галлия в золото дает возможность получить темносиний, почти черный цвет [2, 3]. Все эти соединения являются интерметаллидами со стехиометрией AuX_2 ($X = Al, Ga, In$), имеют кристаллическую структуру типа CaF_2 и, как все интерметаллиды, являются очень хрупкими. Очевидно, что даже небольшое повышение пластических свойств ин-

терметаллидов позволит резко расширить область их практического использования. Именно по этой причине различные научные группы проводят активные исследования в этом направлении [3–8].

Установлено, что добавка третьего элемента в интерметаллид может привести к формированию двухфазной структуры, в которой хрупкая фаза находится в прослойках другой, более пластичной фазы [2, 3]. Поскольку отклонение от стехиометрии вызывает деградацию цвета интерметаллида, очевидно, что количество легирующей добавки ограничено несколькими процентами.

Попытки использования метода порошковой металлургии для получения массивных образцов из многофазных интерметаллических соединений на основе Al_2Au достаточно подробно освещены в научной литературе [1–4]. Как сообщалось в [1], существуют патенты с описанием процессов получения, прессования и спекания смесей, содержащих от 7 до 30 мас. % порошков кобальта, никеля или палладия в золото-алюминиевом порошке. К настоящему времени для повышения пластических свойств интерметаллидов золота апробированы добавки: Si, Mg, Ca, Zn, Mn, Ag, Ni, Cu, Sn и др. [1–5]. В работах [9, 10] описаны сложные твердо-

тельные реакции, которые проходят в ходе помола в шаровой мельнице (ПШМ) смеси порошков алюминия и меди. Все исследователи отмечают, что легирование интерметаллида сопряжено с некоторыми сложностями. Как правило, для этого сначала измельчают исходный интерметаллид, затем в этот порошок добавляют пластифицирующий элемент и переплавляют полученную смесь [4].

Для получения массивного образца интерметаллического соединения Al_2Au с добавкой 4 мас. % Cu в нашей работе использован совершенно иной подход. Порошок искомого тройного соединения был получен методом ПШМ компонентов. Это позволяет одновременно решить сразу несколько задач. Во-первых, синтезированный методом ПШМ бинарный интерметаллид Al_2Au имеет более высокую чистоту по сравнению с образцами, полученными традиционным методом плавки [1]. Более того, механосинтез порошков Al_2Au и Cu позволяет получить твердый раствор меди в интерметаллиде [6], что способствует формированию более равновесного фазового состава в литом образце. Кроме того, зарубежные исследователи неоднократно наблюдали повышенную пористость образцов интерметаллида Al_2Au , которые были получены путем послойного магнетронного напыления элементов [11]. Этот эффект вызван различием скоростей диффузии алюминия и золота, что приводит к эффекту Киркендалла, и, как следствие, к возникновению пор [12].

Поскольку плавка полученного таким способом порошка никогда ранее не применялась, а структура, фазовый состав, микротвердость и оптические свойства интерметаллида Al_2Au с добавкой Cu неизвестны, решению этих вопросов посвящено данное исследование.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованный нами способ получения порошка соединения Al_2Au с добавкой 4 мас. % Cu подробно описан в работе [6]. Перед плавкой этот порошок компактировали в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3 мм. Для повышения плотности компакта использовали дополнительное гидростатическое прессование под давлением 1 ГПа. Выплавку проводили при температуре $1200^\circ C$ в атмосфере аргона под давлением 0.1 атм, слиток охлаждали со скоростью 5–10 град/мин. Полученный образец сохранил форму компакта, под его рыхлой наружной поверхностью был обнаружен плотный слиток хорошего качества. Для проведения исследований из этого слитка были нарезаны образцы с использованием электроэрозионного станка.

Структуру изучали с помощью сканирующего микроскопа (СЭМ) QUANTA 200 FEI. Микроин-

дентирование проводили при комнатной температуре с помощью прибора Nanotest 600 с использованием индентора Берковича. Использовали интервал нагрузок от 2 мН до 800 мН. Согласно ISO 14577 [13], время нагружения составляло 5 с, время выдержки: 20 с, время разгрузки: 5 с.

Количество измерений: 4, расстояние между центрами отпечатков в 3 раза превышало средний размер отпечатка. Кривые нагружение–разгрузка анализировали Oliver–Pharr методом [14].

На основе данных микроидентирования были рассчитаны следующие параметры: отношение твердости при вдавливании к модулю упругости – H/E^* , степенное отношение – H^3/E^{*2} и показатель пластичности $\delta_a = 1 - (W_e/W_t)$, где W_e – работа обратной упругой деформации вдавливания, W_t – общая механическая работа вдавливания. Эти показатели характеризуют способность материала сопротивляться упругопластическому деформированию [15].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku методом непрерывной съемки со скоростью $4^\circ/\text{мин}$. Излучение $CuK\alpha$ было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

Оптические свойства образца исследовали эллипсометрическим методом на двух спектральных установках, созданных на основе призмных спектрометров Spectromom 204 (УФ и видимая области спектра) и ИКС 12 (ИК диапазон).

Оптические снимки поверхности образца получены с помощью микроскопа “Альтами” MET1С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено оптическое изображение полированного образца, вырезанного из центральной части полученного слитка. В микроструктуре наблюдаются зерна пурпурного цвета, которые находятся внутри серой матрицы с желтыми прожилками. Яркий пурпурный цвет является характерным признаком интерметаллида Al_2Au (зерна этой фазы отмечены как (1) на рис. 1).

На основе работ [2, 3] можно предположить, что светло-серая матрица (2) на рис. 1 является фазой $AlAu$. Кроме того, внутри матрицы наблюдаются тонкие прожилки еще одной фазы (3). Методом секущих на оптических снимках была оценена объемная доля фазы (3), ее содержание не превышает 6%.

Результат РСА-исследования слитка приведен на рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма (см. рис. 2) содержит рефлексы от интерметаллических фаз Al_2Au и $AlAu$, также присутствуют слабые отражения от золота. Присутствие на рентгенограмме сильных линий интерметаллида $AlAu$

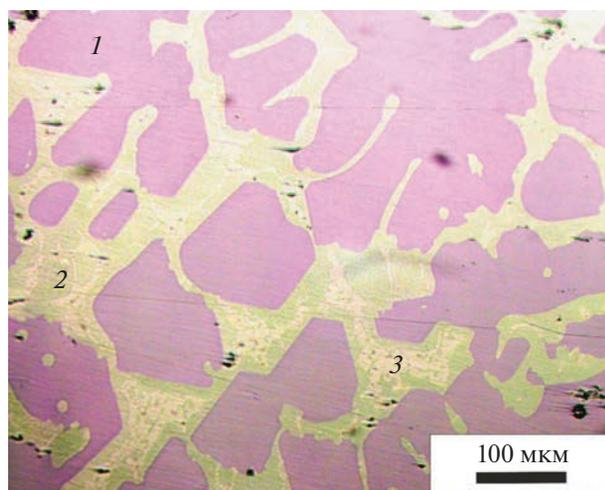


Рис. 1. Оптическая микроскопия структуры литого сплава Al_2Au с добавкой Cu : 1 – фаза Al_2Au ; 2 – фаза AlAu ; 3 – прожилки фазы AlAu , обогащенной Cu .

говорит о том, что в ходе плавки некоторая часть интерметаллида Al_2Au разложилась с образованием алюминия и AlAu . Более того, ранее, в исходном Al_2Au -порошке были обнаружены следы алюминия [5].

Однако на рис. 2 каких-либо отражений от Al не наблюдается. Можно сделать вывод, что в дальнейшем, для предотвращения испарения алюминия при плавке соединений на основе Al_2Au необходимо повысить давление аргона в печи.

СЭМ-исследование подтвердило наличие двух фаз в микроструктуре литого сплава. Темные области (1) справа и слева на рис. 3 – это интерметаллидная фаза Al_2Au . Интерметаллид AlAu выглядит как широкая серая область (2) в центральной части рис. 3. Это подтверждается кривыми

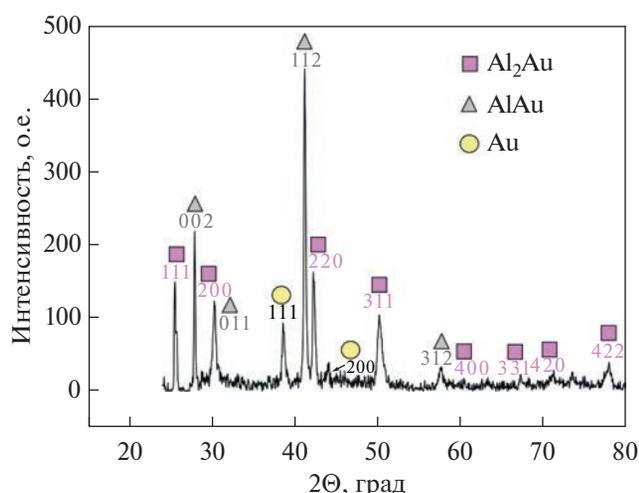


Рис. 2. Дифрактограмма, полученная со слитка.

распределения элементов: при переходе от Al_2Au фазы к AlAu фазе наблюдается снижение содержания Al при практически неизменном содержании Au . В центральной части AlAu -фазы имеется светлая полоска (3), которая обогащена по меди.

Очевидно, что формирование структуры сплава происходило при охлаждении, и поэтому последовательность выделения фаз определялась температурой их кристаллизации. Интерметаллическая фаза Al_2Au имеет самую высокую температуру перехода ликвидус–солидус ($\sim 1060^\circ\text{C}$), и поэтому при охлаждении она образуется первой. Фаза AlAu кристаллизуется при значительно более низкой температуре ($\sim 625^\circ\text{C}$) [1]. Поскольку растворимость третьих элементов в интерметаллидах на основе золота очень низкая [2], то основная часть атомов меди вытесняется из фаз Al_2Au и AlAu . Как следует из кривых распределения элементов на рис. 3, основная часть меди сосредоточена в центральной части фазы AlAu и имеет форму прожилок. Из этого можно сделать вывод, что обогащенная медью часть расплава кристаллизуется последней.

В работе были проведены эксперименты по микроиндентированию поверхности слитка в широком интервале нагрузок. На рис. 4 представлены зависимости микротвердости (H) и контактного модуля упругости (E^*) от приложенной нагрузки (P), которые получены на участках структуры, содержащих фазы: Al_2Au и AlAu . Установлено, что микротвердость сильно зависит от величины приложенной нагрузки. Как видно на рис. 4а, с увеличением приложенной нагрузки от 2 мН (крайние левые точки на кривых) до 800 мН (крайние правые точки на кривых) происходит заметное снижение значений микротвердости. К

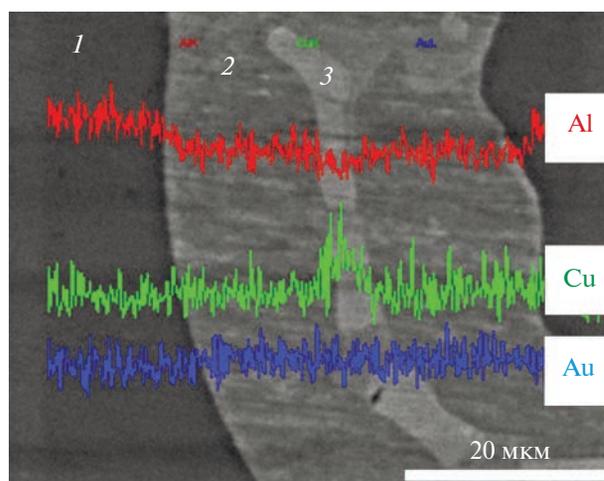


Рис. 3. Результаты СЭМ-исследования образца, изображение во вторичных электронах. Кривые распределения элементов: 1 – фаза Al_2Au ; 2 – фаза AlAu ; 3 – фаза AlAu , обогащенная медью.

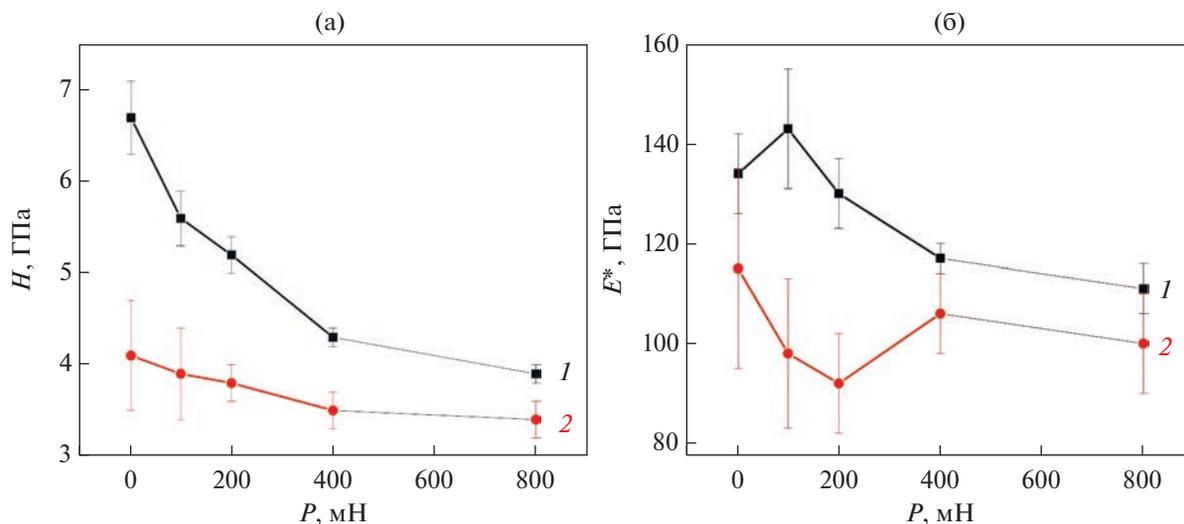


Рис. 4. Зависимости микротвердости (H) (а) и контактного модуля упругости (E^*) (б) от приложенной нагрузки (P) (измерения проводили в областях Al_2Au - (1) и AlAu - (2) фаз).

примеру, микротвердость Al_2Au -фазы падает от 6.8 до 4.0 ГПа (кривая 1 на рис. 4а). Соответственно значение микротвердости фазы AlAu снижается с 4.1 до 3.5 ГПа (кривая 2 на рис. 4а). Очевидно, что обнаруженные особенности деформационного поведения интерметаллических фаз требуют объяснения.

Анализ литературных источников показал, что зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки неоднократно наблюдалась ранее в ходе наноиндентирования различных материалов [13]. Выявлено, что величина микротвердости, полученная в результате наноиндентирования, близка к микротвердости, измеренной с использованием традиционной методики, только для глубоких отпечатков. В англоязычной литературе это явление получило название “the indentation size effect” (“эффект размера отпечатка”), и его возникновение обусловлено сложной взаимосвязью особенностей формы наноиндентора и наномеханическими свойствами самого материала. Упрощенно говоря, с повышением твердости материала и уменьшением нагрузки на образец все возрастающую роль в формировании отпечатка начинает играть несовершенство формы кончика индентора. Отсюда следует, что при анализе данных разных исследователей наиболее корректным является сравнение результатов индентирования, полученных при сопоставимых нагрузках. Действительно, наши результаты на рис. 4а, которые были получены при 2 мН, очень хорошо согласуются со значениями микротвердости покрытий из Al_2Au и AlAu , индентирование которых было проведено в работе [11] при близких нагрузках.

В табл. 1 приведены параметры H/E^* , H^3/E^{*2} и δ_a , характеризующие способность интерметаллических фаз Al_2Au и AlAu сопротивляться упруго-пластическому деформированию при нагрузке $P = 800$ мН. В целом можно сказать, что значения приведенных в таблице параметров достаточно близки. Небольшое различие наблюдается только для отношения H^3/E^{*2} . Показатели пластичности δ_a являются низкими для обеих фаз.

Полученные для интерметаллидов характеристики H/E^* , H^3/E^{*2} и δ_a можно сравнить с аналогичными характеристиками цементированной поверхности стали AISI 321, характеризующейся повышенным сопротивлением упруго-пластическому деформированию [15].

Кроме того, на рис. 4б можно видеть сложную зависимость контактного модуля упругости обеих фаз от величины приложенной нагрузки. В целом, сравнение положения крайних левой и правой точек на рис. 4б демонстрирует небольшое уменьшение значения E^* с повышением нагрузки. Различия механизмов деформации фаз Al_2Au и AlAu хорошо видны при сравнении отпечатков микроиндентора на рис. 5а и 5б.

В области фазы Al_2Au формируются четкие отпечатки с прямыми границами (см. рис. 5а). Это позволяет сделать вывод о пластическом течении

Таблица 1. Параметры H/E^* , H^3/E^{*2} и δ_a для фаз Al_2Au и AlAu при нагрузке $P = 800$ мН

Фаза	H/E^*	H^3/E^{*2} , ГПа	δ_a
Al_2Au	0.035	0.0048	0.69
AlAu	0.034	0.0039	0.68

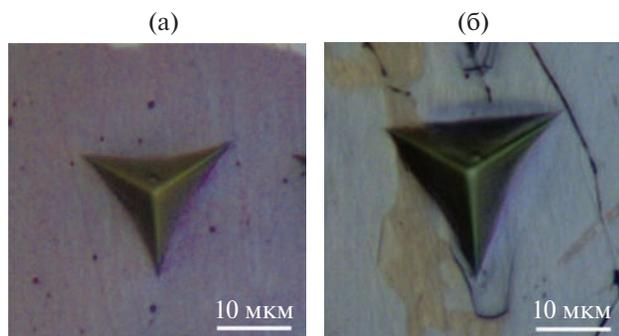


Рис. 5. Оптическая микроскопия отпечатков индентора в фазах Al_2Au (а) и AlAu (б), $P = 800$ мН.

материала при вдавливании индентора. В свою очередь, после микроиндентирования в границах фазы AlAu фиксируются трещины, и, кроме того, наблюдается четко выраженное изменение цвета вокруг отпечатков (см. рис. 5б).

При сравнении рис. 5а и 5б хорошо видно, что размер отпечатка в области фазы AlAu несколько больше. Для минимизации влияния соседних фаз на результат измерения, индентирование необходимо проводить на определенном расстоянии от ближайшей границы. Однако оказалось, что это требование можно выполнить только для зерен фазы Al_2Au (см. рис. 5а). В свою очередь, при индентировании участков фазы AlAu отпечаток практически каждый раз касался полосы обогащенной медью (см. рис. 5б). Более того, форма отпечатка в области фазы AlAu была искажена даже на макси-

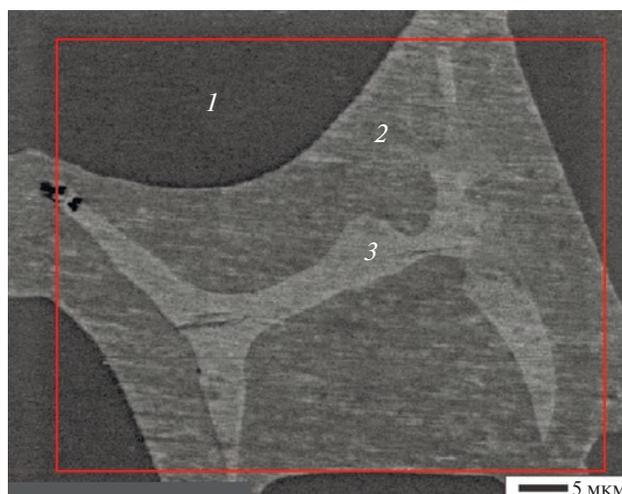


Рис. 6. СЭМ-изображение структуры литого сплава, изображение во вторичных электронах: 1 – фаза Al_2Au , 2 – фаза AlAu , 3 – фаза AlAu , обогащенная медью.

мальном удалении от фазовой границы (смотри правый край отпечатка на рис. 5б).

Искажение формы отпечатка значительно увеличивает погрешность измерения при микроиндентировании. Так, максимальная погрешность измерения H и E^* в диапазоне нагрузок от 100 до 800 мН не превышает 8% для фазы Al_2Au , но возрастает до 15% для фазы AlAu . При нагрузке 2 мН максимальная погрешность составила 12 и 33% соответственно. Таким образом, необычная зависимость контактного модуля упругости от приложенной нагрузки на рис. 4б может быть объяснена искажением формы отпечатков в области AlAu фазы (см. рис. 5б) и, как следствие, большой погрешностью измерений.

Согласно выводам различных исследователей [2, 3], наличие ограниченного количества AlAu -фазы в сплавах пурпурного золота считается полезным, поскольку пластические свойства этой фазы несколько выше по сравнению с очень хрупким интерметаллидом Al_2Au . Это не согласуется с нашими результатами. Действительно, почти все отпечатки в границах фазы AlAu имеют неровные границы и окружены трещинами (см. рис. 5б).

Можно предположить, что свойства интерметаллических $\text{Al}-\text{Au}$ -фаз в исследуемом тройном сплаве изменились под влиянием легирования их медью. Для решения этого вопроса был проведен элементный анализ участка поверхности литого образца (см. рис. 6 и табл. 2).

Как хорошо видно из табл. 2, обе интерметаллические фазы содержат небольшое количество меди (приблизительно по 1 ат. % в участках 1 и 2 на рис. 6). Ранее мы показали [6], что при помоле в шаровой мельнице порошковой смеси, состоящей из меди и Al_2Au , некоторая часть Cu -атомов

Таблица 2. Содержание элементов в различных участках образца, отмеченных на рис. 6

Элементы	мас. %	ат. %
Усредненные данные		
Al	12.3	49.7
Cu	1.4	2.5
Au	86.3	47.8
Участок 1		
Al	17.3	60.1
Cu	0.7	1.0
Au	82.0	38.9
Участок 2		
Al	11.2	47.5
Cu	0.5	1.0
Au	88.3	51.5
Участок 3		
Al	11.5	45.5
Cu	5.6	9.4
Au	82.9	45.1

встраивается в кристаллическую решетку интерметаллида и формирует с ним твердый раствор. Параметр решетки тройного соединения при этом слегка уменьшается. Полученные в данной работе результаты (см. табл. 2) показали, что формирование твердых растворов меди в интерметаллидах $\text{Al}-\text{Au}$ происходит не только в ходе механосинтеза, но также и при плавлении тройной смеси. Согласно результатам проведенного исследования, соотношение компонентов в обогащенных медью прожилках (участок 3 на рис. 6) составляет: $45.5\text{Al}-45.1\text{Au}-9.4\text{Cu}$ (ат. %). Таким образом, соотношение Al и Au в этих областях близко к стехиометрии AlAu . Как следует из изотермического разреза системы $\text{Au}-\text{Al}-\text{Cu}$, опубликованного в [16], указанный состав соответствует области β -фазы, обладающей эффектом памяти формы [16, 17]. При измерении микротвердости этой фазы вокруг отпечатков образуются колонии мартенсита деформации [18]. Вероятно, содержание β -фазы в исследуемом интерметаллическом соединении ниже порога обнаружения РСА-методом (см. рис. 2), но ее количества вполне достаточно, чтобы внести искажения в форму отпечатка при микроиндентировании (см. рис. 5б). Поскольку медь и золото имеют неограниченную растворимость в решетках друг друга, можно предположить, что часть меди не реагирует с интерметаллидом, а образует твердый раствор с золотом. Слабые рефлексы на рентгенограмме не позволили нам определить параметр решетки золота и уточнить состав твердого раствора.

Согласно элементному анализу литого образца, в фазе Al_2Au растворено около 1 ат. % Cu . Однако известно, что даже небольшое отклонение от стехиометрии вызывает деградацию яркого пурпурного цвета интерметаллида Al_2Au [1–3]. Кроме того, в исследуемом слитке содержится бесцветная фаза на основе интерметаллида AlAu с разным содержанием меди. В то же время очевидно, что во избежание обесцвечивания всего соединения объемные доли дополнительных фаз должны быть весьма ограниченными. К этим рассуждениям следует добавить, что добавка меди несколько изменяет электронную структуру всех фаз и поэтому вносит свой вклад в цвет всего сплава. Поэтому возникает необходимость в проведении оптического исследования поверхности полученного слитка.

На рис. 7 точками представлена энергетическая зависимость отражательной способности $R(E)$ исследуемого материала. При низких энергиях света (диапазоны красного и ИК излучения) отражение образца $\text{Al}_2\text{Au} + \text{Cu}$ является высоким, достигая почти 95% на краю низкочастотного диапазона. С ростом энергии на данной кривой в локальном интервале $\sim 1.5-3.5$ эВ наблюдается существенный провал, минимум которого лока-

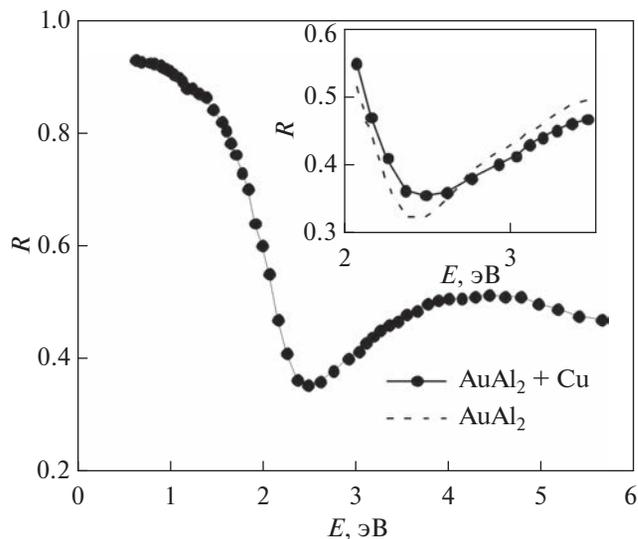


Рис. 7. Энергетическая зависимость отражательной способности слитка Al_2Au с добавкой Cu и на вставке — тонкопленочного образца Al_2Au .

лизован вблизи 2.5 эВ. Происхождение данного минимума связано с селективным поглощением света в видимом (желтом и зеленом) диапазоне спектра. Такая избирательность в абсорбции светового излучения обусловлена особенностями электронной структуры Al_2Au [19] и является причиной его яркой пурпурной окраски, а именно, смещения красного и сине-фиолетового цветов.

Для сравнения на рис. 7 (вставка) показан спектр отражательной способности ранее изученного нами покрытия из интерметаллида Al_2Au [8]. Сопоставление спектров отражательной способности слитка $\text{Al}_2\text{Au} + \text{Cu}$ и тонкопленочного образца интерметаллида Al_2Au показало, что наблюдаемый провал на кривой $R(E)$, при сохранении его формы, отличается увеличением ширины данной аномалии и уменьшением её глубины в тройном соединении по сравнению с бинарным примерно на 10%.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированный методом ПШМ порошок тройной смеси $\text{Al}_2\text{Au} + \text{Cu}$ можно использовать для получения слитка интерметаллического соединения Al_2Au с добавкой Cu .
2. Обнаружено, что в полученном слитке интерметаллического соединения Al_2Au с добавкой Cu образуются две фазы: Al_2Au и AlAu , формирует-ся твердый раствор меди в интерметаллиде AlAu .
3. Обе фазы Al_2Au и AlAu , имеют высокие значения микротвердости и контактного модуля упругости. Характеристики H/E^* , H^3/E^{*2} свидетельствуют о повышенном сопротивлении мате-

риала упругопластическому деформированию. Показатели пластичности δ_a имеют низкие значения.

4. По сравнению с бинарным интерметаллидом Al_2Au , пурпурный цвет у тройного интерметаллического соединения $\text{Al}_2\text{Au} + 4 \text{ мас. \% Cu}$ сохраняется, но несколько ослабевает.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (темы “Структура” № 122021000033-2 и “Давление” № 122021000032-5).

Электронно-микроскопические исследования проводились в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН. Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Supansomboon S., Maarooft A., Cortie M.B.* Purple glory: the optical properties and technology of AuAl_2 coatings // *Gold Bulletin*. 2008. V. 41. № 4. P. 296–304.
2. *Klotz U.E.* Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics – Part I: Properties and surface processing // *Gold Bulletin*. 2010. V. 43. № 1. P. 4–10.
3. *Fischer-Bühner G., Basso A., Poliero M.* Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics – Part II: Investment casting and related alloy design // *Gold Bulletin*. 2010. V. 43. № 1. P. 11–20.
4. *Yamazaki S., Ishii N., Sawada K.* Noble metal ornament member and its production method, and ornament part and accessory part, Japanese Patent JP 2003/183710 (2003).
5. *Волков А.Ю., Уймин М.А., Мысик А.А., Новожинов В.И., Волкова Е.Г., Шеголева Н.Н., Князев Ю.В., Козлов К.А.* Синтез интерметаллида AuAl_2 из наноразмерных порошков золота и алюминия // *Неорганич. материалы*. 2011. Т. 47. № 5. С. 528–534.
6. *Volkova E.G., Kozlov K.A., Antonov B.D., Murzakaev A.M., Zavalishin V.A., Livinets A.A., Volkov A.Yu.* Alloying of Al_2Au intermetallic compound with Cu by the ball milling technique // *J. Alloys Compounds*. 2022. V. 900. P. 163429.
7. *Волкова Е.Г., Волков А.Ю., Антонов Б.Д.* Структура интерметаллида Al_2Au , полученного методом механосинтеза // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 7. С. 693–702.
8. *Volkova E.G., Knyazev Yu.V., Kozlov K.A., Antonov B.D., Volkov A.Yu.* Microstructure and optical properties of the Al_2Au intermetallic compound synthesized by ball milling technique // *J. Alloys Compounds*. 2019. V. 811. P. 151989–151996.
9. *Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736.
10. *Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмериков С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Поляков С.Н., Ляхов Н.З.* Механохимическое формирование твердого раствора алюминия в меди // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 4. С. 396–401.
11. *Mozer M., Mayrhofer P.H., Ross I.M., Rainforth W.M.* Microstructure and mechanical properties of sputtered intermetallic Al–Au coatings // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 023523.
12. *Cretu C. and Van der Lingen E.* Coloured gold alloys // *Gold Bulletin*. 1999. V. 32. P. 115–126.
13. *Bočan J., Maňák J., Jäger A.* Nanomechanical analysis of AZ31 magnesium alloy and pure magnesium correlated with crystallographic orientation // *J. Mat. Sci. Eng. A*. 2015. V. 644. P. 121–128.
14. *Oliver W.C. and Pharr G.M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mat. Res.* 1992. V. 7. P. 1564–1583.
15. *Саврай П.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л.* Влияние жидкостной цементации при пониженной температуре на микромеханические характеристики метастабильной аустенитной стали // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 10. С. 1109–1115.
16. *Bhatia V.K., Levey F.C., Kealley C.S., Dowd A., Cortie M.B.* The aluminium–copper gold ternary system // *Gold Bulletin*. 2009. V. 42. P. 201–208.
17. *Levey F.C., Cortie M.B., Cornish L.A.* Determination of the 76 wt % Au section of the Al–Au–Cu phase diagram // *J. Alloy. Comp.* 2003. V. 354. P. 171–180.
18. *Levey F.C., Cortie M.B., Cornish L.A.* Hardness and colour trends along the 76 wt. % Au (18.2 carat) line of the Au–Cu–Al system // *Scripta Mater.* 2002. V. 47. P. 95–100.
19. *Hsu L.-S., Guo G.-Y., Denlinger J.D., Allen J.W.* Experimental and theoretical study of the electronic structure of AuAl_2 // *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. V. 62. P. 1047–1054.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.951

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ
С НАСЫЩЕНИЕМ АМПЛИТУДНО-ЗАВИСИМОГО
ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ, УМЕНЬШАЮЩИМСЯ С РОСТОМ ЧАСТОТЫ

© 2023 г. В. Е. Назаров^а, *, С. Б. Кияшко^а

^аИнститут прикладной физики РАН, ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: v.e.nazarov@appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

В результате модификации квазистатических упругого и неупругого гистерезисов предложены динамические гистерезисные уравнения состояния кристаллических твердых тел с частотно-зависимым насыщением амплитудно-зависимого внутреннего трения, уменьшающимся с ростом частоты. Методом возмущений исследовано нелинейное распространение первоначально гармонических продольных упругих волн в стержнях из таких материалов. Проведен численный, графический и сравнительный анализ полученных решений и выявлены характерные амплитудно-частотные зависимости нелинейных волновых эффектов. Предложена методика определения вида динамических гистерезисов для кристаллических твердых тел с частотно-зависимым насыщением амплитудно-зависимого внутреннего трения.

Ключевые слова: металлы, упругие волны, амплитудно-зависимое внутреннее трение, насыщение гистерезисных потерь, частотная зависимость

DOI: 10.31857/S001532302360020X, EDN: WVGRKQ

ВВЕДЕНИЕ

При распространении интенсивных первоначально гармонических волн (ПГВ) в кристаллических (или поликристаллических) твердых телах (металлах, сплавах, горных породах) наблюдаются эффекты амплитудно-зависимого внутреннего трения (АЗВТ) – нелинейные потери и изменение скорости распространения волн [1–4], а также генерация их высших гармоник [5]. Явление АЗВТ традиционно объясняется в рамках квазистатических гистерезисных уравнений состояния $\sigma = \sigma(\epsilon)$, где σ – напряжение, ϵ – деформация. Площадь $S(\epsilon_m)$ петель (или петли) гистерезиса определяет нелинейное затухание волны, или декремент затухания (ДЗ), а среднее (по периоду волны) значение $\langle \sigma_\epsilon(0) - \sigma_\epsilon(\epsilon_m) \rangle$ – нелинейную поправку к скорости волны или дефект модуля упругости (ДМУ), где ϵ_m – амплитуда деформации. Для описания АЗВТ используют два основных вида квазистатических гистерезисов: упругий (или гистерезис отрыва) и неупругий (гистерезис трения или пластический гистерезис) [1–4]. Для упругого гистерезиса $\sigma(0) = 0$, а для неупругого – $\sigma(0) \neq 0$. Примерами упругого и неупругого квазистатических гистерезисов являются, соответственно, микроскопический гистерезис Гранато–Люкке

[2–4] и феноменологический гистерезис Давиденкова [1, 3, 4]. Вообще говоря, и упругий, и неупругий квазистатические гистерезисы качественно объясняют АЗВТ, однако они имеют существенные отличия, что проявляется в различии амплитудных зависимостей нелинейных акустических эффектов (НАЭ), возникающих при распространении в кристаллах ПГВ [5]. Так, для кристаллов, описываемых гистерезисами Гранато–Люкке и Давиденкова, имеют место экспоненциальная ($\propto \epsilon_m^{-1} \exp(-A/\epsilon_m)$, $A > 0$) и степенные ($\propto \epsilon_m^p$, $p > 0$) зависимости нелинейных ДЗ и ДМУ от амплитуды ϵ_m , при этом и ДЗ и ДМУ не зависят от частоты ω деформирования кристалла (т.е. от частоты акустической волны), а их отношение не зависит от амплитуды ϵ_m . В работах по изучению АЗВТ в металлах (Cu, Zn, Pb) и сплавах (Cu–Zn, Cu–Al, Cu–P) наблюдали различные амплитудные (степенные, с показателями степени p от 1 до 4 [6, 7, 4], экспоненциальные ($\propto \exp(-A/\epsilon_m)$ [8], $\propto \epsilon_m^{-1} \exp(-A/\epsilon_m)$ [10]) и различные частотные зависимости ДЗ и ДМУ, в основном уменьшающиеся с ростом частоты [9–11] или не зависящие от частоты (в небольшом частотном диапазоне) [7, 12, 13].

Многообразии амплитудно-частотных зависимостей эффектов АЗВТ, наблюдаемых в различных кристаллических твердых телах, определяется различной нелинейной динамикой дислокаций, зависящей от большого числа структурных характеристик кристалла (типа решетки, размеров зерна, вида дислокаций, их функции распределения, плотности и подвижности, концентрации вакансий, межузельных и примесных атомов и т.д.) [13, 14]. Нелинейные (гистерезисные) свойства кристаллических твердых тел более чувствительны к их дислокационной структуре, чем линейные (диссипативные и дисперсионные). В связи с этим исследования НАЭ в кристаллах способствуют изучению динамики дислокаций и созданию моделей их движения под действием динамических напряжений, что необходимо для развития теории прочности и пластичности — одного из актуальных направлений физики твердого тела [14–17].

Для многих кристаллических твердых тел (при относительно небольших амплитудах ϵ_m) имеет место линейная зависимость гистерезисных ДЗ и ДМУ от ϵ_m , а в некоторых металлах и сплавах (Cu [10, 16–18], Pb [12, 13, 19], Cu–Ni [20], Al [21, 22], In [23]) при увеличении ϵ_m наступает насыщение ДЗ и ДМУ, при этом с ростом частоты волны (при $\epsilon_m = \text{const}$) эффекты АЗВТ уменьшаются [10, 18, 24, 25]. В работах [26, 27] были предложены квазистатические гистерезисные уравнения состояния твердых тел с частотно-независимым насыщением ДЗ и ДМУ.

В работах [21, 28], для объяснения насыщения гистерезисных потерь, предполагали, что движение сегментов дислокаций, оторвавшихся от закрепляющих точечных дефектов — примесных атомов, определяется не только их линейным натяжением, но и полем упругих напряжений соседних примесных атомов: сегменты дислокации, оторвавшиеся от одних примесных атомов, последовательно закрепляются на других — соседних. Такой механизм ограничивает удлинение сегментов дислокаций и рост площади петли гистерезиса. При малых амплитудах ϵ_m это приводит к линейной зависимости ДЗ от ϵ_m , а при больших — к его насыщению, при этом разгрузочные ветви ($\dot{\epsilon} \geq 0$, $\dot{\epsilon} < 0$ и $\dot{\epsilon} \leq 0$, $\dot{\epsilon} > 0$) в гистерезисе $\sigma = \sigma(\epsilon)$ становятся нелинейными. В работах [29–31], в плане развития теории дислокационного гистерезиса Гранато–Люкке [2] для положительных температур $T > 0$ К, рассматривали механизм термоактивированного отрыва сегментов дислокаций от примесных атомов. В этих работах учитывается, что отрыв сегментов дислокации (от примесного атома) не является мгновенным, а имеет характер релаксационного процесса, длительность которого уменьшается с ростом температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. В предположе-

нии, что внешнее напряжение является гармоническим, было предсказано, что такой механизм приводит к уменьшению ДЗ с ростом частоты ω внешнего напряжения. Из этого результата следует, что при $T > 0$ К и ДМУ и динамическая гистерезисная нелинейность кристаллов также уменьшаются с ростом частоты ω . Однако в работах [21, 28–31] не было получено выражений ни для нелинейного ДМУ, ни для самого динамического гистерезиса. А между тем для описания эффектов АЗВТ и нелинейного распространения интенсивных акустических волн в кристаллических твердых телах необходимы именно динамические гистерезисные уравнения состояния таких материалов. Таким образом, в связи с большим разнообразием амплитудно-частотных зависимостей эффектов АЗВТ в различных кристаллах, разработка методов определения адекватных гистерезисных уравнений состояния является одним из актуальных вопросов при описании и выявлении механизмов гистерезисной нелинейности кристаллических твердых тел. Для этого необходимо знание закономерностей НАЭ в кристаллах с различными видами динамических гистерезисов, особенно с частотно-зависимым насыщением ДЗ и ДМУ.

В настоящей работе предлагаются феноменологические гистерезисные уравнения состояния кристаллических твердых тел с частотно-зависимым насыщением АЗВТ, уменьшающимся с ростом частоты деформации, и исследуются НАЭ, возникающие при распространении интенсивных первоначально гармонических продольных упругих волн в стержнях из таких материалов. Здесь рассматриваются динамические квадратичные (по деформации ϵ) гистерезисы твердых тел, полученные в результате модификации квазистатических упругого и неупругого гистерезисов без насыщения АЗВТ [5]. Проведен сравнительный анализ амплитудно-частотных зависимостей НАЭ и определены характеристики квазигармонических волн в таких кристаллах: амплитудно-зависимых потерь и изменения скорости распространения первичной волны, а также амплитуд ее второй и третьей гармоник. На основе анализа теоретических и экспериментально установленных амплитудно-частотных зависимостей НАЭ предложена методика определения динамических гистерезисов для кристаллических твердых тел с насыщением АЗВТ, уменьшающимся с ростом частоты.

2. ДИНАМИЧЕСКИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ С НАСЫЩЕНИЕМ АЗВТ, УМЕНЬШАЮЩИМСЯ С РОСТОМ ЧАСТОТЫ

Реальные кристаллы содержат множество различных дефектов — дислокаций, вакансий, межузельных и примесных атомов. При статистиче-

ски однородном, изотропном и непрерывном распределении дислокаций в объеме кристалла, для упругих волн, длина которых много больше межатомных расстояний, кристаллические твердые тела являются сплошными “макрооднородными” средами [32]. Акустическая нелинейность кристаллов во многом определяется движением дислокаций и их взаимодействием с примесными атомами, причем в низкочастотном диапазоне кристаллы обладают гистерезисной нелинейностью. Гистерезисное уравнение состояния кристаллических твердых тел можно представить в виде:

$$\sigma(\epsilon) = E[\epsilon - f(\epsilon)], \quad (1)$$

где σ и ϵ – продольные напряжение и деформация; E – модуль упругости (для стержня E – это модуль Юнга); $f(\epsilon)$ – гистерезисная функция, $|f(\epsilon)| \ll |\epsilon| \ll 1$. Конечно, модуль упругости E кристалла зависит от плотности дислокаций и от частоты акустической волны, однако для низкочастотных волн такая зависимость довольно слабая, поэтому можно считать, что $E = \text{const}$.

Экспериментальные исследования АЗВТ для продольных упругих волн показывают, что при не очень больших амплитудах деформации ϵ_m , когда еще нет насыщения нелинейных ДЗ и ДМУ, для многих металлов (например, медь [18], свинец [19], цинк [24]) и горных пород (гранит, магnezит, известняк) имеем $f(\epsilon) \propto \epsilon^2$ [5]. Исследования также показывают, что для этих кристаллов амплитудно-зависимые ДМУ и ДЗ определяются разными параметрами нелинейности и, следовательно, для продольных напряжений σ и деформаций ϵ гистерезис в зависимости $f = f(\epsilon)$ состоит из квадратичных, но, вообще говоря, несимметричных ветвей, отвечающих разным фазам сжатия и растяжения кристалла. При построении гистерезисной функции $f = f(\epsilon)$ для динамического (упругого или неупругого) гистерезиса с насыщением ДЗ и ДМУ, следует учитывать, что при малых частотах ω (т.е. малых скоростях $\dot{\epsilon}$ деформации) динамический гистерезис должен переходить в квазистатический гистерезис (без насыщения).

Для упругого квадратичного динамического гистерезиса с насыщением ДЗ и ДМУ, уменьшающихся с ростом частоты деформации, функция $f(\epsilon)$ имеет вид:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{2(1 + \tau_0 |\dot{\epsilon}|)} \times \begin{cases} \gamma_1 \epsilon^2, & \epsilon \geq 0, \quad \dot{\epsilon} > 0, \\ -\gamma_2 \epsilon^2 + (\gamma_1 + \gamma_2) \epsilon_m \epsilon, & \epsilon \geq 0, \quad \dot{\epsilon} < 0, \\ -\gamma_3 \epsilon^2, & \epsilon \leq 0, \quad \dot{\epsilon} < 0, \\ \gamma_4 \epsilon^2 + (\gamma_3 + \gamma_4) \epsilon_m \epsilon, & \epsilon \leq 0, \quad \dot{\epsilon} > 0, \end{cases} \quad (2)$$

где τ_0 – постоянный коэффициент, имеющий размерность времени, γ_{1-4} – безразмерные параметры нелинейности, $\tau_0 \geq 0$, $\gamma_1 + \gamma_2 \geq 0$, $\gamma_3 + \gamma_4 \geq 0$, $|\gamma_{1-4} \epsilon_m| \ll 1$. В общем случае $\gamma_1 \neq \gamma_2 \neq \gamma_3 \neq \gamma_4$. При $\tau_0 = 0$ гистерезис (2) [5] аналогичен квазистатическому гистерезису Гранато–Люкке [2], связанному с лавинообразным отрывом дислокаций от примесных атомов (и последующим закреплением на них же) под действием внешнего переменного напряжения. Для такого гистерезиса ДЗ и ДМУ определяются различными линейными комбинациями параметров γ_{1-4} [18, 19].

Для неупругого квадратичного динамического гистерезиса с насыщением ДЗ и ДМУ, уменьшающихся с ростом частоты деформации, функция $f(\epsilon)$ имеет вид:

$$f(\epsilon) = \frac{\beta \epsilon_m \epsilon}{1 + \tau_1 |\dot{\epsilon}|} + \frac{1}{2(1 + \tau_2 |\dot{\epsilon}|)} \times \begin{cases} \beta_1 \epsilon^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \epsilon_m^2, & \dot{\epsilon} > 0; \\ -\beta_2 \epsilon^2 + \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \epsilon_m^2, & \dot{\epsilon} < 0, \end{cases} \quad (3)$$

где $\tau_{1,2}$ – постоянные коэффициенты, имеющие размерность времени; $\beta, \beta_{1,2}$ – безразмерные параметры нелинейности; $\tau_{1,2} \geq 0$, $\beta_1 + \beta_2 \geq 0$, $|\beta| \epsilon_m \ll 1$, $|\beta_{1,2}| \epsilon_m \ll 1$. В общем случае, $\tau_1 \neq \tau_2$, $\beta \neq \beta_1 \neq \beta_2$. При $\tau_{1,2} = 0$ [5] и $\beta = \beta_1 = \beta_2$ гистерезис (3) описывает симметричный квадратичный квазистатический гистерезис Давиденкова [1]. Гистерезис Давиденкова связывается с микропластической деформацией кристалла, вызванной обратимым смещением дислокаций под действием внешнего переменного напряжения. В выражении (3) первое (негистерезисное) слагаемое определяет ДМУ, второе (гистерезисное) – ДЗ.

В кристаллах с упругим гистерезисом (2) за частотно-зависящее насыщение ДЗ и ДМУ отвечает один и тот же множитель $(1 + \tau_0 |\dot{\epsilon}|)^{-1} \leq 1$, а с неупругим (3) – два разных: $(1 + \tau_1 |\dot{\epsilon}|)^{-1} \leq 1$ и $(1 + \tau_2 |\dot{\epsilon}|)^{-1} \leq 1$. Гистерезисные функции (2), (3) существенно различаются, поэтому и при $\tau_0 = 0$, $\tau_{1,2} = 0$ (нет насыщения) и при $\tau_0 |\dot{\epsilon}| > 1$, $\tau_{1,2} |\dot{\epsilon}| > 1$ (есть насыщение) амплитудные и частотные зависимости НАЭ в кристаллах с такими гистерезисами будут разными. При $\tau_0 = 0$, $\tau_{1,2} = 0$ нелинейные ДЗ и ДМУ не зависят от частоты волны ω , а при $\omega \tau_0 \epsilon_m \gg 1$ и $\omega \tau_{1,2} \epsilon_m \gg 1$ ДЗ и ДМУ будут обратно пропорциональны частоте ω , что соответствует результатам работ [28–30]. Гистерезисы (2) и (3) состоят из четырех ветвей ($1 - \epsilon \geq 0, \dot{\epsilon} > 0$; $2 - \epsilon \geq 0, \dot{\epsilon} < 0$; $3 - \epsilon \leq 0, \dot{\epsilon} < 0$ и $4 - \epsilon \leq 0, \dot{\epsilon} > 0$), переходящих друг в друга при $\epsilon = 0$ и $\epsilon = \pm \epsilon_m$. Для иллю-

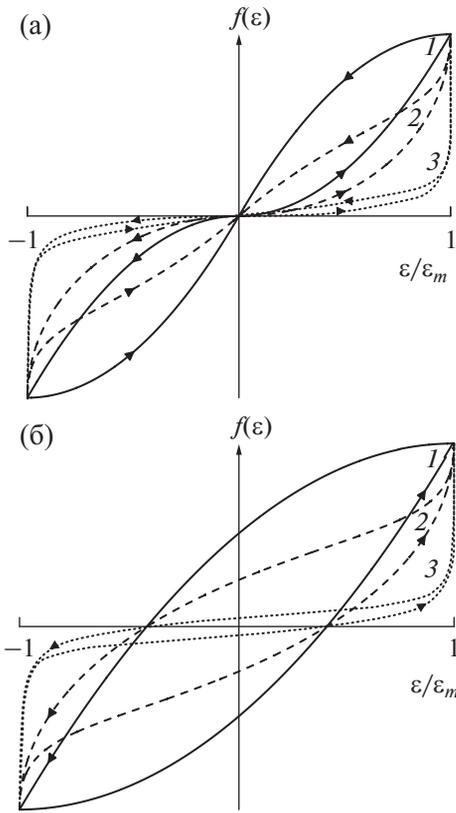


Рис. 1. Эволюция фигур Лиссажу для упругого (а) и неупругого (б) гистерезисов при увеличении частоты ω . Петли (1) соответствуют квазистатическим гистерезисам ($\omega\tau_{0,1,2}\epsilon_m \ll 1$), увеличение номера петель соответствует росту частоты.

страции зависимости гистерезисов (2), (3) от частоты ω деформирования кристалла построим их фигуры Лиссажу, полагая что $\epsilon(t) = \epsilon_m \sin \omega t$. На рис. 1 изображены семейства таких фигур при $\omega\tau_{0,1,2}\epsilon_m \ll 1$ – 1 и $\omega\tau_{0,1,2}\epsilon_m > 1$ – 2, 3. Из этих рисунков видно, что при $\omega\tau_{0,1,2}\epsilon_m \ll 1$ фигуры Лиссажу функций (2), (3) соответствуют квазистатическим гистерезисам, а с ростом частоты ω форма динамических гистерезисов изменяется, при этом значения $S(\epsilon_m)$ и $\langle f_\epsilon(0) - f_\epsilon(\epsilon_m) \rangle$ уменьшаются, что соответствует насыщению нелинейных ДЗ и ДМУ, уменьшающихся с ростом частоты деформирования кристалла.

3. НЕЛИНЕЙНОЕ ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ

Подставляя уравнение состояния (1) в уравнение движения $\rho U_{tt} = \sigma_x(\epsilon)$ [33] и учитывая геометрическую дисперсию фазовой скорости продольных (вдоль оси x) упругих волн в стержне радиуса R

[34], получим одномерное волновое уравнение для продольной деформации $\epsilon(x, t) = \partial U(x, t) / \partial x$:

$$\epsilon_{tt} - C_0^2 \epsilon_{xx} = -C_0^2 f_{xx}(\epsilon) + v^2 r_0^2 [\epsilon_{tt} - C_{sh}^2 \epsilon_{xx}], \quad (4)$$

где $U(x, t)$ – смещение, $C_0 = (E/\rho)^{1/2}$, ρ – плотность, v – коэффициент Пуассона, $r_0 = R/\sqrt{2}$, $C_{sh} = C_0/\sqrt{2(1+v)}$ – скорость сдвиговой волны, $R < \lambda/2$, λ – длина волны.

Граничное условие зададим в следующем виде: $\epsilon(0, t) = \epsilon_0 \sin \omega t$, где ϵ_0 – начальная амплитуда волны. Подставляя в линеаризованное уравнение (3) $\epsilon(x, t) \propto \exp\{j[\omega t - k(\omega)x]\}$, получаем дисперсионное соотношение $k = k(\omega)$ и выражение для фазовой скорости $C(\omega) = \omega/k(\omega)$ низкочастотных продольных волн в стержне:

$$k(\omega) = \pm \frac{\omega}{C_0} (1 + \eta \omega^2), \quad C(\omega) = C_0 (1 - \eta \omega^2), \quad (5)$$

где $\eta = (1 + 2\nu)v^2 R^2 / 8(1 + \nu)C_0^2$, $\eta \omega^2 \ll 1$.

Геометрическая дисперсия фазовой скорости не влияет на нелинейные ДЗ и ДМУ, но уменьшает эффективность генерации высших гармоник первичной волны.

Переходя в уравнении (4) к сопровождающей системе координат $\tau = t - x/C_0$, $x' = x \geq 0$, получим одноволновое уравнение для деформации $\epsilon(x, \tau)$:

$$\epsilon_x = -f_\tau(\epsilon) / 2C_0 + (\eta/C_0)\epsilon_{\tau\tau\tau}. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) будем искать методом возмущений, полагая, что

$$\epsilon(x, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{\epsilon}_n(x, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon_n(x) \sin[n\theta + \psi_n(x)], \quad (7)$$

где $\theta = \omega t + \Phi(x)$, $\epsilon_n(x)$, $\Phi(x)$ и $\psi_n(x)$ – медленноменяющиеся функции координаты x , $\psi_1(x) = 0$, $|\sum_{n=2}^{\infty} \bar{\epsilon}_n(x, \theta)| \ll |\bar{\epsilon}_1(x, \theta)|$, $\epsilon_m(x) \approx \epsilon_1(x)$, при этом амплитуды $\epsilon_n(x)$ и фазы $\Phi(x)$, $\psi_{n \geq 2}(x)$ гармоник нелинейной волны $\epsilon(x, \theta)$ зависят не только от координаты x , но и от начальной амплитуды ϵ_0 и от частоты ω .

Подставляя (7) в (6), получим уравнение для амплитуд $\epsilon_n(x)$ и фаз $\Phi(x)$, $\psi_{n \geq 2}(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_n}{dx} \begin{pmatrix} \cos \psi_n \\ \sin \psi_n \end{pmatrix} \mp \epsilon_n \left(n \frac{d\Phi}{dx} + \frac{d\psi_n}{dx} + \frac{\eta \omega^3 n^3}{C_0} \right) \begin{pmatrix} \sin \psi_n \\ \cos \psi_n \end{pmatrix} = \\ = \pm \frac{n\omega}{2C_0} \begin{pmatrix} a_n(\epsilon_1) \\ b_n(\epsilon_1) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{где } \begin{pmatrix} a_n(\epsilon_1) \\ b_n(\epsilon_1) \end{pmatrix} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f[\bar{\epsilon}_1(x, \theta)] \begin{pmatrix} \cos n\theta \\ \sin n\theta \end{pmatrix} d\theta.$$

Производные $\Phi_x(x)$ и $\Psi_{nx}(x)$ определяют локальные изменения фазовых скоростей $C = C(\epsilon_0, \omega)$ и $C_{n \geq 2} = C(\epsilon_0, n\omega)$ первичной волны и ее гармоник:

$$\xi(\epsilon_0, \omega, x) = \frac{C(\epsilon_0, \omega) - C(\omega)}{C_0} = \frac{1}{K} \frac{d\Phi(x)}{dx} + \eta\omega^2,$$

$$\xi_{n \geq 2}(\epsilon_0, n\omega, x) = \frac{C_n(\epsilon_0, n\omega) - C(\epsilon_0, \omega)}{C_0} + (n^2 - 1)\eta\omega^2 =$$

$$= \frac{1}{nK} \frac{d\Psi_n(x)}{dx} + (n^2 - 1)\eta\omega^2,$$

где $K = \omega/C_0$.

Определим эффективные (средние) нелинейные декремент затухания $\delta(\epsilon_0)$ и относительные изменения фазовых скоростей $\xi(\epsilon_0)$ и $\xi_n(\epsilon_0)$ первичной волны и ее гармоник на расстоянии x от излучателя в зависимости от амплитуды ϵ_0 :

$$\mu(\epsilon_0) = -\frac{2\pi \ln[\epsilon_1(x)/\epsilon_0]}{Kx},$$

$$\xi(\epsilon_0) = \frac{1}{Kx} \int_0^x \xi(\epsilon_0, \omega, x') dx' = \frac{\Phi(x)}{Kx} + \eta\omega^2,$$

$$\xi_{n \geq 2}(\epsilon_0) = \frac{1}{nKx} \int_0^x \xi_n(\epsilon_0, n\omega, x') dx' =$$

$$= \frac{\Psi_n(x)}{nKx} + (n^2 - 1)\eta\omega^2.$$

4.1. НАЭ в стержне с упругим гистерезисом

Из уравнений (8) получаем уравнения для амплитуд $e_{1,2,3}(z)$ и фаз $\Phi(z)$, $\Psi_{2,3}(z)$ первых трех гармоник нелинейной волны $\epsilon = \epsilon(x, \theta)$:

$$\frac{de_1}{dz} = -\frac{e_1}{2\omega\tau_0} \times$$

$$\times \left[\frac{4 - \pi}{4} - \frac{1}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} + \frac{\pi}{2(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} - \frac{\ln[1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1]}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} - \frac{2\sqrt{1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2}}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} \arctg\left(\sqrt{\frac{1 - \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}{1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}}\right) \right],$$

$$\frac{d\Phi}{dz} + m = \frac{b}{4\omega\tau_0} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{2}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} + \frac{2[1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2] \ln[1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1]}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} + \frac{2}{b} \times \right.$$

$$\times \left. \left[1 - \frac{\pi}{2\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} + \frac{2\sqrt{1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2}}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} \arctg\left(\sqrt{\frac{1 - \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}{1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}}\right) \right] \right\},$$

$$\frac{de_2}{dz} \cos \psi_2 - e_2 \left(\frac{d(2\Phi + \Psi_2)}{dz} + 8m \right) \sin \psi_2 =$$

$$= \frac{ce_1}{\omega\tau_0} \left\{ \frac{5}{3} - \frac{\pi}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} - \frac{2}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} - \frac{2[2 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2] \sqrt{1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2}}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} \times \right.$$

$$\times \arctg\left(\sqrt{\frac{1 - \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}{1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}}\right) + \frac{\pi}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} +$$

$$\left. + \frac{d}{c} \left[1 - \frac{2}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} + \frac{[2 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2] \ln[1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1]}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} \right] \right\},$$

$$\frac{de_2}{dz} \sin \psi_2 + e_2 \left(\frac{d(2\Phi + \Psi_2)}{dz} + 8m \right) \cos \psi_2 =$$

$$= \frac{de_1}{\omega\tau_0} \left[\frac{3\pi - 8}{6} + \frac{1}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} - \frac{\pi - 2}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} - \frac{2[1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2] \ln[1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1]}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} + \right.$$

$$\left. + \frac{4\sqrt{1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2}}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} \arctg\left(\sqrt{\frac{1 - \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}{1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}}\right) \right],$$

$$\frac{de_3}{dz} \cos \psi_3 - e_3 \left(\frac{d(3\Phi + \Psi_3)}{dz} + 27m \right) \sin \psi_3 =$$

$$= \frac{e_1}{\omega\tau_0} \left\{ \frac{10 - 3\pi}{4} - \frac{7}{2\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} + \frac{3(5\pi - 8)}{4(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} + \frac{6}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} - \frac{3\pi}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^4} + \frac{3[4 - 3(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2]}{2(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} \times \right.$$

$$\times \left[\ln[1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1] + \frac{2\sqrt{1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2}}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} \times \right.$$

$$\left. \times \arctg\left(\sqrt{\frac{1 - \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}{1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}}\right) \right\},$$

$$\frac{de_3}{dz} \sin \psi_3 + e_3 \left(\frac{d(3\Phi + \Psi_3)}{dz} + 27m \right) \cos \psi_3 =$$

$$= -\frac{e_1}{\omega\tau_0} \left\{ \frac{14 + 9b}{4} - \frac{9\pi + 22b}{4\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} - \frac{3(2 + b)}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2} + \frac{3(\pi + 2b)}{(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} - \frac{3[4 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2] [1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2]}{2(\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^3} \times \right.$$

$$\times \left[\frac{b \ln[1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1]}{\omega\tau_0\epsilon_0 e_1} + \frac{2}{\sqrt{1 - (\omega\tau_0\epsilon_0 e_1)^2}} \times \right.$$

$$\left. \times \arctg\left(\sqrt{\frac{1 - \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}{1 + \omega\tau_0\epsilon_0 e_1}}\right) \right\},$$

где $e_{1,2,3}(z) = \frac{\epsilon_{1,2,3}(z)}{\epsilon_0}$, $z = aKx$, $a = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}{2\pi}$,
 $b = \frac{\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4}{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}$, $c = \frac{\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4}{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}$, $d =$

$$= \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4}{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}, m = \frac{\pi(1 + 2\nu)v^2 R^2 \omega^2}{4(1 + \nu)(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4)C_0^2} = \frac{2\pi\eta\omega^2}{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4}.$$

Уравнения (10) не имеют точных решений, поэтому далее мы приведем их приближенные аналитические и численные решения.

При малых скоростях деформации ($\omega\tau_0\varepsilon_0 \ll 1$, $\varepsilon_0 z \ll 1$) находим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(z) &= \varepsilon_0(1 - \varepsilon_0 z/12), \quad \Phi(z) = -(m + b_1\varepsilon_0)z, \\ \mu(\varepsilon_0) &= \frac{\pi a \varepsilon_0}{6}, \quad \xi(\varepsilon_0) = -ab_1\varepsilon_0, \\ r(\varepsilon_0) &= \frac{\mu(\varepsilon_0)}{|\xi(\varepsilon_0)|} = \frac{\pi}{6|b_1|} = \text{const}, \\ \varepsilon_2(z) &= \sqrt{a_2^2 + b_2^2\varepsilon_0^2 z} \left| \frac{\sin \psi_2(z)}{\psi_2(z)} \right| \ll \varepsilon_1(z), \\ \psi_2(z) &= b_1\varepsilon_0 z - 3mz + \psi_2(0), \\ \text{tg} \psi_2(0) &= b_2/a_2 = -[2 + (3\pi c/4d)]^{-1}, \\ \varepsilon_3(z) &= \sqrt{a_3^2 + b_3^2\varepsilon_0^2 z} \left| \frac{\sin \psi_3(z)}{\psi_3(z)} \right| \ll \varepsilon_1(z), \\ \psi_3(z) &= (3/2)b_1\varepsilon_0 z - 12mz + \psi_3(0), \\ \text{tg} \psi_3(0) &= b_3/a_3 = 4b, \end{aligned} \tag{11}$$

где $b_1 = \pi/8 + b/3$, $a_2 = -\pi c/8 - d/3$, $b_2 = d/6$, $a_3 = 1/20$, $b_3 = b/5$.

В режиме насыщения ($\omega\tau_0\varepsilon_0 \gg 1$) получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(z) &= \varepsilon_0 \exp[-(4 - \pi)z/8\omega\tau_0], \\ \Phi(z) &= -\frac{(1 + b)z \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)}{2\omega\tau_0} - mz, \quad \mu(\varepsilon_0) = \frac{\pi(4 - \pi)a}{4\omega\tau_0}, \\ \xi(\varepsilon_0) &= -\frac{(1 + b)a \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)}{2\omega\tau_0}, \\ r(\varepsilon_0) &= \frac{\mu(\varepsilon_0)}{|\xi(\varepsilon_0)|} = \frac{(4 - \pi)\pi}{2(1 + b) \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)} \neq \text{const}, \\ \varepsilon_2(z) &\approx \frac{\sqrt{(c + d)^2 + 4d^2\varepsilon_0 z \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)}}{\omega\tau_0} \times \\ &\quad \times \left| \frac{\sin[\psi_2(z) - \psi_2(0)]}{\psi_2(z) - \psi_2(0)} \right|, \\ \psi_2(z) &\approx \frac{(1 + b)z \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)}{2\omega\tau_0} - 3mz + \psi_2(0), \\ \text{tg} \psi_2(0) &\approx \frac{2d}{c + d}, \quad \varepsilon_3(z) \approx \frac{3(1 + b)\varepsilon_0 z \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)}{2\omega\tau_0} \times \\ &\quad \times \left| \frac{\sin[\psi_3(z) - \psi_3(0)]}{\psi_3(z) - \psi_3(0)} \right|, \quad \psi_3(z) \approx \frac{3(1 + b)z \ln(\omega\tau_0\varepsilon_0)}{4\omega\tau_0} - \\ &\quad - 12mz + \psi_3(0), \quad \text{tg} \psi_3(0) \approx -\pi/2. \end{aligned} \tag{12}$$

4.2. НАЭ в стержне с неупругим гистерезисом

Аналогичные уравнения для амплитуд $e_{1,2,3}(z)$ и фаз $\Phi(z)$, $\psi_{2,3}(z)$ для стержня с неупругим гистерезисом (3) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{de_1}{dz} &= -\frac{\pi e_1}{4\omega\tau_2} \left[1 - \frac{4}{\pi\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1} + \frac{2}{(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(1 - \frac{4\text{arctg} \left(\frac{\sqrt{1 - \omega\tau_2\varepsilon_0 e_1}}{\sqrt{1 + \omega\tau_2\varepsilon_0 e_1}} \right)}{\pi\sqrt{1 - (\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2}} \right) \right], \\ \frac{d\Phi}{dz} + m &= \frac{\delta}{2\omega\tau_1} \times \\ &\quad \times \left[1 - \frac{\pi}{2\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1} + \frac{2\sqrt{1 - (\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1)^2}}{\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1} \text{arctg} \left(\frac{\sqrt{1 - \omega\tau_1\varepsilon_0 e_1}}{\sqrt{1 + \omega\tau_1\varepsilon_0 e_1}} \right) \right], \\ \frac{de_2}{dz} \cos \psi_2 - e_2 \left(\frac{d(2\Phi + \psi_2)}{dz} + 8m \right) \sin \psi_2 &= \\ = \frac{\alpha e_1}{\omega\tau_2} \left[1 - \frac{3\pi}{5\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1} - \frac{6}{5(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2} + \frac{3\pi}{5(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^3} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{6[2 - (\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2] \sqrt{1 - (\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2}}{5(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^3} \text{arctg} \left(\frac{\sqrt{1 - \omega\tau_2\varepsilon_0 e_1}}{\sqrt{1 + \omega\tau_2\varepsilon_0 e_1}} \right) \right], \\ \frac{de_2}{dz} \sin \psi_2 + e_2 \left(\frac{d(2\Phi + \psi_2)}{dz} + 8m \right) \cos \psi_2 &= 0, \\ \frac{de_3}{dz} \cos \psi_3 - e_3 \left(\frac{d(3\Phi + \psi_3)}{dz} + 27m \right) \sin \psi_3 &= \\ = -\frac{1}{\omega^2\tau_2^2\varepsilon_0} \left\{ 1 - \frac{3\pi}{2\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1} - \frac{12}{(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2} + \frac{6\pi}{(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^3} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{6[4 - 3(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2]}{(\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^3 \sqrt{1 - (\omega\tau_2\varepsilon_0 e_1)^2}} \text{arctg} \left(\frac{\sqrt{1 - \omega\tau_2\varepsilon_0 e_1}}{\sqrt{1 + \omega\tau_2\varepsilon_0 e_1}} \right) \right\}, \\ \frac{de_3}{dz} \sin \psi_3 + e_3 \left(\frac{d(3\Phi + \psi_3)}{dz} + 27m \right) \cos \psi_3 &= \\ = -\frac{\delta e_1}{\omega\tau_1} \left\{ 7 - \frac{9\pi}{4\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1} - \frac{6}{(\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1)^2} + \frac{3\pi}{(\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1)^3} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3[4 - (\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1)^2] \sqrt{1 - (\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1)^2}}{(\omega\tau_1\varepsilon_0 e_1)^3} \text{arctg} \left(\frac{\sqrt{1 - \omega\tau_1\varepsilon_0 e_1}}{\sqrt{1 + \omega\tau_1\varepsilon_0 e_1}} \right) \right\}, \end{aligned}$$

где $e_{1,2,3}(z) = \frac{\varepsilon_{1,2,3}(z)}{\varepsilon_0}$, $z = aKx$, $a = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2\pi}$, $\delta = \frac{8\beta}{\beta_1 + \beta_2}$, $\alpha = \frac{10(\beta_1 - \beta_2)}{3(\beta_1 + \beta_2)}$, $m = \frac{\pi(1 + 2\nu)v^2 R^2 \omega^2}{4(1 + \nu)(\beta_1 + \beta_2)C_0^2} = \frac{2\pi\eta\omega^2}{\beta_1 + \beta_2}$.

При малых скоростях деформации ($\omega\tau_{1,2}\varepsilon_0 \ll 1$, $\varepsilon_0 z \ll 1$) находим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(z) &= \varepsilon_0[1 - (2\varepsilon_0 z/3)], \quad \Phi(z) = -[m + (\pi\delta\varepsilon_0/8)]z, \\ \mu(\varepsilon_0) &= \frac{4\pi a\varepsilon_0}{3}, \quad \xi(\varepsilon_0) = -\frac{\pi a\delta\varepsilon_0}{8}, \\ r(\varepsilon_0) &= \frac{\mu(\varepsilon_0)}{|\xi(\varepsilon_0)|} = \frac{4(\beta_1 + \beta_2)}{3|\beta|} = \text{const}, \\ \varepsilon_2(z) &= \frac{3\pi\alpha\varepsilon_0^2 z}{40} \left| \frac{\sin \psi_2(z)}{\psi_2(z)} \right| \ll \varepsilon_1(z), \\ \psi_2(z) &= (\pi/8)\delta\varepsilon_0 z - 3mz, \\ \varepsilon_3(z) &= \frac{2\varepsilon_0^2 z}{5} \left| \frac{\sin \psi_3(z)}{\psi_3(z)} \right| \ll \varepsilon_1(z), \\ \psi_3(z) &= \frac{3\pi\delta\varepsilon_0 z}{16} - \frac{3\omega\tau_1\varepsilon_0}{4\pi} - 12mz. \end{aligned} \quad (14)$$

В режиме насыщения ($\omega\tau_{1,2}\varepsilon_0 \gg 1$) получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(z) &= \varepsilon_0 \exp[-(\pi z/4\omega\tau_2)], \\ \Phi(z) &= -(\delta/2\omega\tau_1)z \ln(\omega\tau_1\varepsilon_0) - mz, \\ \mu(\varepsilon_0) &= \frac{\pi^2 a}{2\omega\tau_2}, \quad \xi(\varepsilon_0) = -\frac{\delta a \ln(\omega\tau_1\varepsilon_0)}{2\omega\tau_1}, \\ r(\varepsilon_0) &= \frac{\mu(\varepsilon_0)}{|\xi(\varepsilon_0)|} = \frac{\pi^2 \tau_1}{\delta \tau_2 \ln(\omega\tau_1\varepsilon_0)} \neq \text{const}, \\ \varepsilon_2(z) &\approx \frac{3\alpha\varepsilon_0 z \ln(\omega\tau_2\varepsilon_0)}{5\omega\tau_2} \left| \frac{\sin \psi_2(z)}{\psi_2(z)} \right| \ll \varepsilon_1(z), \\ \psi_2(z) &\approx \frac{\delta z \ln(\omega\tau_1\varepsilon_0)}{2\omega\tau_1} - 3mz, \\ \varepsilon_3(z) &\approx \frac{3\delta\varepsilon_0 z \ln(\omega\tau_1\varepsilon_0)}{2\omega\tau_1} \left| \frac{\sin \psi_3(z)}{\psi_3(z)} \right| \ll \varepsilon_1(z), \\ \psi_3(z) &\approx \frac{3\delta z \ln(\omega\tau_1\varepsilon_0)}{4\omega\tau_1} - 12mz - \pi/2. \end{aligned} \quad (15)$$

5. СРАВНЕНИЕ АМПЛИТУДНО-ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАЭ В СТЕРЖНЯХ С УПРУГИМ И НЕУПРУГИМ ГИСТЕРЕЗИСОМ

Из выражений (11), (14) следует, что в малоамплитудном режиме амплитудные зависимости НАЭ для стержней с упругим (2) и неупругим (3) гистерезисом одинаковы: $\delta(\varepsilon_0) \propto \varepsilon_0$, $\xi(\varepsilon_0) \propto \varepsilon_0$, $r(\varepsilon_0) = \text{const}$, $\varepsilon_{2,3}(\varepsilon_0) \propto \varepsilon_0^2$. В этом режиме независимыми характеристиками нелинейной волны являются $\delta(\varepsilon_0)$, $\xi(\varepsilon_0)$ и $\varepsilon_2(\varepsilon_0)$, а $\varepsilon_3(\varepsilon_0)$ можно вычислить по измеренным значениям $\delta(\varepsilon_0)$ и $\xi(\varepsilon_0)$. В результате из сравнения и соответствия (или несоответствия) вычисленной (для упругого и неупругого гистерезисов) и измеренной в эксперименте амплитуде $\varepsilon_3(\varepsilon_0)$ можно определить, каким

гистерезисом определяются нелинейные эффекты АЗВТ в исследованном кристалле.

В режиме насыщения амплитудные и частотные зависимости $\mu(\varepsilon_0)$, $\xi(\varepsilon_0)$, $r(\varepsilon_0)$, $\varepsilon_2(\varepsilon_0)$ и $\varepsilon_3(\varepsilon_0)$ для разных гистерезисов качественно совпадают. В этом режиме при увеличении амплитуды ε_0 имеет место насыщение только для $\mu(\varepsilon_0)$, а для $\xi(\varepsilon_0)$ наблюдается логарифмически медленный рост. При увеличении частоты ω наблюдается уменьшение $\mu(\varepsilon_0)$ и $|\xi(\varepsilon_0)|$, но по разным законам: $\mu(\varepsilon_0) \propto (\omega\tau_{0,2})^{-1}$, $|\xi(\varepsilon_0)| \propto \ln(\omega\tau_{0,1}\varepsilon_0)/(\omega\tau_{0,1})$, так что $r(\varepsilon_0) \propto \ln^{-1}(\omega\tau_{0,1}\varepsilon_0) \neq \text{const}$. Ответ на вопрос, каким гистерезисом (упругим или неупругим) определяются эффекты АЗВТ в исследованном кристалле, можно получить из количественного соответствия установленных в эксперименте амплитудных зависимостей НАЭ с результатами численных решений уравнений (10), (13) при параметрах гистерезисов (2) и (3), определенных в малоамплитудном режиме.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО СЧЕТА

Выражения (11), (12) и (14), (15) определяют закономерности НАЭ в стержнях с упругим (2) и неупругим (3) гистерезисами в предельных режимах: при $\omega\tau_0\varepsilon_0 \ll 1$, $\omega\tau_{1,2}\varepsilon_0 \ll 1$ (при малых скоростях деформации, когда нет насыщения) и при $\omega\tau_0\varepsilon_0 \gg 1$, $\omega\tau_{1,2}\varepsilon_0 \gg 1$ (в режиме насыщения). Более полное представление о закономерностях НАЭ (при конкретных значениях дисперсионного параметра m и параметров гистерезисов) дают результаты численного решения уравнений (10), (13). На рис. 2 приведены зависимости $\varepsilon_{1,2,3}(z)$ от z для упругого и неупругого гистерезисов при $\varepsilon_0 = 3 \times 10^{-5}$, $m = 10^{-4}$, $b = 1/5$, $c = 1/10$, $d = 0$, $\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 = \beta_1 + \beta_2$, $(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4) + 8(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4)/3\pi = 8\beta$, $\tau_0 = \tau_{1,2}$, $\delta = 1 + 8b/3\pi \approx 1.17$, $\alpha = 5c/3 = 1/6$ и различных значениях параметра $\omega\tau_{0,2}\varepsilon_0 = 0; 3; 10; 30$.

Из рис. 2 видно, что с ростом z амплитуда ε_1 первой гармоники монотонно уменьшается (из-за гистерезисных потерь), причем для упругого гистерезиса медленнее, чем для гистерезиса неупругого. С ростом параметра $\omega\tau_{0,2}\varepsilon_0$ (из-за уменьшения гистерезисных потерь) амплитуда ε_1 уменьшается медленнее. Амплитуды $\varepsilon_{2,3}(z)$ второй и третьей гармоник испытывают пространственные осцилляции (биения), что связано с дисперсией фазовой скорости продольных волн в стержне. С ростом z , из-за гистерезисных потерь волны основной частоты, амплитуды этих биений уменьшаются.

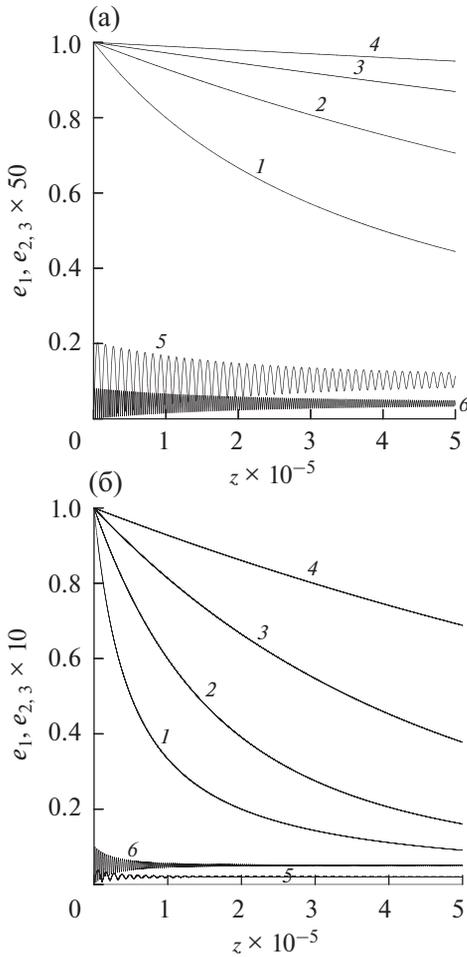


Рис. 2. Зависимости e_1 – линии 1, 2, 3, 4, e_2 – 5 и e_3 – 6 от z для упругого (а) и неупругого (б) гистерезисов при $\epsilon_0 = 3 \times 10^{-5}$, $m = 10^{-4}$, $\tau_0 = \tau_{1,2}$, $b = 1/5$, $c = 1/10$, $d = 0$, $\delta = 1 + 8b/3\pi \approx 1.1697$, $\alpha = 5c/3 = 1/6$ и при различных значениях параметра $\omega\tau_{0,2}$: $\omega\tau_{0,2} = 0$ – линии 1, 5, 6, $\omega\tau_{0,2} = 10^5 - 2$, $\omega\tau_{0,2} = 3.3 \times 10^5 - 3$, $\omega\tau_{0,2} = 10^6 - 4$.

Более информативными зависимостями характеристик нелинейной волны являются зависимости $\epsilon_{1,2,3}(\epsilon_0)$ и $\mu(\epsilon_0)$, $\xi(\epsilon_0)$, $r(\epsilon_0)$ от ϵ_0 (при $z = \text{const}$), поскольку в твердом теле сложно менять положение приемника (координату z , т.е. x), но можно легко менять амплитуду ϵ_0 первичной волны. На рис. 3 приведены зависимости $\epsilon_{1,2,3}(z)$ от ϵ_0 для упругого и неупругого гистерезисов при $z = 2 \times 10^6$ (и тех же параметрах гистерезисов, что и на рис. 2). Из рис. 3 видно, что при $\tau_{0,2} = 0$ с ростом ϵ_0 , сначала – $\epsilon_1 \propto \epsilon_0$, а затем ϵ_1 стремится к насыщению: $\epsilon_1 = \text{const}$. При $\tau_{0,2} > 0$ с ростом ϵ_0 имеем: при $\tau_{0,2}\epsilon_0 \ll 1$ и $\tau_{0,2}\epsilon_0 \gg 1$ – $\epsilon_1 \propto \epsilon_0$. Что же касается амплитуд $\epsilon_{2,3}$, то при $\tau_{0,2}\epsilon_0 \ll 1$ имеем $\epsilon_{2,3} \propto \epsilon_0^2$, а при $\tau_{0,2}\epsilon_0 > 1$ зависимо-

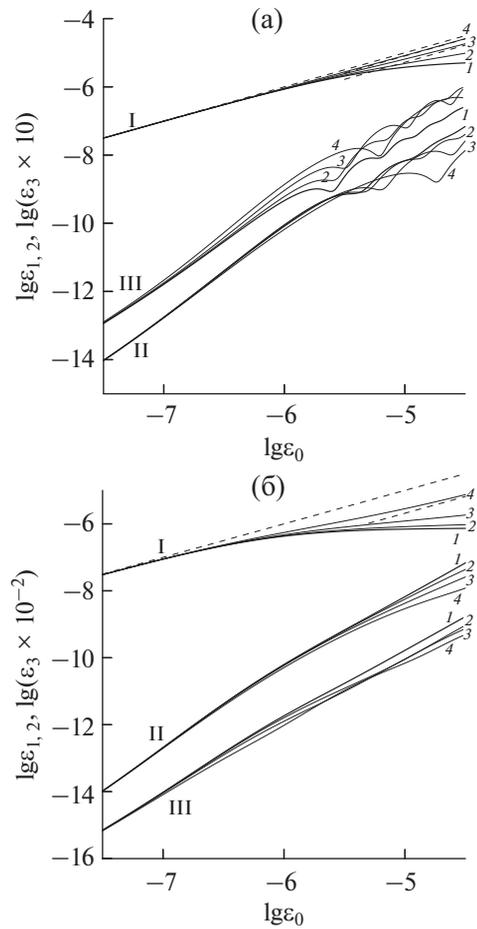


Рис. 3. Зависимости ϵ_1 – линии I, ϵ_2 – II и ϵ_3 – III от ϵ_0 для упругого (а) и неупругого (б) гистерезисов при $z = 2 \times 10^6$, $m = 10^{-4}$, $\tau_0 = \tau_{1,2}$, $b = 1/5$, $c = 1/10$, $d = 0$, $\delta = 1 + 8b/3\pi \approx 1.1697$, $\alpha = 5c/3 = 1/6$ и при различных значениях параметров $\omega\tau_{0,2}$: $\omega\tau_{0,2} = 0$ – линии 1, $\omega\tau_{0,2} = 10^5 - 2$, $\omega\tau_{0,2} = 3.3 \times 10^5 - 3$, $\omega\tau_{0,2} = 10^6 - 4$. Штриховые линии соответствуют линейным зависимостям ϵ_1 от ϵ_0 .

сти $\epsilon_{2,3}$ от ϵ_0 различны для различных гистерезисов. Для сред с упругим гистерезисом амплитуды $\epsilon_{2,3}$ в среднем растут, но при $\epsilon_0 > 4 \times 10^{-6}$ испытывают осцилляции, связанные с проявлением нелинейной дисперсии фазовой скорости. Для сред с неупругим гистерезисом амплитуды $\epsilon_{2,3}$ растут монотонно – в средах с неупругим гистерезисом нелинейной дисперсии нет.

На рис. 4 приведены зависимости $\mu(\epsilon_0)$, $\xi(\epsilon_0)$ и $r(\epsilon_0)$ от ϵ_0 для упругого и неупругого гистерезиса (при тех же параметрах гистерезисов, что и на рис. 2). Из рис. 4 видно, что в мало-амплитудном режиме ($\tau_{0,1,2}\omega\epsilon_0 \ll 1$) зависимости $\mu = \mu(\epsilon_0)$ и $\xi = \xi(\epsilon_0)$ для упругого и неупругого гистерезисов одинаковы: $\mu(\epsilon_0) \propto \epsilon_0$, $\xi(\epsilon_0) \propto \epsilon_0$, поэтому

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены аналитические и численные исследования нелинейных акустических эффектов (НАЭ), возникающих при распространении первоначально гармонических продольных волн в стержнях из кристаллических твердых тел с гистерезисной нелинейностью и насыщением амплитудно-зависимого внутреннего трения, уменьшающимся с ростом частоты волны.

Рассмотрены два основных вида динамических гистерезисов кристаллических твердых тел: упругий и неупругий. Методом возмущений, с учетом геометрической дисперсии фазовой скорости продольных волн в стержне, определены амплитудно-частотные зависимости НАЭ в малоамплитудном режиме и режиме насыщения. В результате исследований:

получены выражения для нелинейных потерь и изменения скорости распространения первичной волны, а также для амплитуд второй и третьей ее гармоник;

проведен сравнительный анализ закономерностей нелинейных эффектов и предложена методика определения вида гистерезиса, основанная на соответствии полученных аналитических и экспериментально установленных закономерностей НАЭ в таких средах.

Экспериментальное исследование амплитудно-частотных зависимостей НАЭ для гистерезисных твердых тел и их сравнение с теоретическими – для сред с различными гистерезисами (упругим и неупругим), будет способствовать правильному выбору динамических гистерезисных уравнений состояния кристаллов и определению физических механизмов их гистерезисной нелинейности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00057 (<https://rscf.ru/project/23-22-00057/>, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук”, Нижегородская обл.).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давиденков Н.Н. О рассеянии энергии при вибрациях // ЖТФ. 1938. Т. 8. № 6. С. 483–499.
2. Granato A.V., Lucke K. Theory of mechanical damping due to dislocations // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 5. P. 583–593.
3. Asano S. Theory of nonlinear damping due to dislocation hysteresis // J. Phys. Soc. Jap. 1970. V. 29. № 4. P. 952–963.
4. Лебедев А.Б. Амплитудно-зависимый дефект модуля упругости в основных моделях дислокационно-

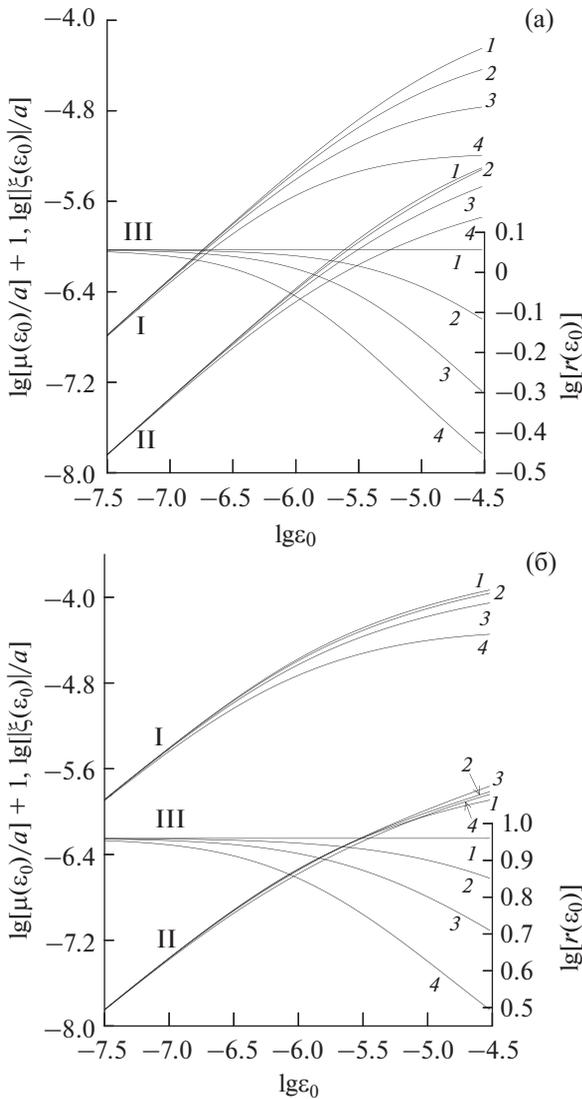


Рис. 4. Зависимости $\mu(\epsilon_0)$ – линии I, $\zeta(\epsilon_0)$ – линии II и $r(\epsilon_0)$ – линии III от ϵ_0 для упругого (а) и неупругого (б) гистерезисов при $z = 2 \times 10^6$, $m = 10^{-4}$, $\tau_0 = \tau_{1,2}$, $b = 1/5$, $c = 1/10$, $d = 0$, $\delta = 1 + 8b/3\pi \approx 1.1697$, $\alpha = 5c/3 = 1/6$ и при различных значениях параметров $\omega\tau_{0,2}$: $\omega\tau_{0,2} = 0$ – линии 1, $\omega\tau_{0,2} = 10^5$ – 2, $\omega\tau_{0,2} = 3.3 \times 10^5$ – 3, $\omega\tau_{0,2} = 10^6$ – 4.

$r(\epsilon_0) = \text{const}$. В режиме насыщения ($\tau_{0,1,2}\omega\epsilon_0 \gg 1$) эти зависимости различны: $\mu(\epsilon_0) \propto (\omega\tau_{0,2})^{-1}$, $|\zeta(\epsilon_0)| \propto \ln(\omega\tau_{0,1}\epsilon_0)/(\omega\tau_{0,1})$, так что с ростом параметра $\tau_{0,1,2}\omega\epsilon_0$ отношение $r(\epsilon_0) \propto 1/\ln(\tau_{0,1,2}\omega\epsilon_0)$ уменьшается. При этом для упругого гистерезиса отношение $r(\epsilon_0)$ существенно меньше, чем для неупругого.

- го гистерезиса // ФТТ. 1999. Т. 41. № 7. С. 1214–1221.
5. *Nazarov V.E., Radostin A.V.* Nonlinear Wave Processes in Elastic Micro-inhomogeneous Solids. Wiley, 2015. 251 p.
 6. *Takahashi S.* Internal friction and critical stress of copper alloys // J. Phys. Soc. Jap. 1956. V. 11. № 12. P. 1253–1261.
 7. *Novick A.S.* Variation of amplitude-dependent internal friction in single crystals of copper with frequency and temperature // Phys. Rev. 1950. V. 80. № 2. P. 249–257.
 8. *Beshers D.N.* Internal friction of copper and copper alloys // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 2. P. 252–258.
 9. *Read T.A.* The internal friction of single metal crystals // Phys. Rev. 1940. V. 58. P. 371–380.
 10. *Ниблетт Д., Уилкс Дж.* Внутреннее трение в металлах, связанное с дислокациями // УФН. 1963. Т. 80. № 1. С. 125–187.
 11. *Кустов С.Б., Голяндин С.Н., Никифоров А.В., Кардашев Б.К.* Исследование частотной зависимости амплитудно-зависимого внутреннего трения в кристаллах LiF и NaCl // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 260–263.
 12. *Hiki Y.* Internal friction of lead // J. Phys. Soc. Jpn. 1958. V. 13. P. 1138–1144.
 13. Ультразвуковые методы исследования дислокаций / Сб. статей. Пер. с англ. и нем. Под ред. Л.Г. Меркулова. М.: ИИЛ, 1963. 376 с.
 14. *Левин В.П., Проскурин В.Б.* Дислокационная неупругость в металлах. М.: Наука, 1993. 272 с.
 15. *Хоникомб Р.* Пластическая деформация металлов. Пер. с англ. Под ред. Б.Я. Любова. М. 1972. 408 с.
 16. *Судзуки Т., Есинага Х., Такеути С.* Динамика дислокаций и пластичность. М.: Мир, 1989. 296 с.
 17. Application to quantum and solid state physics, in Physical Acoustics and Methods, Edited by Warren P. Mason, V. 4, Part A. Academic Press, New York and London, 1966.
 18. *Назаров В.Е.* Влияние структуры меди на ее акустическую нелинейность // ФММ. 1991. Т. 71. № 3. С. 172–178.
 19. *Назаров В.Е.* Амплитудно-зависимое внутреннее трение свинца // ФММ. 1999. Т. 88. № 4. С. 82–90.
 20. *Kustov S., Gremaud G., Benoit W., Nishino Y., Asano S.* Strain amplitude-dependent anelasticity in Cu–Ni solid solution due to thermally activated and athermal dislocation-point obstacle interactions // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 3. P. 1444–1459.
 21. *Gelli D.* A Qualitative model for amplitude dependent dislocation damping // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 4. P. 1547–1550.
 22. *Голяндин С.Н., Кустов С.Б., Сапожников К.В., Емельянов Ю.А., Синапи А.Б., Никаноров С.П., Робинсон У.Х.* Влияние температуры и деформации на амплитудно-зависимое трение высокочистого алюминия // ФТТ. 1998. Т. 40. № 10. С. 1839–1844.
 23. *Сапожников К.В., Голяндин С.Н., Кустов С.Б.* Амплитудная зависимость внутреннего трения и дефекта модуля Юнга поликристаллического индия // ФТТ. 2010. Т. 52. № 1. С. 43–47.
 24. *Назаров В.Е.* Об амплитудной зависимости внутреннего трения цинка // Акуст. журн. 2000. Т. 46. № 2. С. 228–233.
 25. *Назаров В.Е., Радостин А.В.* Экспериментальное исследование эффектов амплитудно-зависимого внутреннего трения в резонаторе из песчаника // Акуст. журн. 2004. Т. 50. № 4. С. 524–532.
 26. *Назаров В.Е., Кияшко С.Б.* Амплитудно-зависимое внутреннее трение и генерация гармоник в средах с гистерезисной нелинейностью и линейной диссипацией // Изв. Вузов. Радиофизика. 2013. Т. 56. № 10. С. 762–773.
 27. *Назаров В.Е., Кияшко С.Б.* Модифицированный гистерезис Давиденкова и распространение пилообразных волн в поликристаллах с насыщением гистерезисных потерь // ФММ. 2016. Т. 117. № 8. С. 793–799.
 28. *Swartz J.C., Weertman J.* Modification of the Koehler–Granato–Lucke dislocation damping theory // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 10. P. 1860–1865.
 29. *Lucke K., Granato A.V., Teutoniko I.J.* Thermally assisted unpinning of a dislocation double loop // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 11. P. 5181–5191.
 30. *Blair D.G.* Theory of high-temperature breakaway of dislocations from a row of randomly placed pinning agents // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 1. P. 37–46.
 31. *Granato A.V., Lucke K.* Temperature dependence of amplitude-dependent dislocation damping // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 12. P. 7136–7142.
 32. *Исакович М.А.* Общая акустика. М.: Наука, 1973. 496 с.
 33. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
 34. *Naugol'nykh K.A., Ostrovsky L.A.* Nonlinear Wave Processes in Acoustics. Cambridge. 1998. 298 p.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.27:620.186.8

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ^{57}Co
В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ НИОБИИ, ПОЛУЧЕННОМ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

© 2023 г. В. В. Попов^а, *, Е. В. Осинников^а, А. Ю. Истомина^а,
Е. Н. Попова^а, Р. М. Фалахутдинов^а

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

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

Поступила в редакцию 11.04.2023 г.

После доработки 07.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Методом послойного радиометрического анализа исследована зернограничная диффузия Co в ультрамелкозернистом Nb, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением. Определены значения коэффициента зернограничной диффузии для нескольких температур. Показано, что диффузия по границам зерен протекает значительно быстрее, чем в крупнозернистом ниобии с релаксированными границами, что объясняется формированием “неравновесных” границ зерен в процессе интенсивной пластической деформации, которые являются путями сверхбыстрой диффузии. При нагреве в неравновесных границах зерен протекают процессы возврата, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам обычных высокоугловых границ в крупнокристаллическом материале.

Ключевые слова: ниобий, кобальт, границы зерен, зернограничная диффузия, ультрамелкозернистые материалы, интенсивная пластическая деформация

DOI: 10.31857/S0015323023600582, EDN: MKONLY

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия для получения объемных субмикроструктурных (размер зерен меньше 1 мкм) и нанокристаллических (размер зерен меньше 100 нм) материалов применяются различные способы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. Эти материалы обладают более привлекательным сочетанием свойств (высокая прочность в сочетании с высокой пластичностью, повышенная усталостная и коррозионная стойкость, низкотемпературная сверхпластичность, повышенные коэффициенты диффузии) по сравнению с традиционными поликристаллами [2–4]. Кручение под высоким давлением (КВД) является в настоящее время одним из самых популярных и широко используемых способов ИПД [5]. Основные преимущества этого способа заключаются в том, что можно осуществлять непрерывное деформирование даже хрупких и твердых материалов до очень больших деформаций и, в частности, изменять температуру деформации в широких пределах [6–8].

Особое место среди материалов, к которым применяли кручение под высоким квазистатическим давлением, занимает ниобий. Это уникальный металл, который обладает высокой температу-

рой плавления, малым сечением захвата тепловых нейтронов, относительно высокой температурой сверхпроводящего перехода, низкой работой выхода электронов, хорошими механическими свойствами, что обуславливает широкие области его применения, такие как ракетостроение, авиационная и космическая техника, радиотехника, электроника, приборостроение, атомная энергетика. Особо следует отметить применение Nb как основной составляющей сверхпроводящих и высокопрочных композитов [9–12]. При КВД в Nb формируется нанокристаллическая структура и происходит существенное упрочнение [13–15].

В ряде ранних работ было высказано предположение, что границы зерен (ГЗ) в ультрамелкозернистых (УМЗ) материалах, производимых ИПД, находятся в сильно “неравновесном” метастабильном состоянии, которое частично или полностью релаксирует при последующей термической обработке или даже во время деформации [16]. Впоследствии наряду с термином “неравновесные” стали использовать термин “деформационно-модифицированные” границы [17].

В работах Назарова с соавторами предложена теоретическая модель, согласно которой изменение структуры и свойств ГЗ при ИПД происходит

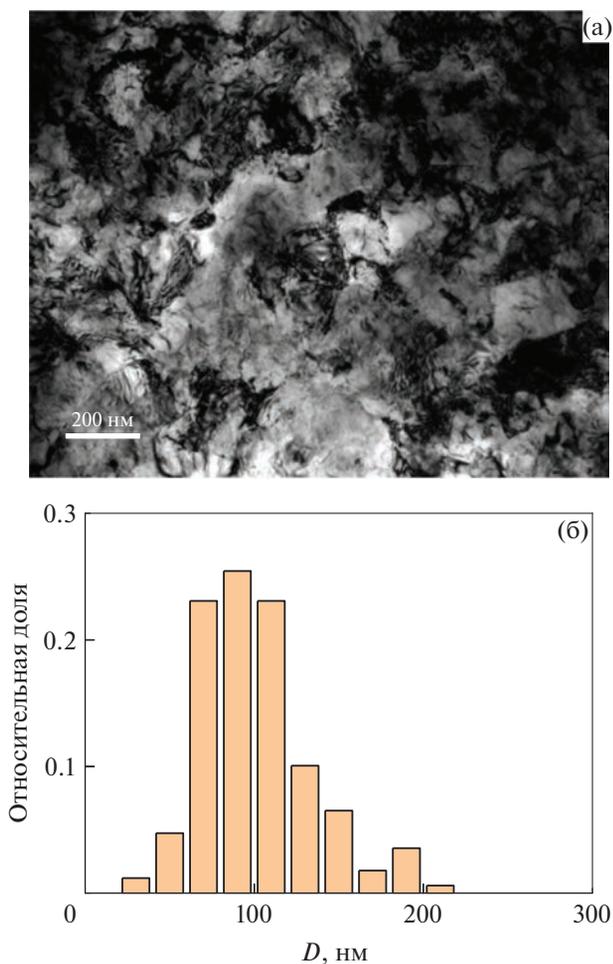


Рис. 1. Микроструктура (а) и распределение зерен по размерам (б) в Nb, продеформированном КВД на 5 оборотов.

в результате поглощения решеточных дислокаций [18, 19]. Согласно этой модели, “неравновесные” ГЗ, формирующиеся при ИПД, характеризуются избыточной свободной энергией, более высокими полями дальнедействующих упругих напряжений и увеличенным свободным объемом по сравнению с обычными релаксированными высокоугловыми границами зерен.

Выявить особенности состояния границ зерен в материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, довольно сложно, требуются специальные методы, наиболее эффективными из которых являются эмиссионная мёсбауэровская спектроскопия [20–22] и измерение параметров зернограницной диффузии [17, 23].

В наших предыдущих исследованиях методом эмиссионной мёсбауэровской спектроскопии исследованы границы зерен в крупнокристаллическом и ультрамелкозернистом Nb, полученном КВД, и показано, что ГЗ в УМЗ Nb имеют избыточный свободный объем, что является свиде-

тельством их деформационно-модифицированного состояния [24, 25].

В настоящей работе поставлена задача исследовать зернограницную диффузию кобальта в УМЗ-Nb, полученном кручением под высоким давлением, и сравнить полученные данные с результатами исследования зернограницной диффузии Co в крупнокристаллическом Nb с ГЗ рекристаллизационного происхождения [26].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом был Nb номинальной чистоты 99.98%. Для деформирования методом КВД цилиндрические прутки диаметром 10 мм нарезали на диски толщиной 1.5 мм. Деформирование проводили в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре, на 5 оборотов при давлении 4 ГПа, с угловой скоростью 0.3 об./мин. Истинную деформацию, e , рассчитывали по формуле

$$e = \ln \left[1 + \left(\frac{\varphi R}{h_k} \right)^2 \right]^{1/2} + \ln \frac{h_0}{h_k}, \quad (1)$$

где φ – угол скручивания в радианах, h – толщина образца (мм), R – расстояние от оси вращения (мм). h_0 и h_k – толщина образца до и после деформации. Рассчитанная таким образом деформация на середине радиуса образца составила $e = 4.75$.

Структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе Technai G-30 Twin. Исследования показали, что после деформации образцы имеют однородную по радиусу структуру. Средний размер кристаллитов составляет ~ 100 нм. Микрофотография структуры и распределение зерен по размерам в деформированном состоянии приведены на рис. 1.

Для проведения диффузионных исследований образцы после деформации готовили следующим образом. Одну поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества. После этого образцы подвергали электрополировке в растворе серной и плавиковой кислот в соотношении 9 : 1 (объемные доли) при постоянном напряжении 5 В в течение 2 мин для удаления поверхностного слоя толщиной ~ 0.1 мм, в котором при шлифовании и полировании могли возникнуть микронапряжения и проникать абразивные частицы.

На одну из поверхностей подготовленных таким образом образцов, площадью ~ 1 см², электролитически из нейтрального водного раствора осаждали радиоактивный ⁵⁷Co из препарата без носителя, очищенного дополнительно ионно-обменными смолами. Активность диффузионного источника для послойного радиометрического анализа составляла ~ 1 МБк.

Диффузионные отжиги проводили в высоковакуумной печи Varian, в динамическом вакууме 10⁻⁹ Па, в интервале температур 573–773 К. Температуры и длительности отжигов приведены в табл. 1.

Концентрационные профили измеряли посредством послойного радиометрического анализа. Для снятия слоев с Nb образцов применяли анодное окисление в концентрированном растворе серной кислоты с последующим снятием окисной пленки в концентрированном растворе К(ОН). Для определения оптимальной толщины снятого слоя были проведены калибровочные измерения на образце поликристаллического ниобия.

Толщина формирующейся оксидной пленки рассчитана, исходя из разницы в весе образца до и после снятия слоя при фиксированном напряжении. Образцы взвешивали на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью 10⁻⁵ г.

Остаточную активность на образце измеряли по γ-линии 122 кэВ при помощи цифрового гамма-спектрометра со сцинтилляционным NaI(Tl) детектором. Слоевую активность вычисляли по интегральному остатку по методу Грузина [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведены исследования в условиях реализации режима С, когда диффузия протекает только по границам зерен.

Реализация того или иного кинетического режима определяется значением параметра α, который в случае примесной зернограничной диффузии равен [28]:

$$\alpha = \frac{s\delta}{2(D_V t)^{1/2}}, \tag{2}$$

где s – коэффициент сегрегации; δ – диффузионная ширина границы зерна; D_V – коэффициент объемной диффузии; t – время.

Таблица 1. Экспериментальные параметры и значения коэффициента зернограничной диффузии Со в Nb

T, К	t, (10 ³ с)	√D _V t, мкм	α	D _{gb} , м ² /с
573	36	7.89 × 10 ⁻⁷	115900	6.58 × 10 ⁻¹⁶
623	36	6.82 × 10 ⁻⁶	10680	4.85 × 10 ⁻¹⁵
673	36	4.28 × 10 ⁻⁵	1402	1.73 × 10 ⁻¹⁴
723	36	2.08 × 10 ⁻⁴	244	2.54 × 10 ⁻¹⁴
773	36	8.26 × 10 ⁻⁴	53	1.80 × 10 ⁻¹⁴

Согласно [28, 29], режим С реализуется при условии α > 10.

При оценке параметра α мы рассчитывали коэффициент сегрегации s по формуле [26]:

$$s = 21.5 \exp\left[\frac{13.5 \text{ кДж/моль}}{RT}\right]. \tag{3}$$

Следуя работе [30], диффузионную ширину границы зерна полагали δ ~ 0.5 нм.

Коэффициент объемной диффузии Со в Nb рассчитывали с использованием выражения [31]:

$$D_V = 3.84 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{256100}{RT}\right), \text{ м}^2\text{с}^{-1}. \tag{4}$$

Рассчитанные значения параметра α и расчетная глубина объемной диффузии Со в Nb (√D_Vt) приведены в табл. 1. Видно, что для всех использованных режимов диффузионного отжига соблюдается условие реализации режима С (α > 10), а глубина объемной диффузии не превышает 1 нм.

Примеры концентрационных профилей проникновения представлены на рис. 2 как функция квадрата глубины проникновения. Во всех случаях после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссовскому решению уравнения диффузии.

Коэффициент зернограничной диффузии кобальта в ниобии, D_{gb}, рассчитывали на основании

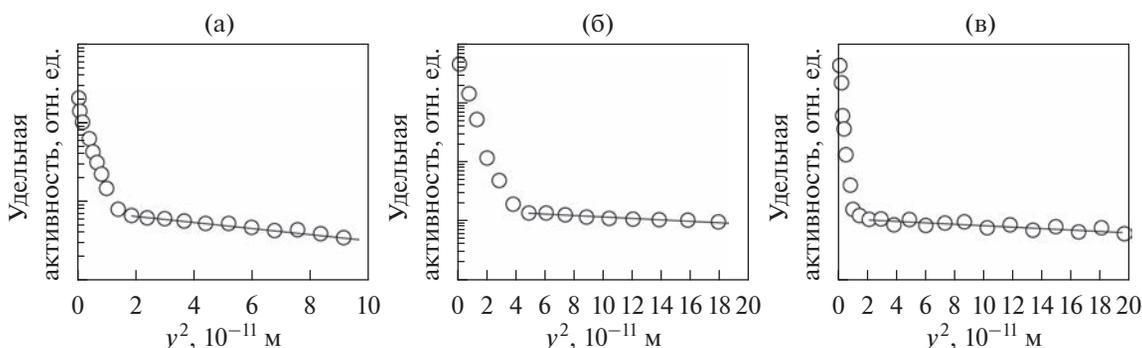


Рис. 2. Профили проникновения для диффузии Со в УМЗ Nb для температур диффузионного отжига 573 (а), 673 (б) и 773 К (в). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно гауссову решению.

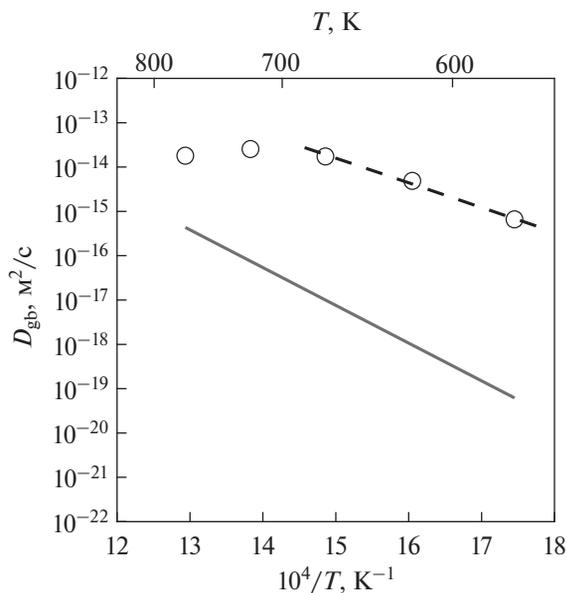


Рис. 3. Измеренные коэффициенты зернограничной диффузии Co в УМЗ Nb (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Nb [26] (сплошная линия). Штриховая линия – экстраполяция температурной зависимости D_{gb} в УМЗ Nb.

концентрационных профилей, используя следующее выражение для распределения концентрации в режиме *C* для мгновенного источника [28]:

$$\bar{C} \propto \exp\left[-\frac{y^2}{4D_{gb}t}\right], \quad (5)$$

где \bar{C} – относительная слоевая концентрация; y – пространственная координата; t – время диффузионного отжига.

Значения коэффициента зернограничной диффузии были рассчитаны по наклонам концентрационных профилей как

$$D_{gb} = \frac{1}{4t} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y^2} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Рассчитанные значения коэффициента зернограничной диффузии Co в УМЗ-ниобии приведены в табл. 1. На рис. 3 представлены определенные значения коэффициента зернограничной диффузии Co в УМЗ Nb в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии в крупнозернистом ниобии с релаксированными высокоугловыми границами зерен.

Видно, что коэффициент зернограничной диффузии Co в УМЗ-Nb, полученном интенсивной пластической деформацией, на несколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом ниобии с гра-

ницами зерен рекристаллизационного происхождения.

Аналогичную картину наблюдали при сравнении коэффициентов зернограничной диффузии Co в крупнокристаллическом и ультрамелкозернистом Ni [32, 33]. По-видимому, в обоих случаях это связано с образованием при интенсивной пластической деформации неравновесных ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии.

Этот результат согласуется с результатами проведенных ранее мессбуаэровских исследований границ зерен в крупнозернистом и УМЗ-Nb, полученном интенсивной пластической деформацией. Было обнаружено, что электронная плотность на ядрах мессбуаэровского изотопа в границах зерен и приграничных областях кристаллитов для УМЗ-Nb меньше, чем для крупнозернистого [24, 25]. Это показывает, что границы зерен в ультрамелкозернистом Nb обладают избыточным свободным объемом, что является одним из основных признаков неравновесного состояния границ зерен.

При температурах ниже 673 К коэффициент зернограничной диффузии Co в УМЗ-Nb следует аррениусовской температурной зависимости (пунктирная линия на рис. 3). Это позволяет утверждать, что в данном температурном диапазоне в основном сохраняется состояние границ зерен, сформировавшееся при ИПД.

Коэффициент зернограничной диффузии Co в Nb в этом температурном интервале может быть экстраполирован следующей аррениусовской зависимостью:

$$D_{gb} = (2.7^{+11.7}_{-2.20}) \times 10^{-6} \times \exp\left[-\frac{(105.2 \pm 8.5) \text{ кДж/моль}}{RT}\right], \text{ м}^2/\text{с}. \quad (7)$$

Данная оценка показывает, что значение энергии активации зернограничной диффузии Co в ультрамелкозернистом Nb значительно меньше, чем в случае крупнокристаллического Nb с релаксированными границами зерен (149.5 ± 7.7 кДж/моль [26]), что также является доказательством неравновесного характера границ в УМЗ-Nb.

При температуре 723 К фиксируются отклонения от закона Аррениуса, начиная с этой температуры, наблюдается приближение значений коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Nb к значениям коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Nb с релаксированными высокоугловыми ГЗ. По-видимому, это связано с изменением состояния ГЗ при данной температуре вследствие начала процессов возврата в ГЗ. При температуре 773 К отклонения еще более значительны. Коэффициент зернограничной диффузии при этой температуре даже ниже,

чем при более низкой температуре 723 К, что свидетельствует о значительных изменениях состояния границ зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послойного радиометрического анализа с использованием радиоизотопа ^{57}Co исследована зернограничная диффузия кобальта в ультрамелкозернистом ниобии, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением.

Обнаружено, что значения коэффициента зернограничной диффузии Co в УМЗ-Nb, полученном интенсивной пластической деформацией, на несколько порядков больше коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Nb с ГЗ рекристаллизационного происхождения. По-видимому, это объясняется формированием деформационно-модифицированных ГЗ при интенсивной пластической деформации. Такие ГЗ являются путями сверхбыстрой диффузии.

Энтальпия активации зернограничной диффузии Co в ультрамелкозернистом Nb значительно меньше, чем в крупнозернистом Nb с релаксированными ГЗ, что также является доказательством неравновесного состояния ГЗ в УМЗ-Nb.

С повышением температуры значение коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ Nb приближается к значениям коэффициента зернограничной диффузии Co в крупнозернистом Nb с высокоугловыми ГЗ рекристаллизационного происхождения. Это объясняется протеканием процессов возврата в деформационно-модифицированных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам релаксированных высокоугловых границ зерен.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G., Figueiredo R.B., Fuji M., Furuta T., Grosdidier T., Gubicza J., Hohenwarter A., Horita Z., Huot J., Ikoma Y., Janeček M., Kawasaki M., Král P., Kuramoto S., Langdon T.G., Leiva D.R., Levitas V.I., Mazilkin A., Mito M., Miyamoto H., Nishizaki T., Pippan R., Popov V.V., Popova E.N., Purcek G., Renk O., Révész A., Sauvage X., Sklenicka V., Skrotzki W., Straumal B.B., Suwas S., Toth L.S., Tsuji N., Valiev R.Z., Wilde G., Zehetbauer M.J., Zhu X.* Nanostructural developments and recent advances // *Mater. Research Letters*. 2022. V. 10. № 4. P. 163–256.
2. *Kawasaki M., Langdon T.G.* Principles of superplasticity in ultrafine-grained materials // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 1782–1796.
3. *Hohenwarter A., Kammerhofer C., Pippan R.* The ductile to brittle transition of ultrafine-grained Armco iron: an experimental study // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. P. 4805–4812.
4. *Edalati K., Horita Z., Valiev R.Z.* Transition from poor ductility to room-temperature superplasticity in a nanostructured aluminum alloy // *Sci. Rep.* 2018. № 8. P. 6740.
5. *Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2008. V. 53. P. 893–979.
6. *Пилюгин В.П., Гапонцева Т.М., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Щинова Л.И., Дегтярев М.В.* Эволюция структуры и твердости никеля при холодной и низкотемпературной деформации под давлением // *ФММ*. 2008. Т. 105. № 4. С. 438–448.
7. *Орлова Д.К., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Дегтярев М.В.* Влияние температурно-скоростных условий деформации в наковальнях Бриджмена на формирование структуры в меди технической чистоты // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 9. С. 1001–1009.
8. *Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Никулин С.А., Рыбальченко О.В., Горшенков М.В., Чжен В.Т., Добаткин С.В.* Влияние режимов кручения под высоким давлением на структуру и упрочнение сплава Zr–1% Nb // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 4. С. 385–391.
9. *Попова Е.Н., Дерягина И.Л.* Оптимизация микроструктуры слоев Nb_3Sn в сверхпроводящих композитах // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 12. С. 1290–1296.
10. *Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И.* Структура и термическая стабильность высокопрочного композита Cu–18Nb в зависимости от степени деформации // *ФММ*. 2018. Т. 119, № 1. С. 99–108.
11. *Popov V.V., Popova E.N.* Behavior of Nb and CuNb Composites under Severe Plastic Deformation and Annealing // *Mater. Trans.* 2019. V. 60. № 7. P. 1209–1220.
12. *Попова Е.Н., Дерягина И.Л.* Эволюция структуры композита Cu–Nb при кручении под высоким давлением и последующем отжиге // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 12. С. 1285–1291.
13. *Popov V.V., Popova E.N., Stolbovskiy A.V.* Nanostructuring Nb by various techniques of severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A* 539. 2012. P. 22–29.
14. *Гапонцева Т.М., Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Пацелов А.М.* Влияние температуры деформации в наковальнях Бриджмена и исходной ориентировки на эволюцию структуры монокристаллического ниобия // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 4. С. 349–361.
15. *Degtyarev M., Chashchukhina T., Voronova L., Gapontseva T., Levit V.* Evolution of microstructure and microtexture upon recrystallization of submicrocrystalline niobium // *Intern. J. Refractory Metals & Hard Materials* 2020. V. 86. P. 105117.
16. *Valiev R.Z., Gertsman V.Yu., Kaibyshev O.A.* Grain boundary structure and properties under external influences // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. V. 97. P. 11–56.

17. *Wilde G., Divinski S.* Grain boundaries and diffusion phenomena in severely deformed materials // *Mater. Trans.* 2019. V. 60. № 7. P. 1302–1315.
18. *Nazarov A., Romanov A., Valiev R.Z.* On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries // *Acta Metall. Mater.* 1993. V. 41. P. 1033–1040.
19. *Nazarov A.A.* Ensembles of gliding grain boundary dislocations in ultrafine grained materials produced by severe plastic deformation // *Scripta Mater.* 1997. V. 37. № 8. P. 1155–1161.
20. *Popov V.* Mossbauer Spectroscopy Studies of Grain Boundaries in Nanostructured Metals // *Defect and Diffusion Forum.* 2008. V. 273–276. P. 506–513.
21. *Popov V.V.* Mössbauer Spectroscopy of Interfaces in Metals // *Phys. Met. Metal.* 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
22. *Popov V.V.* Application of Nuclear Gamma-Resonance Spectroscopy for Determination of Grain-Boundary Diffusion Characteristics and the State of Grain Boundaries // *Defect and Diffusion Forum.* 2019. V. 391. P. 201–214.
23. *Divinski S.V.* Grain boundary diffusion in severely deformed metals: state of the art and unresolved issues. *Diffusion Foundations* 2015. V. 5. P. 57–76.
24. *Попов В.В., Осинников Е.В.* Механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация ^{57}Co в поликристаллическом ниобии // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 9. С. 957–962.
25. *Попов В.В., Осинников Е.В., Фалахутдинов Р.М.* Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен ультрамелкозернистого ниобия, полученного интенсивной пластической деформацией // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 8. С. 881–887.
26. *Попов В.В., Истомина А. Ю., Осинников Е.В., Фалахутдинов Р.М.* Зернограничная диффузия ^{57}Co в ниобии // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 3. С. 298–302.
27. *Грузин П.Л.* Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // *ДАН СССР.* 1952. Т. 86. № 2. С. 289–292.
28. *Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W.* Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments // *Int. Mater. Rev.* 1997. V. 42. № 4. P. 155–178.
29. *Kaur I., Mishin Y., Gust W.* Fundamentals of grain and interface boundary diffusion. Wiley & Sons LTD, Chichester, 1995.
30. *Divinski S.V., Bokstein B.S.* Recent Advances and Unsolved Problems of Grain Boundary Diffusion // *Defect and Diffusion Forum* 2011. V. 309–310. P. 1–8.
31. *Koppers M., Mishin Yu., Herzig Chr.* Fast diffusion of cobalt along stationary and moving grain boundaries in niobium // *Acta Metall. Mater.* 1994. V. 42. № 8. P. 2859–2868.
32. *Popov V.V., Osinnikov E.V., Murzinova S.A., Stolbovsky A.V., Falahutdinov R.M.* Grain Boundary Diffusion of ^{57}Co in Nickel // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2020. V. 41. № 2. P. 132–137.
33. *Осинников Е.В., Мурзинова С.А., Истомина А.Ю., Попов В.В., Столбовский А. В., Фалахутдинов Р.М.* Зернограничная диффузия ^{57}Co в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 10. С. 1049–1053.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
ЛИТЫХ ПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2023 г. А. В. Комельков^а, А. В. Нохрин^а*, А. А. Бобров^а, А. А. Швецова^а,
Н. В. Сахаров^а, М. А. Фаддеев^а

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

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

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

Исследованы процессы выделения частиц Al_3X ($X = Zr, Yb, Er, Hf$) в литых проводниковых алюминиевых сплавах, в том числе – в сплавах, дополнительно легированных Mg и Si. Сплавы изготовлены методом индукционного литья. Для исследования кинетики выделения частиц использованы методы измерения удельного электросопротивления (УЭС) и микротвердости. Показано, что исследуемые сплавы могут быть разделены на три группы. В Группу I входят сплавы, в которых с повышением температуры отжига происходит уменьшение УЭС, обусловленное выделением частиц. В Группу II входят сплавы, в которых выделение частиц произошло при кристаллизации слитка. Величина УЭС таких сплавов близка к УЭС алюминия. При отжиге сплавов Группы III величина УЭС практически не изменяется и составляет 3.0–3.4 мкОм см, что свидетельствует о высокой стабильности твердого раствора. С использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова проанализирована кинетика выделения частиц в сплавах Группы I. Установлено, что энергия активации выделения частиц в сплавах Группы I близка к энергии активации объемной диффузии, но значения коэффициента интенсивности распада ($n = 0.5–0.8$) в уравнении Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова оказываются ниже теоретической величины $n = 1.5$, характерной для выделения частиц в объеме зерен. Наблюдаемое противоречие связано с наличием крупных первичных или эвтектических частиц Al_3X в структуре сплавов. Показано, что оптимальным комплексом свойств обладает сплав Al–0.25% Zr–0.25% Er–0.15% Si, характеристики которого после отжига соответствуют требованиям для разрабатываемых сплавов: УЭС менее 2.95 мкОм см, микротвердость ~550 МПа.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, термическая стабильность, макроструктура, удельное электросопротивление, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323022601891, EDN: WVBTWX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для бортовой сети самолетов используют преимущественно медные малогабаритные провода [1]. Поскольку плотность меди заметно больше плотности алюминия, то замена медных проводов на алюминиевые позволит снизить вес бортовой сети и, как следствие, повысить характеристики самолета (дальность полета, расход топлива, массу полезной нагрузки и др.).

В настоящее время зарубежными авиакомпаниями (Boing, Airbus) в качестве материала бортовой сети самолетов используются биметаллические высоколегированные алюминиевые провода с медной или серебряной оболочкой [2, 3]. Для решения аналогичной задачи в РФ разработан сложнолегированный сплав 01417 [1], который не

обладает необходимым для современной авиационной техники уровнем физико-механических свойств и термической стабильности.

В связи с этим одной из актуальных задач материаловедения является разработка новых проводниковых алюминиевых сплавов с высокой прочностью, термической стабильностью и электропроводностью, которые могут быть использованы для изготовления малогабаритных авиационных проводов [4–10]. Данные сплавы должны обладать низким удельным электрическим сопротивлением ($\rho \leq 3$ мкОм см) и пределом прочности (σ_B) не менее 160–200 МПа. С учетом того, что связь между твердостью HV и пределом прочности σ_B для проводниковых сплавов может быть описана с помощью соотношения $HV/\sigma_B \sim 3$ [3, 8, 9],

минимальное значение твердости для новых сплавов может быть принято равным 480–600 МПа.

В качестве перспективных материалов рассматриваются микролегированные переходными и редкоземельными элементами алюминиевые сплавы, в которых при нагреве выделяются наночастицы интерметаллидов Al_3X со структурой $L1_2$ [11–15]. Наиболее интенсивно изучается влияние легирующих элементов (ЛЭ) $X = Sc, Zr, Er, Hf$ [11–13, 16–18], а также исследуются сложнолегированные сплавы, содержащие одновременно несколько ЛЭ [8–10, 19–21]. Выделение наночастиц препятствует движению дислокаций и миграции границ зерен при нагреве и, как следствие, обеспечивает высокую твердость и термическую стабильность алюминия.

Целью работы является изучение термической стабильности, твердости и электропроводности новых проводниковых алюминиевых сплавов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве объектов исследования выступали 13 алюминиевых сплавов, следующего химического состава (здесь и далее содержание ЛЭ дано в вес. %):

– двухкомпонентные сплавы $Al-0.25\% Er$, $Al-0.2\% Yb$, $Al-0.25\% Zr$, а также сплав $Al-0.25\% Zr-0.25\% Er$, в которых при отжиге происходит выделение частиц Al_3X ($X = Zr, Er, Yb$) со структурой $L1_2$ (см. [14]);

– трехкомпонентные сплавы с добавкой Si, который положительно влияет на кинетику старения и прочность алюминиевых сплавов [22, 23]¹ – сплавы $Al-0.2\% Hf-0.2\% Si$, $Al-0.25\% Er-0.15\% Si$, $Al-0.2\% Yb-0.15\% Si$, а также сплав $Al-0.25\% Zr-0.25\% Er-0.15\% Si$;

– сплавы $Al-Mg-Zr$ с различной концентрацией магния и циркония, в которых малые добавки магния обеспечивают повышенную термическую стабильность частиц Al_3Zr за счет уменьшения коэффициента диффузии Zr в алюминии: $Al-0.5\% Mg-0.15\% Zr$, $Al-0.5\% Mg-0.2\% Zr$, $Al-0.5\% Mg-0.25\% Zr$, $Al-0.3\% Mg-0.25\% Zr$, $Al-0.2\% Mg-0.25\% Zr$.

В качестве лигатуры для изготовления сплавов использованы сплавы состава $Al-3\% Er$, $Al-3\% Yb$, $Al-3\% Si$, $Al-3\% Hf$, $Al-3\% Zr$ и магний марки Мг90. Для изготовления сплавов использован высокочистый алюминий А99. Сплавы изготовлены методом индукционного литья с помощью литейной машины “INDUTHERM VTC-200”. Плавление компонентов произведено в керами-

ческом ($SiO_2 + ZrO_2$) тигле, кристаллизация слитков осуществлена в квадратной медной изложнице размерами $22 \times 22 \times 160$ мм. Перед плавкой, а также во время нагрева, проведено 3 цикла продувки металла аргоном для его гомогенизации и рафинирования. Перемешивание расплава происходило индукционным способом. Мощность нагрева в печи – 4.5 кВт, температура расплава $800^\circ C$. Выдержка расплава перед разливкой составляла 20 мин. Время до расплавления компонентов и температуру разлива варьировали от 6 мин 50 с до 8 мин 20 с и от 760 до $780^\circ C$ соответственно. Для проведения исследований из средней и нижней части слитков вырезаны образцы размером $22 \times 22 \times 5$ мм.

Полировка шлифов осуществлена с помощью алмазных паст. После механической полировки выполнена электрополировка в растворе CrO_3 в 85% растворе H_3PO_4 с использованием катода из нержавеющей стали при напряжении 30 В и силе тока 3 А. Для выявления макроструктуры выполнено 15-минутное травление образцов в растворе состава: глицерин – 60 мл, HF – 20 мл, HNO_3 – 15 мл.

Исследование твердости по Виккерсу (HV) проводили с помощью твердомера HVS-1000 (нагрузка 0.2 кгс, время индентирования 10 с). С помощью вихретокового прибора СИГМАТЕСТ 2.069 измеряли удельную электропроводность сплавов на частоте 60 кГц. Электропроводность измерена без температурной компенсации, использован метод квазитемпературы. Рассчитанные значения электропроводности пересчитаны в удельное электросопротивление (ρ) при температуре $20^\circ C$. Исследование выделения первичных частиц, образующихся при кристаллизации слитков, проведено с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA-350.

Отжиги образцов выполнены в муфельной электропечи СНОЛ-1. Температура отжигов составляла $250-550^\circ C$. После каждого отжига проведено измерение микротвердости и УЭС в центральной части и на краю образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены типичные фотографии макроструктуры образцов сплавов, вырезанных из центральной и нижней части слитка соответственно. Образцы имеют дендритную макроструктуру, которая состоит из столбчатых кристаллов в средней части слитка и зоны равноосных зерен по краям слитка. Длина кристаллов составляет от 1 до 13 мм, ширина варьируется от долей миллиметра до 2 мм. Ширина зоны мелких равноосных зерен составляет ~1 мм. Площадь шлифа, занятая равноосными зернами, зависит

¹ За исключением Sc, который кремний в алюминиевых сплавах связывает в крупные первичные частицы и, тем самым, снижает твердость сплава [24].

от химического состава сплава и варьируется от ~20 до ~30–35%. Размеры зерен варьируются от долей миллиметра до 1 мм.

В табл. 1 приведены значения микротвердости и УЭС сплавов в исходном состоянии.

Микротвердость сплавов в центральной части слитка оказывается меньше, чем микротвердость на краю образцов. УЭС в различных участках образцов почти не отличается – значения перекрываются доверительными интервалами.

Существенного различия микротвердости и УЭС, для образцов, вырезанных из средней и нижней частей слитков, не обнаружено. Таким образом можно сказать, что изготовленные слитки алюминиевых сплавов обладают высоким уровнем однородности свойств.

Экспериментальные значения УЭС сопоставлялись со своими теоретическими значениями (ρ_{th}), рассчитанными в соответствии с правилом аддитивности [25, 26]:

$$\rho_{th} = \rho_0 + \sum_{n=1}^N \Delta\rho_n X_n, \quad (1)$$

где $\rho_0 = 2.681 \pm 0.008$ мкОм см – УЭС чистого алюминия; N – число легирующих элементов; X_n – содержание n -го легирующего элемента в сплаве (в ат. %); $\Delta\rho_n$ – изменение УЭС (в мкОм см/ат. %) при увеличении концентрации n -го легирующего элемента на 1% [25].

Из табл. 1 видно, что для ряда сплавов наблюдается несоответствие экспериментальных и теоретических значений УЭС. Предположительно, завышенные экспериментальные значения УЭС

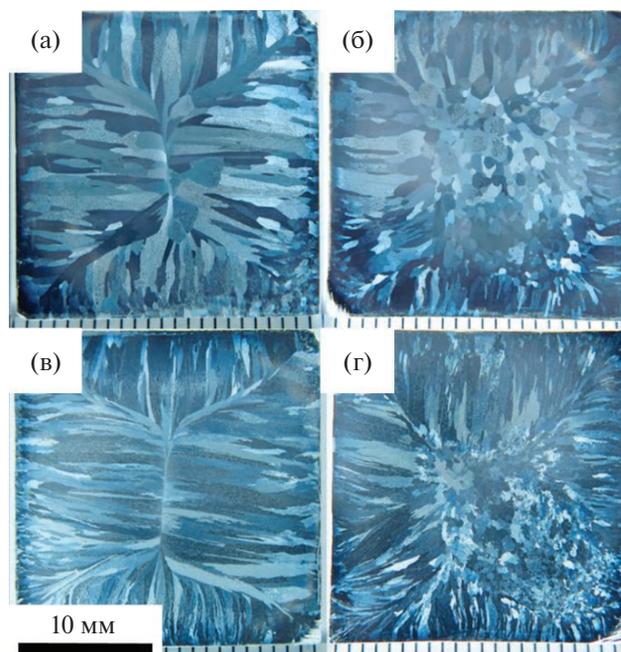


Рис. 1. Макроструктура образцов, вырезанных из центральной (а, в) и нижней (б, г) частей слитков состава Al–0.3Mg–0.25Zr (а, б) и Al–0.25Er (в, г).

связаны с отклонениями химического состава сплавов от заявленного, а заниженные – с выделением частиц на стадии кристаллизации.

Для определения интервала температур отжига, соответствующих распаду твердого раствора, строились зависимости микротвердости и УЭС

Таблица 1. Микротвердость (HV) и УЭС (ρ) сплавов в исходном состоянии

Состав сплава, %	HV, МПа		ρ , мкОм см		
	центр	край	центр	край	ρ_{th}
Al–0.25Er	229 ± 4	238 ± 4	2.701 ± 0.005	2.702 ± 0.005	2.829
Al–0.25Zr	192 ± 1	194 ± 2	3.112 ± 0.004	3.113 ± 0.004	2.881
Al–0.20Yb	228 ± 5	249 ± 3	2.687 ± 0.005	2.689 ± 0.005	2.899
Al–0.20Si–0.20Hf	229 ± 4	234 ± 3	3.005 ± 0.006	3.015 ± 0.006	2.975
Al–0.25Zr–0.25Er	225 ± 3	246 ± 3	3.136 ± 0.004	3.140 ± 0.004	2.993
Al–0.25Zr–0.15Si–0.25Er	253 ± 3	270 ± 3	3.193 ± 0.004	3.197 ± 0.004	3.114
Al–0.15Si–0.25Er	222 ± 3	238 ± 4	2.766 ± 0.006	2.767 ± 0.005	3.213
Al–0.15Si–0.20Yb	232 ± 3	246 ± 4	2.755 ± 0.006	2.761 ± 0.005	3.223
Al–0.50Mg–0.15Zr	260 ± 5	263 ± 4	3.251 ± 0.006	3.255 ± 0.007	3.278
Al–0.50Mg–0.20Zr	278 ± 5	291 ± 5	3.355 ± 0.007	3.359 ± 0.007	3.30
Al–0.50Mg–0.25Zr	279 ± 2	278 ± 3	3.413 ± 0.004	3.418 ± 0.004	3.334
Al–0.30Mg–0.25Zr	270 ± 3	274 ± 3	3.306 ± 0.004	3.310 ± 0.004	3.386
Al–0.20Mg–0.25Zr	242 ± 2	251 ± 2	3.248 ± 0.004	3.250 ± 0.004	3.428

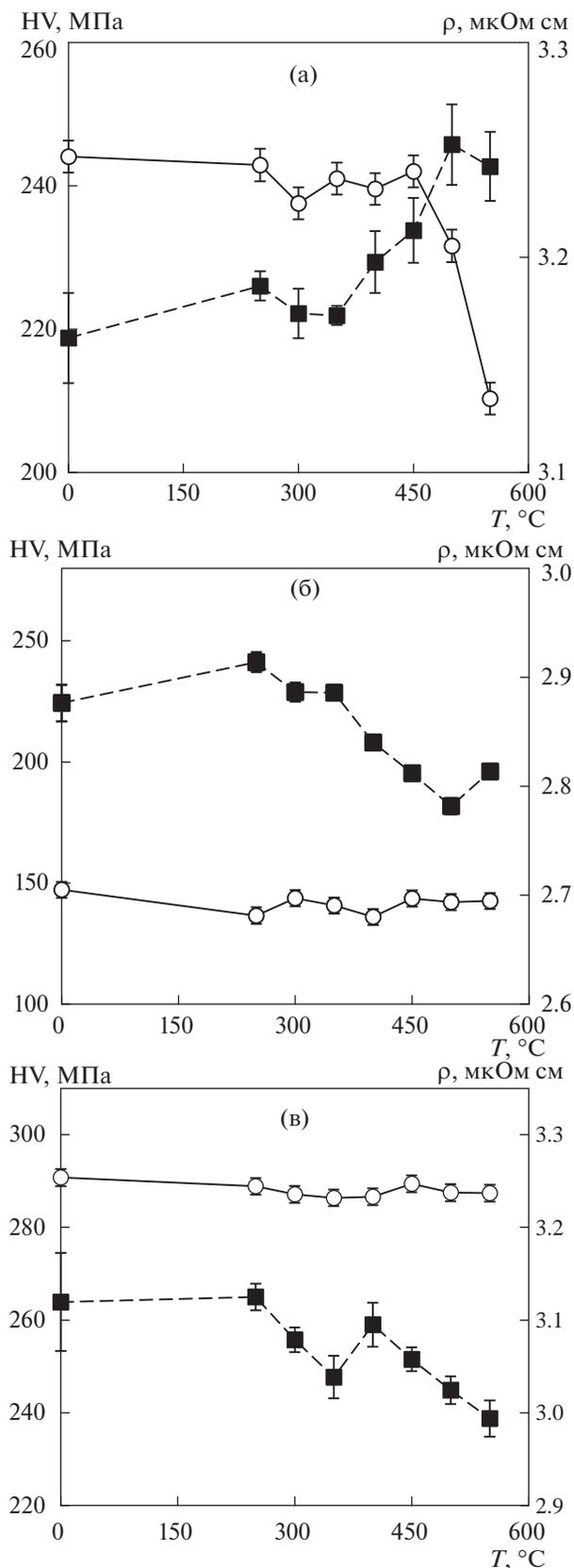


Рис. 2. Зависимости микротвердости (HV) и УЭС (ρ) от температуры отжига сплавов Al-0.20% Mg-0.25% Zr (а), Al-0.25% Er (б) и Al-0.5% Mg-0.15% Zr (в); ■ – HV (центр), ○ – УЭС (центр).

сплавов от температуры 60-минутного отжига (рис. 2).

Обобщение полученных результатов показывает, что по характеру зависимостей $HV(T)$ и $\rho(T)$ все исследуемые сплавы можно разделить на 3 группы:

Группа I: сплавы, имеющие традиционный характер зависимости УЭС от температуры отжига – с повышением температуры отжига происходит уменьшение УЭС, обусловленное уменьшением концентрации легирующих элементов в кристаллической решетке алюминия (см. [25, 26]). Повышение твердости при отжиге алюминиевых сплавов Группы I обусловлено выделением неперерезаемых частиц второй фазы $L1_2$ размером больше критического, препятствующих движению дислокаций в соответствии с уравнением Орована [27]. Типичный вид зависимостей $HV(T)$ и $\rho(T)$ представлен на рис. 2а. Интересно отметить, что добавка 0.15–0.2% Si приводит к снижению температуры начала распада твердого раствора на ~50°C. Распад твердого раствора в сплавах с 0.25% Zr интенсивно происходит при температурах 450–500°C, а добавление 0.20–0.25% Er приводит к смещению интервала температур в область 350–400°C.

Группа II: сплавы, величина УЭС которых близка к УЭС чистого алюминия (~2.7 мкОм см) и практически не изменяется при отжиге (рис. 2б). Это свидетельствует о том, что концентрация ЛЭ в кристаллической решетке алюминия низка и, следовательно, выделение частиц произошло из жидкой фазы при первичной или эвтектической кристаллизации. Данный вывод подтверждается наличием большого числа крупных первичных частиц в объеме зерен алюминиевых сплавов Группы II (рис. 3).

Группа III: сплавы, величина УЭС которых лежит в интервале 3.0–3.4 мкОм см и практически не изменяется при отжиге (рис. 2в). Данный вид зависимостей $\rho(T)$ свидетельствует о том, что распада твердого раствора при отжиге алюминиевых сплавов не происходит, и все ЛЭ находятся в кристаллической решетке алюминия.

Распределение исследуемых сплавов по группам представлено в табл. 2.

Для сплавов Группы I, в которых при отжиге наблюдается интенсивный распад твердого раствора, проведены исследования кинетики изменения УЭС при постоянной температуре. Выбранные значения температур изотермического отжига соответствуют участку наиболее интенсивного распада твердого раствора. В качестве примера на рис. 4а приведен график зависимости УЭС и микротвердости от времени отжига сплава Al-0.25% Zr-0.25% Er.

Анализ кинетики распада твердого раствора проводился с использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова [26–28]:

$$f_v = f_{v0} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right) \right], \quad (2)$$

где f_{v0} – максимально возможная доля частиц второй фазы, n – коэффициент скорости распада, t – время отжига, τ – характерное время диффузионного процесса:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_1/kT), \quad (3)$$

τ_0 – предэкспоненциальный множитель, Q_1 – энергия активации процесса выделения частиц второй фазы, T – температура отжига (в К) [29].

Связь объемной доли выделившихся частиц с изменением УЭС в процессе отжига $\Delta\rho(t, T)$ может быть представлена в виде:

$$f_v = \Delta\rho(t, T)/C, \quad (4)$$

где C – константа, зависящая от типа легирующих элементов [26].

Величина коэффициента n в уравнении (2) зависит от механизма диффузии, контролирующего интенсивность процесса выделения частиц второй фазы [28, 29]. В случае выделения частиц в объеме зерен $n = 1.5$, по границам зерен – $n = 0.75-1$, а в случае выделения частиц по ядрам решеточных дислокаций $n = 0.25-0.75$ [29]. Апробация описанной в [29] модели когерентного распада твердого раствора по отношению к алюминиевым сплавам была проведена в работах [26, 30].

В соответствии с (2) и (4), величину коэффициента n можно определить по углу наклона зависимости $\rho(t)$ в двойных логарифмических координатах $\ln(-\ln(1 - \Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$. Среднее значение n определяли для трех температур изотермических отжигов каждого сплава Группы I (рис. 46). Свободный коэффициент зависимости $\ln(-\ln(1 - \Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$ соответствует величине $n \ln(\tau)$. Таким образом, для трех температур изотермического отжига T_1, T_2, T_3 определялся набор величин $\ln(\tau_1), \ln(\tau_2), \ln(\tau_3)$. Величина энергии активации распада твердого раствора мо-

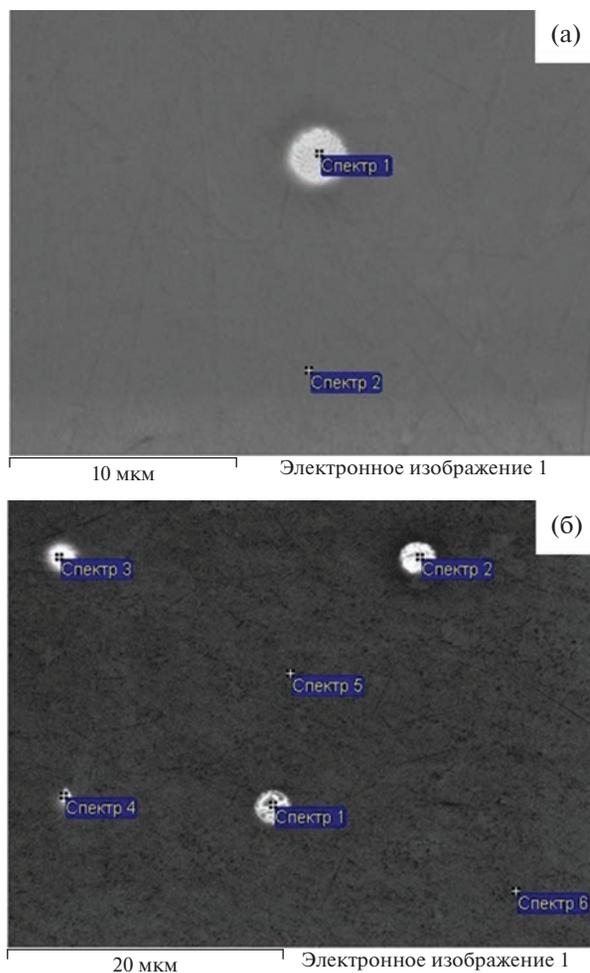


Рис. 3. Выделение первичных частиц Al_3Yb в сплавах $Al-0.20\% Yb$ (а) и $Al-0.20\% Yb-0.15\% Si$ (б). РЭМ.

жет быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\tau) - T_m/T$, где $T_m = 933 K$ – температура плавления алюминия.

В случае выделения частиц в объеме зерен энергия активации распада твердого раствора (Q_1) близка к энергии активации объемной диффузии $Q_v \sim 18-22 kT_m$ [28, 29]. В случае выделения ча-

Таблица 2. Классификация исследуемых сплавов

Группа	Сплавы	Описание
I	$Al-0.25\% Zr, Al-0.25\% Zr-0.25\% Er, Al-0.25\% Zr-0.25\% Er-0.15\% Si, Al-0.20\% Mg-0.25\% Zr, Al-0.3\% Mg-0.25\% Zr, Al-0.5\% Mg-0.25\% Zr$	Интенсивный распад твердого раствора
II	$Al-0.25\% Er, Al-0.25\% Yb, Al-0.25\% Er-0.15\% Si, Al-0.20\% Yb-0.15\% Si$	Выделение частиц произошло на стадии кристаллизации
III	$Al-0.2\% Hf-0.20\% Si, Al-0.5\% Mg-0.15\% Zr, Al-0.5\% Mg-0.20\% Zr$	ЛЭ находятся в кристаллической решетке алюминия, но распада не происходит

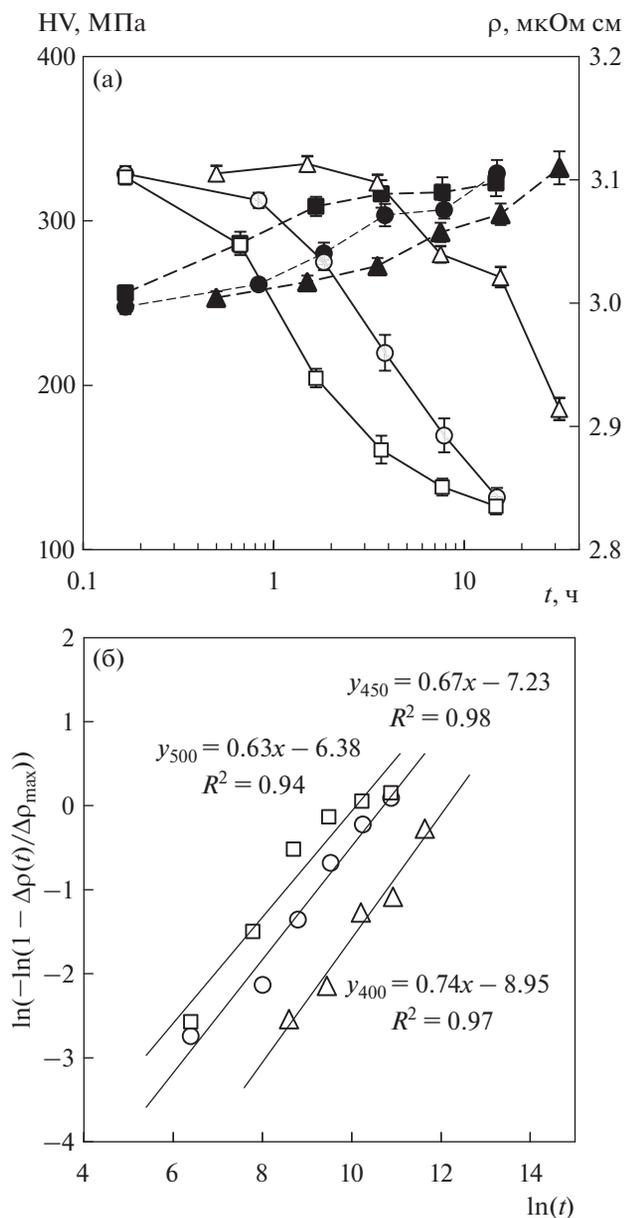


Рис. 4. Зависимости УЭС (светлые маркеры) и микротвердости (темные маркеры) от времени отжига сплава Al–0.25% Zr–0.25% Er (а) и зависимость УЭС от времени отжига в двойных логарифмических координатах (б). Температуры отжига: 400 (треугольные маркеры), 450 (круглые маркеры), 500°C (прямоугольные маркеры).

стиц по границам зерен или ядрам решеточных дислокаций величина Q_1 лежит в интервале 8–12 kT_m [29].

В табл. 3 представлены значения коэффициента n и энергии активации процесса распада твердого раствора Q_1 для исследуемых сплавов Группы I.

Обобщение представленных результатов показывает, что энергия активации распада твердого

раствора в исследуемых сплавах близка к энергии активации объемной диффузии в кристаллической решетке алюминия, но значения коэффициента n оказываются ниже теоретической величины $n = 1.5$, характерной для гомогенного выделения частиц в объеме зерен.

По нашему мнению, наблюдаемое противоречие связано, в первую очередь, с наличием крупных первичных или эвтектических частиц Al_3X в структуре алюминиевых сплавов после кристаллизации.

Как было показано выше (см. рис. 2), экспериментальная величина УЭС некоторых сплавов оказывается ниже своей теоретической величины ρ_{th} . Это связано с выделением частиц на стадии кристаллизации и уменьшением концентрации легирующих элементов в твердом растворе. Наличие таких частиц может приводить к изменению кинетики распада твердого раствора – легирующим элементам, находящимся в твердом растворе, при отжиге энергетически более выгодно присоединиться к ранее выделившимся первичным или эвтектическим частицам и обеспечить их рост, чем образовать новую межфазную границу.

Наличие первичных и эвтектических частиц в литых сплавах было подтверждено с использованием растровой электронной микроскопии. В качестве примера на рис. 5 представлены результаты исследований выделившихся частиц в некоторых сплавах Группы I. В состав первичных частиц, образовавшихся в сплаве Al–0.25% Zr (рис. 5а), входит алюминий и цирконий, что позволяет классифицировать выделившиеся частицы как Al_3Zr . В сплаве Al–0.25% Zr–0.25% Er (рис. 5б) частицы могут быть классифицированы как эвтектические Al_3Er и первичные Al_3Zr .

В заключение анализа результатов исследований следует отметить алюминиевый сплав Al–0.25% Zr–0.25% Er–0.15% Si, механические свойства и электропроводность которого после отжига соответствуют целевому уровню характеристик для разрабатываемых проводниковых сплавов: УЭС менее 2.95 мкОм см, а микротвердость HV ~

Таблица 3. Параметры кинетики распада твердого раствора в сплавах Группы I

Сплав	n	Q_1, kT_m
Al–0.25% Zr	0.5	23.1
Al–0.25% Zr–0.25% Er	0.7	16.6
Al–0.25% Zr–0.25% Er–0.15% Si	0.8	16.0
Al–0.5% Mg–0.25% Zr	0.8	19.5
Al–0.3% Mg–0.25% Zr	0.6	24.1
Al–0.2% Mg–0.25% Zr	0.7	26.5

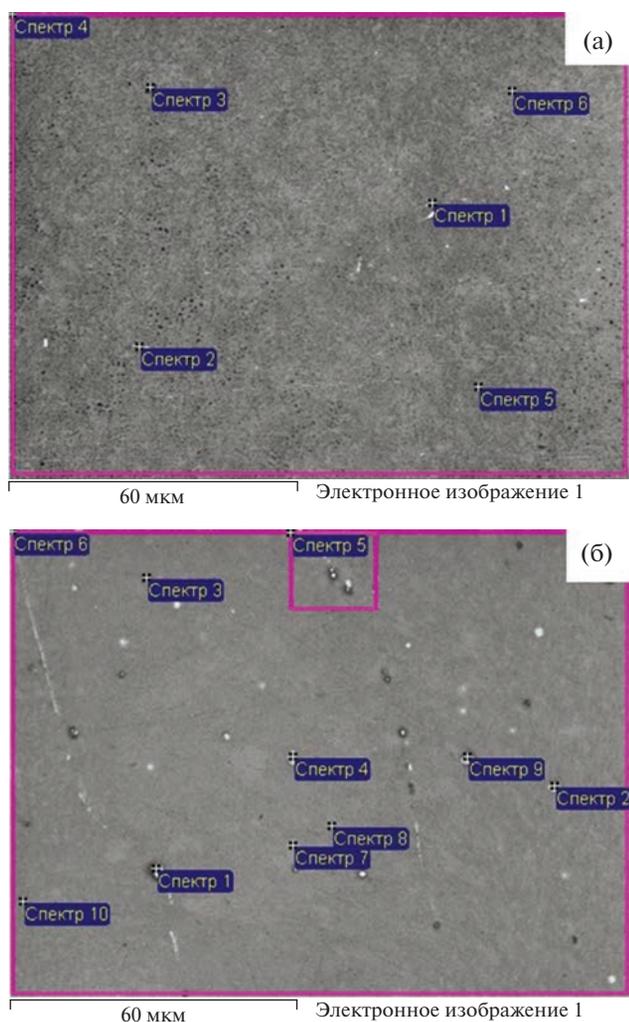


Рис. 5. Результаты исследований выделений частиц в сплавах Группы I: (а) сплав Al–0.25% Zr, (б) сплав Al–0.25% Zr–0.25% Er.

~ 550 МПа, что при соотношении $HV/\sigma_b \sim 3$ [3, 8, 9], соответствует пределу прочности $\sigma_b \sim 180$ МПа. Данный сплав может быть рекомендован для изготовления малогабаритных авиационных проводов.

На наш взгляд, в дальнейшем, для обеспечения высокой термической стабильности мелкозернистой структуры алюминиевого провода необходимо совместить легирующие элементы сплавов Группы I и Группы II:

– выделившиеся еще на стадии кристаллизации частицы, состоящие из легирующих элементов сплавов второй группы (Yb, Er), могут обеспечить высокую термическую стабильность мелкозернистой микроструктуры и твердости при низких температурах отжига;

– выделяющиеся при повышенных температурах частицы Al_3Zr (см. состав сплавов Группы I в табл. 2) обеспечат дополнительное повышение

прочности и термическую стабильность микроструктуры при повышенных температурах.

Использование сплавов третьей группы для решения поставленной задачи не представляется рациональным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом индукционного литья изготовлены образцы микролегированных проводниковых алюминиевых сплавов. Макроструктура сплавов состоит из столбчатых кристаллов в центре слитка и мелких равноосных зерен по краям образца, имеющих более высокую твердость. Удельное электросопротивление (УЭС) сплавов одинаково в различных сечениях слитка.

2. Исследуемые сплавы могут быть разделены на три группы по характеру зависимостей УЭС и твердости от температуры отжига. В сплавах с содержанием 0.25% Zr (Группа I) наблюдается интенсивный распад твердого раствора, сопровождающийся повышением твердости. В сплавах, содержащих Er или Yb в качестве основного легирующего элемента (Группа II), наблюдается выделение частиц уже на этапе кристаллизации. В Hf-содержащих сплавах, а также сплавах Al–Mg–Zr с содержанием 0.15–0.2% Zr (Группа III) распада твердого раствора при отжиге не происходит.

3. В сплавах Al–0.25% Zr–0.25% Er и Al–0.25% Zr–0.25% Er–0.15% Si, по сравнению с остальными, интенсивная стадия распада твердого раствора начиналась при меньших температурах и временах отжига; данные сплавы обладают наименьшими значениями энергии активации выделения частиц. Аномально низкие значения коэффициента n в уравнении Джонсона–Мелла–Аврами–Колмогорова, предположительно, связаны с возможностью легирующих элементов при отжиге присоединяться к первичным и эвтектическим частицам вместо образования новых границ раздела фаз.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00672).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев Ю.А., Гаврилова В.П., Баранов В.В. Легкие проводниковые материалы для авиавыводов // Кабели и провода. 2006. Т. 300. № 5. С. 22–24.
2. Yang C., Masquellier N., Gandiolle C., Sauvage X. Multifunctional properties of composition graded Al wires // Scripta Materialia. 2020. V. 189. P. 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.052>
3. Nokhrin A., Shadrina I., Chuvil'deev V., Kopylov V., Berendeev N., Murashov A., Bobrov A., Tabachkova N., Smirnova E., Faddeev M. Investigation of thermal stability of microstructure and mechanical properties of bimetallic fine-grained wires from Al–0.25% Zr–

- (Sc,Hf) alloys // *Metals*. 2022. V. 15. № 1. P. 185. <https://doi.org/10.3390/ma15010185>
4. *Телешов В.В., Захаров В.В., Запольская В.В.* Развитие алюминиевых сплавов для термостойких проводов с повышенной прочностью и высокой удельной электропроводимостью // *Технология легких сплавов*. 2018. № 1. С. 15–27.
 5. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu.* Microstructure and mechanical properties of novel Al–Y–Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity // *J. Materials Science and Technology*. 2020. V. 36. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.006>
 6. *Belov N., Akopyan T., Korotkova N., Murashkin M., Timofeev V., Fortuna A.* Structure and properties of Ca and Zr containing heat resistance wire aluminum alloy manufactured by electromagnetic casting // *Metals*. 2021. V. 11. № 2. P. 236. <https://doi.org/10.3390/met11020236>
 7. *Belov N., Murashkin M., Korotkova N., Akopyan T., Timofeev V.* Structure and properties of Al–0.6 wt % Zr wire alloy manufactured by direct drawing of electromagnetically cast wire rod // *Metals*. 2020. V. 10. № 6. P. 769. <https://doi.org/10.3390/met10060769>
 8. *Nokhrin A., Shadrina I., Chuvil'deev V., Kopylov V.* Study of structure and mechanical properties of fine-grained aluminum alloys Al–0.6 wt % Mg–Zr–Sc with ratio Zr:Sc = 1.5 obtained by cold drawing // *Materials*. 2019. V. 12. № 2. P. 316. <https://doi.org/10.3390/ma12020316>
 9. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Шадрина Я.С., Пискунов А.В., Копылов В.И., Берендеев Н.Н., Чепеленко В.Н.* Исследование термической стабильности структуры и механических свойств мелкозернистых проводниковых алюминиевых сплавов Al–Mg–Zr–Sc(Yb) // *Металлы*. 2020. № 5. С. 64–76.
 10. *Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Мамзурина О.И., Логинова И.С., Медведева С.В., Просвирыков А.С., Михайловская А.В., Поздняков А.В.* Влияние Yb на структуру и свойства электропроводного сплава Al–Y–Sc // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 6. С. 667–672. <https://doi.org/10.31857/S0015323020060029>
 11. *Захаров В.В.* О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2017. № 2(740). С. 3–8.
 12. *Chayoutabadi M.E., Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Yu., Mikhaylovskaya A.V.* The influence of minor additions of Y, Sc, and Zr on the microstructural evolution, superplastic behavior, and mechanical properties of AA6013 alloy // *J. Alloys Compounds*. 2022. V. 900. P. 163477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163477>
 13. *Захаров В.В.* Перспективы создания экономнолегированных скандием алюминиевых сплавов // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2018. № 3(753). С. 40–44.
 14. *Harada Y., Dunand D.C.* Microstructure of Al₃Sc with ternary rare-earth additions // *Intermetallics*. 2009. V. 17. № 1–2. P. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.09.002>
 15. *Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V.* Comparison of precipitation kinetics and mechanical properties in Zr and Sc-bearing aluminum-based alloys // *Mater. Letters*. 2020. V. 275. P. 128096. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128096>
 16. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotarevskiy V.S.* Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // *J. Alloys Compounds*. 2018. V. 765. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.163>
 17. *Поздняков А.В., Осипенкова А.А., Попов Д.А., Махов С.В., Напалков В.И.* Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al–0.2% Zr–0.1% Sc // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2016. № 9(735). С. 25–30.
 18. *Barkov R.Y., Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V.* Effect of thermomechanical treatment on the microstructure, precipitation strengthening, internal friction, and thermal stability of Al–Er–Yb–Sc alloys with good electrical conductivity // *J. Alloys Compounds*. 2021. V. 855. P. 157367. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157367>
 19. *Medvedev A., Murashkin M.Y., Enikeev N., Bikmukhametov I., Valiev R.Z., Hodgson P.D., Lapovok R.* Effect of the eutectic Al–(Ce,La) phase morphology on microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and heat resistance of Al–4.5(Ce,La) alloy after SPD and subsequent annealing // *J. Alloys Compounds*. 2019. V. 796. P. 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.006>
 20. *Medvedev A., Murashkin M.Y., Enikeev N., Valiev R.Z., Hodgson P.D., Lapovok R.* Enhancement of mechanical and electrical properties of Al–RE alloys by optimizing rare-earth concentration and thermo-mechanical treatment // *J. Alloys Compounds*. 2018. V. 745. P. 696–704. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.247>
 21. *Захаров В.В., Фисенко И.А.* Влияние небольших добавок переходных металлов на структуру и свойства малолегированного сплава Al–Sc // *Технология легких сплавов*. 2020. № 3. С. 11–19.
 22. *Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N.* Role of silicon in accelerating the nucleation of Al₃(Sc, Zr) precipitates in dilute Al–Sc–Zr alloys // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 4740–4752. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.036>
 23. *Елагин В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 233 с.
 24. *Поздняков А.В., Айтмагамбетов А.Р., Махов С.В., Напалков В.И.* Влияние примесей Fe и Si на структуру и эффект упрочнения при отжиге сплава Al–0.2% Zr–0.1% Sc без и с добавкой Y // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 5. С. 507–512. <https://doi.org/10.7868/S0015323017050114>

25. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 325 с.
26. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al–Sc. III. Анализ экспериментальных данных // *Металлы*. 2012. № 6. С. 82–91.
27. Martin J.W. *Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. 167 p.
28. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 806 с.
29. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al–Sc. II. Модель распада твердого раствора при образовании когерентных частиц второй фазы // *Металлы*. 2012. № 4. С. 70–84.
30. Чувильдеев В.Н., Шадрин Я.С., Нохрин А.В., Копылов В.И., Бобров А.А., Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Табачкова Н.Ю., Пискунов А.В., Чегуров М.К., Мелехин Н.В. Исследование термической стабильности структуры и механических свойств субмикрокристаллических алюминиевых сплавов Al–0.5% Mg–Sc // *Металлы*. 2021. № 1. С. 10–28.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ,
УПРУГИЕ И МИКРОДЮРОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИОСОВМЕСТИМЫХ БЕТА-ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ
НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti–Nb–Zr

© 2023 г. А. А. Корнев^а, А. Г. Илларионов^{а, б, *}

^аУральский федеральный университет, 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.g.illarionov@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

С использованием расчетных и экспериментальных методик изучено влияние холодной прокатки со степенями 85, 90% на структурно-текстурное состояние, микродюриметрические и упругие свойства закаленных биосовместимых β -сплавов титана (ат. %) Ti–26% Nb–3% Zr, Ti–26% Nb–5% Zr, Ti–26% Nb–6% Zr, Ti–26% Nb–3% Zr–1% Sn, Ti–26% Nb–3% Zr–1% Sn–0.7% Ta. Показано, что повышение степени деформации при холодной прокатке способствует формированию более ярко выраженной двухкомпонентной текстуры $\{001\}_\beta(110)_\beta$, $\{112\}_\beta(110)_\beta$, росту микротвердости и снижению значений модуля упругости в плоскости прокатки. Установлено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений модуля упругости сплавов в закаленном и холоднокатаном состоянии. Рассмотрено влияние легирования и анизотропного состояния сплавов (через молибденовый эквивалент и фактор анизотропии Зенера соответственно) на уровень их микротвердости, контактного модуля упругости E , включая различие E в разных сечениях холоднокатаного листа. Определены составы сплавов и режимы деформации, позволяющие получить наиболее низкие значения модуля упругости.

Ключевые слова: биосовместимые сплавы титана, закалка, холодная прокатка, контактный модуль упругости, расчет из первых принципов, структура, текстура, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323022601763, EDN: WRFMFJ

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы находят применение для изготовления биоимплантатов, благодаря более высокой удельной прочности, лучшей коррозионной стойкости, биомеханической совместимости, по сравнению с другими используемыми в медицине сплавами на металлической основе – нержавеющей стали и кобальтовыми сплавами [1]. В медицинской практике наиболее распространены изделия из α -титановых (технически чистый титан и др.) и ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов (Ti–6Al–4V ELI, Ti–6Al–7Nb и др.). Но эти сплавы имеют модуль упругости (~100–110 ГПа) более высокий по сравнению с характеристиками костных тканей (~1–30 ГПа), что приводит к негативному “эффекту экранирования напряжений”, который со временем может привести к резорбции кости [1]. Кроме того, легирующие элементы Al, V, Fe оказывают отрицательное влияние на живой организм [1–3]. Вследствие этого сейчас

особое внимание уделяют титановым сплавам на основе β -твердого раствора, имеющего по сравнению с другими стабильными и метастабильными фазами титана более низкий модуль упругости [4], что позволяет снизить “эффект экранирования напряжений”. Для стабилизации в сплавах титана однофазного β -состояния в качестве основных легирующих элементов используют биосовместимые β -изоморфные стабилизаторы – Nb, Ta, Mo [2], которые замедляют процессы распада β -твердого раствора и снижают температуру начала мартенситного превращения (M_n) [5] при термообработке. Эти сплавы легируют и биосовместимыми с живыми тканями нейтральными упрочнителями титана Zr, Sn [3], которые в сочетании с β -стабилизаторами способствуют стабилизации β -фазы [5, 6].

Дополнительное влияние на величину модуля упругости этих сплавов оказывает формируемая в них текстура [7, 8]. Известно [7–9], что модуль

Таблица 1. Характеристика исследуемых сплавов

Сплав (обозначение в статье)	Состав, мас. %/ ат. %	[Mo] _{экв}
TN3Z	Ti39Nb5Zr/Ti26Nb3Zr	15.08
TNZS	Ti39Nb5Zr2Sn/Ti26Nb3Zr1Sn	15.68
TN5Z	Ti39Nb7Zr/Ti26Nb5Zr	15.7
TNZST	Ti39Nb5Zr2Sn2Ta/ Ti26Nb3Zr1Sn0.7Ta	16.18
TN6Z	Ti39Nb9Zr/Ti26Nb6Zr	16.32

упругости зависит от кристаллографической ориентации зерен в сплаве. Низкомодульным направлением в метастабильных β -титановых сплавах является $\langle 100 \rangle_{\beta}$, а более высокомульными — $\langle 110 \rangle_{\beta}$, $\langle 111 \rangle_{\beta}$. Поэтому для получения низких значений модуля упругости рекомендуется подвергать сплавы холодной деформации для формирования текстуры с преобладанием ориентировки $\langle 100 \rangle_{\beta}$ вдоль направления нагружения имплантата с последующим формированием окончательного структурно-фазового состояния старением [10] для достижения требуемых прочностных и эксплуатационных характеристик [11]. Известно, что при старении модуль упругости возрастает вследствие выделения высокомульных фаз. Поэтому на этапе холодной прокатки важно получить в сплаве минимально возможный модуль упругости.

В работе [12] отмечено, что холодная прокатка сплава системы Ti–Nb–Al приводит к образованию двух хорошо развитых текстур $\{100\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$ и $\{112\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$ (здесь и далее по тексту в обозначении текстуры плоскости семейства $\{hkl\}$ лежат в плоскости прокатки, а направление семейства $\langle uvw \rangle$ совпадает с направлением прокатки). В [12] также показано, что до степени холодной деформации 97% в структуре метастабильного β -сплава титана преимущественно формируется текстура прокатки $\{001\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$, а при дальнейшем увеличении степени деформации эта текстура начинает ослабевать и усиливается текстура $\{112\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$. Образование выраженной текстуры $\{001\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$ в холоднокатаном состоянии способствует снижению модуля упругости в плоскости прокатки [13, 14].

В работе [15] был предложен подход по определению модуля упругости на основе расчетов из первых принципов и метода CalPhad [16] для биосовместимых титановых сплавов с механически стабильным β -твердым раствором на базе системы Ti–Nb–Zr–(Sn, Ta), составы которых обоснованы в работах [7, 17–19]. Было показано [15], что при использовании рассчитанного таким способом коэффициента Пуассона в качестве входного параметра при измерении методом микроинден-

тирования по Оливеру и Фарра модуля упругости закаленных сплавов полученные экспериментальные значения модуля упругости имеют хорошее соответствие с рассчитанными значениями. Однако данный подход справедлив, когда материал квазиизотропный. При проведении холодной прокатки в биосовместимых β -сплавах титана формируется ярко выраженная текстура прокатки [12], и в этом случае при расчете модуля упругости необходимо учитывать анизотропию упругих свойств. Однако, такого рода работ для сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr–(Sn, Ta) не проводилось.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы является изучение влияния холодной прокатки на формирование структуры и текстуры, микротвердость, модуль упругости и его анизотропию в биосовместимых β -титановых сплавах системы Ti–Nb–Zr–(Sn, Ta).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом исследования служили горячедеформированные прутки диаметром 20 мм из опытных сплавов титана на основе β -твердого раствора системы Ti–Nb–Zr с добавками Sn и Ta, полученные на ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”. В табл. 1 дан состав сплавов и их молибденовый эквивалент ($[Mo]_{\text{экв}}$), характеризующий стабильность β -твердого раствора в сплаве к фазовым превращениям и рассчитанный по формуле из [20] — $[Mo]_{\text{экв}} = 1.0 Mo + 0.30Sn + 0.33 Nb + 0.25 Ta + 0.31Zr$ (в мас. %).

Прутки исследуемых сплавов нагревали в β -область до 700°C, выдерживали 2ч и закаливали в воду. Из закаленных прутков круглого сечения вырезали электроэрозионным способом плоские параллельные образцы, которые на двухвалковом прокатном стане ДУО подвергали многопроходной прокатке при комнатной температуре с суммарными степенями обжатия (ϵ) 85 и 90%.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) образцов осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance в $Cu K\alpha$ -излучении. Съемку производили с плоскости прокатки (сокращение в тексте

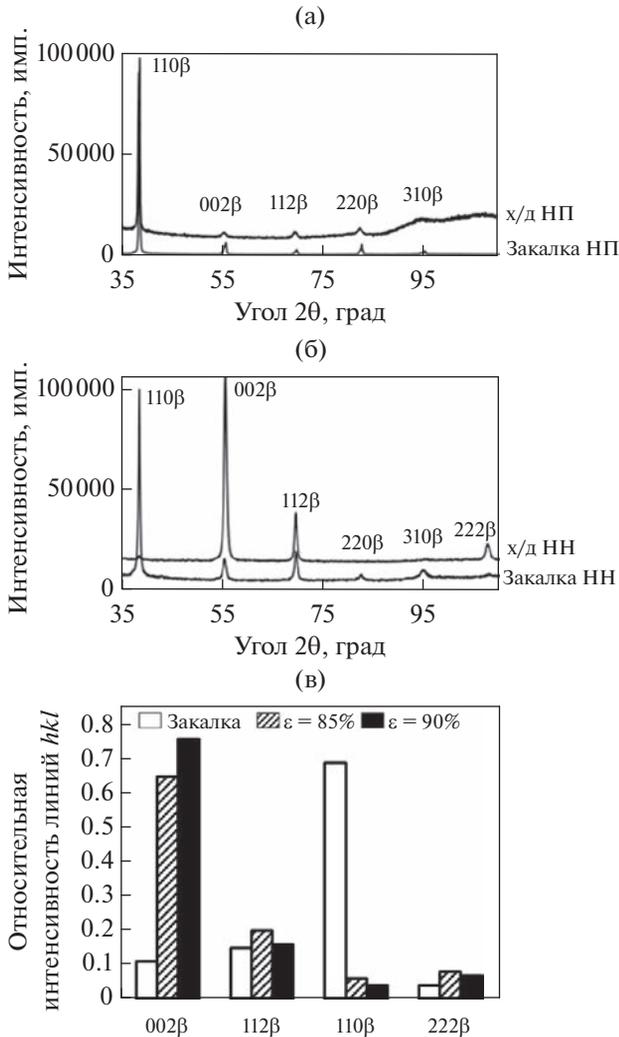


Рис. 1. Дифрактограммы сплава TNZST после закалки и холодной прокатки с $\varepsilon = 90\%$, снятые с НП (а) и НН (б), и относительная интенсивность линий 100 β ; 112 β ; 110 β на дифрактограммах, снятых с НН (в).

как НН – направление нормали к плоскости прокатки) и плоскости, перпендикулярной направлению прокатки (сокращенно в тексте – НП).

Инструментальный контактный модуль упругости, микротвердость по Виккерсу сплавов определяли методом микроиндентирования на приборе CSM Instruments при максимальной нагрузке 9 Н по методике Оливера и Фарра [21]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{\text{инд}}^2}{E_{\text{инд}}}, \quad (1)$$

где E_r – приведенный модуль упругости, ГПа; E , $E_{\text{инд}}$, ν , $\nu_{\text{инд}}$ – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала и индентора соответственно.

Проведено по 20 измерений в НН и НП для каждого сплава.

Структуру сплавов исследовали методом ориентационной микроскопии на растровом электронном микроскопе Zeiss CrossBeam Auriga с использованием приставки EBSD (Electron Back Scatter Diffraction – дифракции обратно рассеянных электронов) Nordlys HKL Channel 5.

Используя полученные в [15] для исследуемых сплавов значения упругих констант c_{ij} ОЦК-решетки β -фазы, в работе рассчитаны модули упругости (E) и коэффициенты Пуассона (ν) сплавов в определенных направлениях. Для оценки анизотропии сплавов использован фактор Зенера для кубических решеток (A) [22]:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}. \quad (2)$$

При $A > 1$ ОЦК-решетка анизотропна. Чем выше A , тем анизотропия свойств проявляется сильнее.

Расчет модуля упругости по главным осевым направлениям ОЦК-решетки ($\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) производился по формулам [23]:

$$\begin{aligned} E_{001} &= 1/s_{11}; & E_{110} &= 1/(s_{11} - 0.5\Delta); \\ E_{111} &= 1/(s_{11} - 0.67\Delta), \end{aligned} \quad (3)$$

где s_{11} , s_{12} , s_{44} – коэффициенты соответствия ОЦК-решетки (определялись с помощью величин c_{ij} из [24]); $\Delta = s_{11} - s_{12} - 0.5s_{44}$ – фактор анизотропии.

Для других направлений $\langle uvw \rangle$ ОЦК-решетки β -титана модуль упругости рассчитывали по формуле [25]:

$$\begin{aligned} 1/E_{\langle uvw \rangle} &= 1/E_{001} - \\ &- 3(1/E_{001} - 1/E_{111})(l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2), \end{aligned} \quad (4)$$

где l , m , n – направляющие косинусы между направлением $\langle uvw \rangle$ и $[100]$, $[010]$ и $[001]$ соответственно.

Для расчета коэффициента Пуассона анизотропного кубического кристалла использовались выражения [23, 26]:

$$\begin{aligned} \nu_{001} &= -\frac{s_{12}}{s_{11}}; & \nu_{110} &= -\frac{2s_{12} + 0.5\Delta}{2(s_{11} - 0.5\Delta)}; \\ \nu_{111} &= -\frac{3s_{12} + \Delta}{3s_{11} - 2\Delta}. \end{aligned} \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ структуры, данных РСФА, EBSD закаленных и холоднокатаных сплавов с $\varepsilon = 85$ и 90% показал, что они имеют сходную микроструктуру, вид дифрактограмм и текстуру. Для примера на рис. 1, 2 представлены дифрактограммы и данные ориентационной микроскопии для закаленного и холоднокатаного сплава TNZST (рис. 1, 2б) и

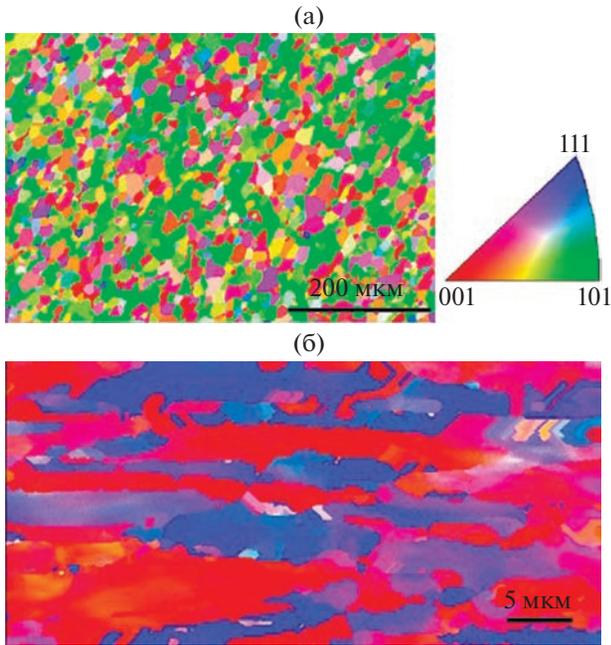


Рис. 2. Ориентационные карты в цветах ОПФ закаленного сплава TNZS (а) и холоднокатаного со степенью деформации 85% сплава TNZST (б) в НН.

структура закаленного сплава TNZS (рис. 2а). Как в закаленных, так и холоднокатаных сплавах фиксируется однофазное β -состояние (рис. 1, 2), но равноосное после закалки β -зерно (рис. 2а) в результате холодной деформации сильно вытягивается вдоль направления прокатки (рис. 2б). По данным РСФА и EBSD (рис. 1а) в НП деформированных сплавов фиксируется преимущественная ориентировка $\langle 110 \rangle$, как и в закаленном состоянии, а в плоскости прокатки главным образом располагаются плоскости $\{110\}$ для закаленного состояния и $\{001\}$ и $\{112\}$ после проведения прокатки (рис. 1б, 1в). Из этого следует, что проведение холодной прокатки сплавов способствует формированию двухкомпонентной текстуры прокатки с выраженной компонентой $\{001\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$, которая усиливается с увеличением степени деформации, и более слабой компонентой $\{112\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ (рис. 1в). Такой тип текстуры в холоднокатаных биосовместимых сплавах на основе β -фазы фиксировали ранее в работах [12, 14].

Периоды решетки β -фазы (a_β) сплавов в закаленном и в холоднокатаном состоянии, полученные при анализе в НН и НП, представлены на рис. 3. Видно, что при проведении холодной прокатки происходит увеличение a_β , которое также фиксировалось в сплавах системы Ti–Nb–Zr–Sn(–Mo) [27]. Кроме того, сравнительный анализ значений a_β показал, что для сплавов системы Ti–Nb–Zr–TN3Z, TN5Z, TN6Z с увеличением со-

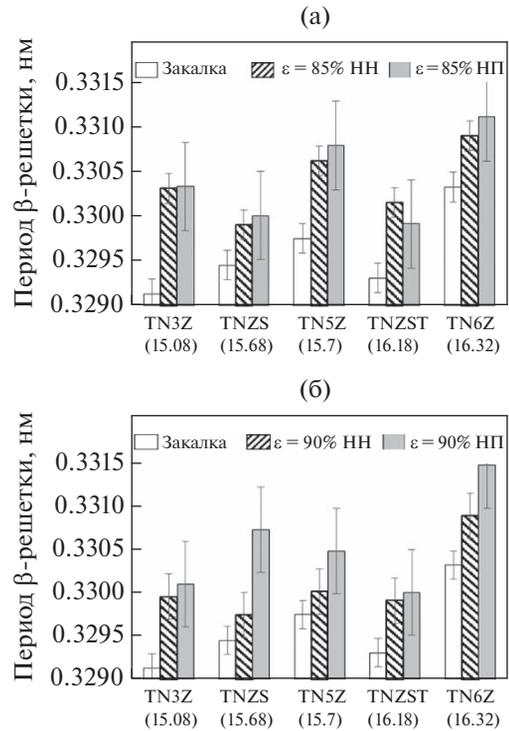


Рис. 3. Периоды решетки β -фазы сплавов после закалки и холодной прокатки с $\epsilon = 85$ (а) и 90% (б), полученные в НН и НП.

держания Zr в сплаве наблюдаются в аналогичном состоянии более высокие значения a_β , так как Zr имеет в ОЦК-решетке наибольший атомный радиус (155,36 пм) по сравнению с Ti (142,11 пм) и Nb (142,9 пм) [28]. Также следует отметить преимущественно более высокие значения a_β , полученные в НП, по сравнению с a_β в НН, очевидно, из-за формирования при прокатке характерного упруго-напряженного состояния, когда ОЦК-решетка β -матрицы испытывает сжимающие напряжения в НН и растягивающие в НП, приводя к упругим тетрагональным искажениям решетки. У всех сплавов период решетки a_β выше 0,3282 нм — экстраполированного на комнатную температуру значения a_β для чистого титана [29], вследствие большего атомного радиуса у легирующих элементов по сравнению с титаном [28].

Микротвердость HV после закалки во всех сплавах примерно одинакова, а после холодной прокатки происходит рост HV при увеличении степени деформации с 85 до 90% и по сравнению с HV в закаленном состоянии (рис. 4а).

Это связано с повышением в сплавах плотности дислокаций, которая растет с увеличением степени деформации, что подтверждает закономерное возрастание уширения линий на дифрактограммах (рис. 4б — для примера взята линия 110_β).

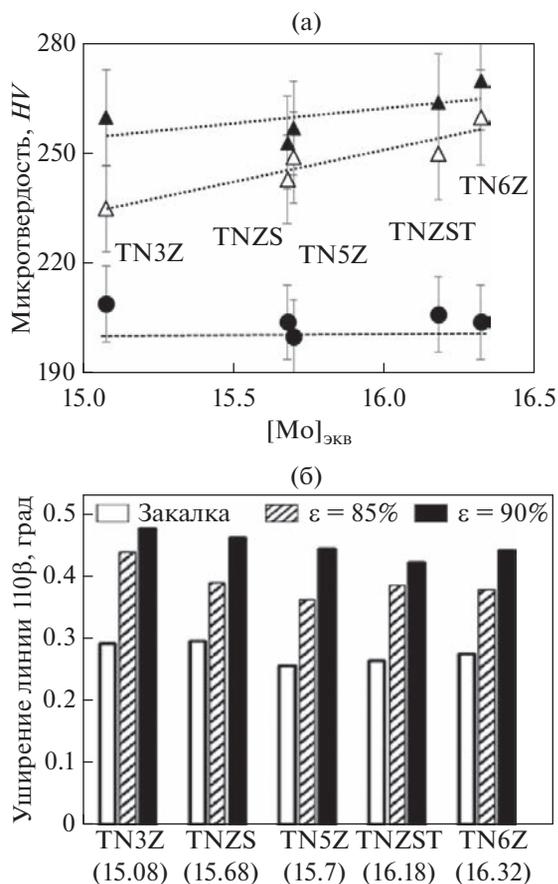


Рис. 4. Микротвердость в НН исследуемых сплавов после закалки (●) и последующей холодной прокатки со степенями деформации 85 (▲) и 90% (▲) (а) и уширение линии 110β на дифрактограммах, снятых с НП (б). На рис. 4б в скобках указан $[Mo]_{экв}$ сплавов.

Из дифрактограмм, снятых с НН и НП сплавов в закаленном и холоднокатаном состоянии, определена относительная интенсивность линий $\{hkl\}$ β-матрицы (рис. 5). Используя полученные данные, по формулам (3)–(5) рассчитаны значения E и ν в различных направлениях. Так, коэффициент Пуассона холоднокатаных сплавов с $\epsilon = 85$ и 90% в НН составил 0.42–0.43, а в НП $\nu \approx 0.41$.

Расчетные и экспериментальные значения контактного модуля упругости, полученные в НН с использованием рассчитанных значений ν , представлены на рис. 6. Из рис. 6 прослеживается хорошая корреляция между рассчитанными и экспериментальными значениями E сплавов после закалки и последующей холодной прокатки. Несоответствие составило примерно $\pm 3\%$. Во всех состояниях наблюдается преимущественно линейный рост значений модуля упругости по мере увеличения $[Mo]_{экв}$ сплава (рис. 6). Для предложенной линейной зависимости E от $[Mo]_{экв}$ сплава наиболее высокий коэффициент детерминации $R^2 (>0.85)$ зафиксирован для закаленного состоя-

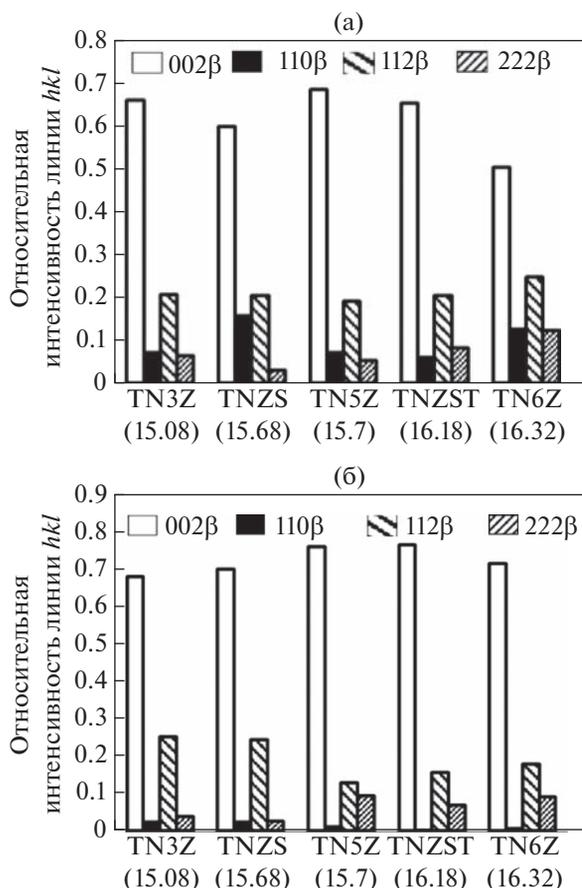


Рис. 5. Относительные интенсивности линий hkl на дифрактограммах сплавов, снятых с НН после холодной прокатки с $\epsilon = 85$ (а) и 90% (б). В скобках указан $[Mo]_{экв}$ сплавов.

ния (рис. 6а). (Коэффициент детерминации R^2 – известный статистический показатель, отражающий насколько хорошо регрессионная модель (в нашем случае – линейная) соответствует фактическим данным, рассчитывается по формуле: $R^2 = 1 - s^2/s_E^2$, где σ_E – дисперсия случайной величины (в нашем случае E), σ – дисперсия ошибки модели (в нашем случае – линейной зависимости E от $[Mo]_{экв}$ сплава)). После холодной прокатки (рис. 6б, 6в) происходит снижение расчетных и экспериментальных значений модуля упругости, очевидно, из-за роста интенсивности низкомолекулярной ориентировки $\langle 100 \rangle$ (рис. 1в, 5а, 5б) в НН.

При росте степени деформации при прокатке с 85 до 90% модуль упругости меняется незначительно, но прослеживается тенденция к снижению E с увеличением ϵ . При этом наблюдается понижение коэффициента детерминации с $R^2 \approx 0.75$ –0.95 при $\epsilon = 85\%$ до $R^2 < 0.7$ при $\epsilon = 90\%$ при использовании линейной зависимости модуля упругости от $[Mo]_{экв}$. Мы это связываем с фор-

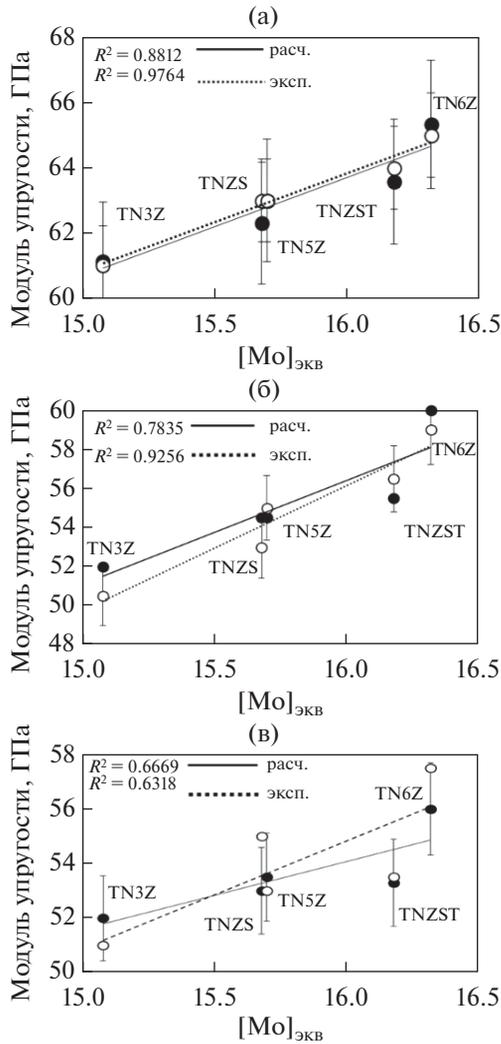


Рис. 6. Расчетные (●) и экспериментальные (○) значения модуля упругости сплавов после закалки (а); после холодной прокатки со степенью 85 (б) и 90% (в), измерение ϵ в плоскости прокатки.

мированием текстурного состояния с различным соотношением основных текстурных компонент $\{001\}_\beta$ $\langle 110 \rangle_\beta$ и $\{112\}_\beta$ $\langle 110 \rangle_\beta$ в разных сплавах в холоднокатаном состоянии (рис. 1, 5). Эти закономерности изменения модуля упругости от химического состава ($[Mo]_{экв}$) сплава справедливы как для расчётных, так и для экспериментальных значений E .

Расчитанные значения модуля упругости в НП, как и рассмотренные выше E в НН, имеют достаточно хорошее соответствие (в пределах ошибки измерения) с экспериментальными значениями (табл. 2), измеренными с использованием рассчитанных коэффициентов Пуассона в НН ($\nu_{расч} \approx 0.41$ для всех сплавов). В целом, это указывает на адекватность применяемого метода расче-

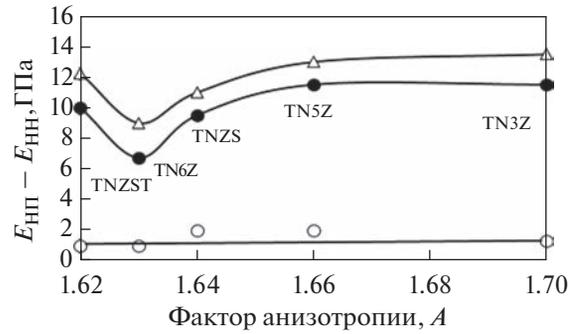


Рис. 7. Зависимость разницы между модулем упругости, измеренным в НП, и модулем упругости, измеренным в НН, от фактора анизотропии Зенера для закаленных (○) и холоднокатаных сплавов со степенями деформации 85 (●) и 90% (Δ).

та E для текстурированных сплавов с ОЦК-решеткой на основе β -твердого раствора титана.

Минимальное среднее значение $E = 51$ ГПа в НН после прокатки с $\epsilon = 90\%$ дал сплав Ti–26Nb–3Zr, но в НП он при этом имел среднее значение $E = 65$ ГПа. Минимальный уровень средних значений E (52 ГПа в НН, 62 ГПа в НП) показал сплав Ti–26Nb–3Zr–1Sn после прокатки с $\epsilon = 85\%$ (рис. 6, табл. 2).

Полученные по формуле (2) значения фактора анизотропии Зенера A для исследуемых сплавов лежат в пределах 1.6–1.7, что подтверждает данные эксперимента о наличии у них анизотропии упругих свойств ($A > 1$ [22]). В закаленном состоянии разница между E , измеренным в НП, и E в НН, находится в пределах погрешности (± 1.5 ГПа), что указывает на формирование после закалки в исследуемых сплавах квазиизотропного состояния по упругим свойствам. После проведения холодной прокатки разница между E , измеренным в НП, и E в НН растет с увеличением ϵ (рис. 7), что, очевидно, связано с усилением в сплавах низко-модульной ориентировки $\langle 001 \rangle_\beta$ в НН и более высоко-модульной ориентировки $\langle 110 \rangle_\beta$ в НП (рис. 1).

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения модулей упругости холоднокатаных сплавов, измеренных в плоскости, перпендикулярной направлению прокатки (НП)

Сплав	Закалка	$\epsilon = 85\%$	$\epsilon = 90\%$
	$E_{расч}/E_{эксп},$ ГПа	$E_{расч}/E_{эксп},$ ГПа	$E_{расч}/E_{эксп},$ ГПа
TN3Z	62/61.0 ± 1.5	64/64.5 ± 1.0	64/65.0 ± 1.5
TNZS	64/62.0 ± 1.5	64/62.0 ± 1.5	64/62.0 ± 1.0
TN5Z	66/64.0 ± 1.5	66/66.0 ± 1.5	66/64.5 ± 1.5
TNZST	64/63.0 ± 1.5	65/65.0 ± 1.0	65/66.5 ± 2.5
TN6Z	66.5/65.0 ± 1.5	67.5/65.0 ± 2.0	67/66.0 ± 1.0

По мере увеличения фактора анизотропии A в сплавах преимущественно (за исключением сплава TNZST) растет и разница в значениях модуля упругости, измеренного в НП и НН образцов (рис. 7). Это показывает применимость параметра A для качественной оценки анизотропии упругих свойств в титановых сплавах на основе β -твердого раствора. Выпадение из общей зависимости $\Delta E = F(A)$ сплава TNZST (рис. 7) можно объяснить, исходя из анализа относительной интенсивности линий на дифрактограммах холоднокатаных сплавов (рис. 5), формированием при прокатке более ярко выраженной текстуры в этом сплаве по сравнению с ближайшим с ним по значению A сплавом TN6Z.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из проведенных исследований биосовместимых β -сплавов титана на базе системы Ti–Nb–Zr по можно сделать ряд выводов:

1. Холодная прокатка закаленных сплавов приводит к формированию двухкомпонентной текстуры $\{001\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$, $\{112\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$.

2. Повышение степени холодной деформации при прокатке с 85 до 90% закаленных сплавов способствует фиксации более высокой микротвердости за счет деформационного наклепа, вызванного увеличением плотности дислокаций в структуре. Отмечена тенденция получения более высоких микродюрометрических характеристик с ростом $[Mo]_{\text{экв}}$ в холоднокатаных сплавах.

3. Рассчитанные в работе значения E закаленных и холоднокатаных сплавов в НН и НП сопоставимы в пределах $\pm 3\%$ с полученными, с использованием расчетных значений ν , экспериментальными значениями контактного модуля упругости, для которых преимущественно характерен рост с повышением $[Mo]_{\text{экв}}$ с 15.08 до 16.32.

4. Холодная прокатка сплавов, как и повышение степени деформации с 85 до 90% сплавов способствует снижению E в НН по сравнению с закаленным состоянием за счет усиления текстурной компоненты $\{001\}_{\beta}\langle 110 \rangle_{\beta}$. Минимальное среднее значение $E = 51$ ГПа в НН после прокатки с $\varepsilon = 90\%$ дал сплав Ti–26Nb–3Zr. Минимальный уровень средних значений E (52 ГПа в НН, 62 ГПа в НП) в сплаве Ti–26Nb–3Zr–1Sn после прокатки с $\varepsilon = 85\%$.

5. Формирование более анизотропного состояния (повышение рассчитанного в работе значения фактора анизотропии A) при увеличении степени деформации с 85 до 90% при прокатке за счет усиления текстуры приводит к росту разницы модуля упругости $\Delta E = E_{\text{НН}} - E_{\text{НП}}$ в исследуемых сплавах.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ УрФУ № 0836–2020–0020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Q., Thouas G.A.* Metallic implant biomaterials // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 87. P. 1–57.
2. *Weng W., Biesiekierski A., Li Y., Wen C.* Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications // Materialia. 2019. V. 6. P. 100323.
3. *Biesiekierski A., Wang J., Abdel-Hady M., Wen C.* A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // Acta Biomater. 2012. V. 8. P. 1661–1669.
4. *Илларионов А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попов А.А.* Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 161–168.
5. *Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Yang R.* Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 441. P. 112–118.
6. *Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys // Scripta Materialia. 2007. V. 57. P. 1000–1003.
7. *Илларионов А.Г., Гриб С.В., Юровских А.С.* Scientific approaches to the development of titanium-based alloys for medical implants // Solid State Phenomena. 2019. V. 299. P. 462–467.
8. *Wang X., Zhang L.G., Guo Z.Y., Jiang Y., Tao X.M., Liu L.B.* Study of low-modulus biomedical β Ti–Nb–Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling // J. Mechan. Behavior of Biomed. Mater. 2016. V. 62. P. 310–318.
9. *Inamura T., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S.* Anisotropy and Temperature Dependence of Young's Modulus in Textured TiNbAl Biomedical Shape Memory Alloy // Mater. Trans. 2005. V. 46. № 7. P. 1597–1603.
10. *Hao Y.L., Niinomy M., Kuroda D., Fukunaga K., Zhou Y.L., Yang R., Suzuki A.* Aging Response of the Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for Biomedical Applications // Metal. Mater. Trans. A. 2003. V. 34A. P. 1009–1012.
11. *He F., Yang S., Cao J.* Effect of cold rolling and aging on the microstructure and mechanical properties of Ti–Nb–Zr alloy // JMEPEG. 2020. V. 29. P. 3411–3419.
12. *Inamura T., Shimizu R., Kim H.Y., Miyazaki S., Hosoda H.* Optimum rolling ratio for obtaining $\{001\}\langle 110 \rangle$ recrystallization texture in Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 61. P. 499–505.
13. *Cojocaru V.-D., Raducanu D., Gloriant T., Gordin D.M., Cincă I.* Effects of cold-rolling deformation on texture evolution and mechanical properties of Ti–29Nb–9Ta–10Zr alloy // Materials Science and Engineering: A. 2013. V. 586. P. 1–10.
14. *Lan C., Wu Y., Guo L., Chen H., Chen F.* Microstructure, texture evolution and mechanical properties of cold rolled Ti–32.5Nb–6.8Zr–2.7Sn biomedical beta

- titanium alloy // *J. Mater. Sci. Techn.* 2018. V. 34. P. 788–792.
15. Коренев А.А., Илларионов А.Г. Расчетные и экспериментальные упругие свойства закаленных биосовместимых сплавов титана систем Ti–Nb, Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Zr–Sn, Ti–Nb–Zr–Sn–Ta // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 11. С. 1–7.
 16. Marker C., Shang S.-L., Zhao J.-C., Liu Z.-K. Elastic knowledge base of bcc Ti alloys from first-principles calculations and CALPHAD-based modeling // *Comp. Mater. Sci.* 2017. V. 140. P. 121–139.
 17. Korenev A.A., Grib S.V., Illarionov A.G. Evolution of Structure, Physical and Mechanical Properties in Biocompatible Alloys Ti–39Nb–5Zr, Ti–39Nb–5Zr–2Sn, Ti–39Nb–5Zr–2Sn–2Ta under Deformation and Thermal Effects // *AIP Conference Proceedings*, 2020. V. 2313. P. 060007.
 18. Illarionov A.G., Narygina I.V., Grib S.V. Temperature range definition of phase transformation in experimental biocompatible Ti–Nb–Zr system alloys by various methods // *Mater. Today: Proceedings*. 2019. V. 19. Part 5. P. 2385–2388.
 19. Илларионов А.Г., Нежданов А.Г., Степанов С.И., Муллер-Камский Г., Попов А.А. Структурно-фазовое состояние и механические свойства биосовместимых сплавов различных классов на основе титана // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 4. С. 411–417.
 20. Jiang B., Wang Q., Wen D., Xu W., Chen G. Dong C., Sun L. and Liaw P.K. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti–Mo–Sn-based alloys with low modulus // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 687. P. 1–7.
 21. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology Pharr // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.
 22. Ranganathan S.I., Ostoja-Starzewski M. Universal Elastic Anisotropy Index // *Phys. Rev. Letters*. 2008. V. 101. P. 055504.
 23. Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А. Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, получение и применение в технике и медицине. М.: МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 2018. 254 с.
 24. Paszkiewicz T., Wolski S. Anisotropic properties of mechanical characteristics and auxeticity of cubic crystalline media // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2007. V. 244. № 3. P. 966–977.
 25. Kim H.Y., Sasaki T., Okutsu K., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Texture and shape memory behavior of Ti–22Nb–6Ta alloy // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 423–433.
 26. Kovalik M., Wojciechowski K.W. Poisson's ratio of orientationally disordered hard dumbbell crystal in three dimensions // *J. of Non-Cryst/Solids*. 2006. V. 352. P. 4269–4278.
 27. Kent D., Wang G., Dargusch M. Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti–Nb based β Ti alloys // *Mechan. Behavior Biomed. Mater.* 2013. V. 28. P. 15–25.
 28. Khrunyk Y.Y., Ehnert S., Grib S.V., Illarionov A.G., Stepanov S.I., Popov A.A., Ryzhkov M.A., Belikov S.V., Xu Z., Rupp F., Nüssler A.K. Synthesis and Characterization of a Novel Biocompatible Alloy, Ti–Nb–Zr–Ta–Sn // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. P. 10611.
 29. Levinger B.W. Lattice Parameter of Beta Titanium at Room Temperature // *Trans. AIME J. Metals*. 1953. № 2. P. 195.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.296

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ,
УПРУГИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ ОЦК СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ Zr ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. Е. А. Смирнова^а, А. В. Пономарева^а, Д. А. Конов^а, М. П. Белов^{а, *}

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

*e-mail: m.belov@misis.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

Эффекты влияния растворения $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлов, а также Al, In и Sn в ОЦК-решетке Zr были исследованы в рамках теории функционала электронной плотности. С использованием метода ЭМТО-СРА были рассчитаны параметры решетки, энтальпии смешения, монокристаллические упругие константы C_{11} , C_{12} , C_{44} и C' , поликристаллические модули упругости E , G , а также характеристики пластичности разупорядоченных ОЦК-сплавов на основе Zr в широком концентрационном диапазоне до 50 ат. %. Методом PAW-SQS проведено исследование эффектов сплавления на указанные свойства ОЦК-сплавов Zr–X, где X – серии $4d$ -элементов Nb, Mo, Tc, Ru, Rh и $5d$ элементов Ta, W, Re, Os, Ir для концентрационных срезов 6.25, 25 и 50 ат. %. Проведен анализ концентрационных и периодических зависимостей свойств сплавов, их стабильности.

Ключевые слова: бинарные сплавы Zr, композиционный беспорядок, упругие свойства, стабильность фаз

DOI: 10.31857/S0015323023600491, EDN: WWEYKL

ВВЕДЕНИЕ

По своим физическим свойствам сплавы на основе Zr похожи на сплавы Ti [1, 2], при этом циркониевым сплавам уделено сравнительно мало внимания в научной литературе. Однако в последнее время интерес к сплавам, содержащим цирконий, возвращается [3–8]. Особенно перспективно сплавы на основе циркония выглядят с точки зрения их использования в качестве биоматериалов [9]. Zr и его сплавы обладают отличной биосовместимостью, хорошей коррозионной стойкостью и благоприятными механическими свойствами [10–16]. Одно из преимуществ Zr по сравнению с Ti – более низкая магнитная восприимчивость, что позволяет циркониевым имплантам меньше влиять на показания МРТ [17]. Исследования свойств сплавов циркония с переходными металлами Zr–Nb [18] и Zr–Mo [19] показывают, что при небольших концентрациях легирующего элемента происходит снижение магнитной восприимчивости, что, однако, сопровождается ухудшением механических характеристик. Важным преимуществом циркония является то, что он препятствует образованию фосфата кальция на импланте, и таким образом позволяет избежать повторного перелома кости во время операции удаления импланта [20].

Цирконий хорошо известен тем, что не поглощает или почти не поглощает нейтроны, поэтому является незаменимым компонентом при производстве ядерной энергии, где используется как внутреннее покрытие для реакторов и топливных ячеек. Поскольку здесь существует проблема окисления водяным паром, поглощения азота и водорода [21], то ее пытаются решить добавлением легирующих элементов, таких как Sn и переходных металлов Nb, Fe, Cr, Ni [22, 23].

Непосредственно бинарная система Ti–Zr также представляет интерес, поскольку металлы имеют неограниченную растворимость друг в друге и механические характеристики возрастают при увеличении концентрации одного в другом, достигая пика в районе 50 ат. % [24]. Кроме того, в данной системе наблюдается эффект памяти формы (ЭПФ). Это происходит благодаря наличию аллотропного превращения α (ГПУ) \rightarrow β (ОЦК)-фаз чистого циркония при $T = 1135$ К. Температура фазового перехода зависит от легирующего элемента и его концентрации, т.е. легирующие элементы могут быть разделены на стабилизирующие или дестабилизирующие кубическую структуру циркония. Так, например, в работе [25] показано, что в сплаве $Ti_{50}Zr_{50}$ переход в мартенситную (гексагональную) фазу происхо-

дит при температуре 813 К и в кубическую фазу при 871 К, а в сплаве $Ti_{70}Zr_{30}$ при 913 и 933 К соответственно.

В работе [26] был обнаружен ЭПФ в сплаве $(Ti-Zr)-1.5Mo-2Sn$, где возврат к оригинальной форме изделия происходил при нагреве до 500 К. Данный ЭПФ связан с фазовым превращением из гексагональной метастабильной ω -фазы в кубическую. Формирование ω -фазы наблюдается во всех сплавах систем цирконий–переходной металл, в которых высокотемпературная ОЦК-фаза может быть сохранена в метастабильном состоянии при низких температурах [27]. Также она может быть получена и в чистом цирконии при ударных сжатиях вдоль направлений $[0001]$ и $[1-210]$ [28].

В данной работе мы не сосредотачиваемся на исследовании свойств циркониевых сплавов в применении к конкретной области использования, а даем общую картину разнообразия теоретически предсказанных термодинамических, упругих и механических свойств бинарных сплавов на основе ОЦК-циркония в широком интервале концентраций легирующего элемента от 0 до 50 ат. %, предсказываем их термодинамическую и механическую стабильность. В качестве легирующих элементов выбраны переходные $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлы, а также некоторые p -элементы, такие как Al, In, Sn.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты электронной структуры и полной энергии проводили для температуры $T = 0$ К в рамках метода точных muffin-tin орбиталей (EMTO) в сочетании с приближением когерентного потенциала (CPA) для моделирования беспорядка замещения [29, 30], а также с использованием метода проекционно-присоединенных плоских волн (PAW) [31, 32], реализованный в пакете VASP [33–35]. Полную плотность заряда (FCD) [36] представляли одноэлектронным разложением волновых функций электронов по сферическим гармоникам с орбитальными моментами l_{max} до 8. Для учета обменно-корреляционных взаимодействий использовали приближение обобщенного градиента (GGA) [37]. Интегрирование в обратном пространстве проводили по сетке $37 \times 37 \times 37$ k -точек. Интегрирование энергии проводили в комплексной плоскости с использованием полуэллиптического контура, состоящего из 24 энергетических точек. Расчеты проводили для базисного набора, включающего валентные $spdf$ -орбитали. Спин-поляризованные расчеты проводили для сплавов циркония с хромом, железом, марганцем, кобальтом и никелем. Упругие константы рассчитывали по деформационным зависимостям полных энергий. Для расчета модулей упругости поликристаллов использовали усреднение Хилла констант упругости монокристаллов.

Кристаллы кубической симметрии имеют три независимые упругие постоянные второго порядка: C_{11} , C_{12} и C_{44} , для которых критерий механической устойчивости задается соотношениями: $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} = 2C' > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ [38].

Атомный беспорядок сплавов замещения моделировали в PAW с использованием техники специальных квазислучайных структур (SQS) [39], ОЦК-структуру моделировали с помощью 128-атомной суперячейки. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 450 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнены с использованием набора $4 \times 4 \times 4k$ -точек.

Метод EMTO был выбран в качестве высокопроизводительного инструмента расчета параметров решетки, энтальпий смещения и упругих и механических характеристик сплавов с $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -переходными металлами, а также Al, Ga, Ge, In, Sn во всем диапазоне концентраций 0–50 ат. %. Метод PAW-SQS более точный, но трудозатратный, был использован для расчета указанных характеристик лишь для серии $4d$ элементов Nb, Mo, Tc, Ru, Rh и $5d$ элементов Ta, W, Re, Os, Ir при трех концентрациях легирующего элемента 6.25, 25 и 50 ат. %.

Подробная методика расчетов термодинамических и упругих свойств для ОЦК-сплавов в методе EMTO-CPA и PAW-SQS приведена в работе [40].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Термодинамические свойства

Концентрационные зависимости параметров решетки всех рассматриваемых систем, посчитанные методом EMTO представлены на рис. 1.

Можно видеть, что параметр решетки увеличивается только для сплавов Zr–Sc и Zr–Y, причем наибольшие значения достигаются при легировании иттрием. При добавлении p -элементов, таких как In и Sn, параметр решетки незначительно (менее 1%) увеличивается, тогда как при легировании кадмием происходит малозаметное (~0.5%) уменьшение. Для остальных рассматриваемых элементов наблюдается уменьшение параметра решетки.

В сплавах циркония с $3d$ -металлами (рис. 1а) наблюдается уменьшение параметра решетки. Добавление титана незначительно уменьшает равновесный объем сплава, тогда как легирование ванадием приводит к более существенному снижению параметра решетки. Сплавы циркония с Cr, Mn, Fe, Co и Ni рассматривали с учетом магнитных взаимодействий в системе. Легирование хромом существенно повышает магнитный момент в системе, однако при концентрации ~35 ат. % Cr происходит магнитный переход, что приводит к резкому изменению свойств сплава. Поэтому в данной работе рассматривали сплавы до 30 ат. % Cr.

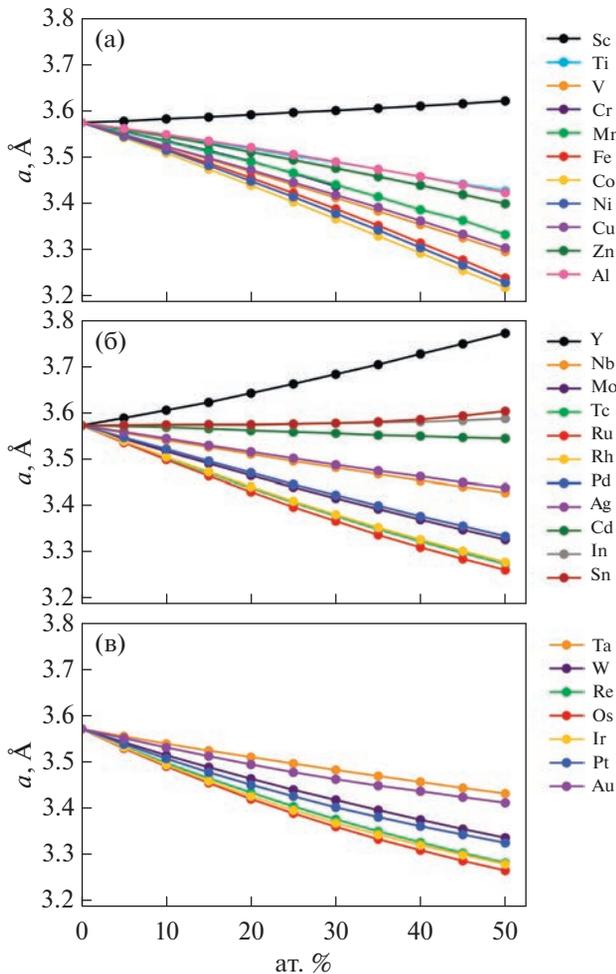


Рис. 1. Рассчитанные методом ЭМТО-CPA параметры решетки ОЦК сплавов Zr–X, где X: а – 3d и Al, б – 4d и In, Sn, в – 5d-элементы.

При добавлении Mn, Fe и Co магнитный момент в сплавах монотонно увеличивается, что приводит к положительным отклонениям от закона Вегарда.

Максимальное значение магнитного момента достигается в сплаве Zr–50% Mn–1.14 μ_B . Для сплавов с кобальтом магнитный момент достигает 0.6 μ_B , и отклонение от линейного закона минимально. В сплавах циркония с никелем магнитный момент практически равен нулю. В ряду 3d-элементов максимальное снижение можно видеть в сплавах Zr–Co, тогда как значения параметра решетки для Zr–Fe и Zr–Ni лежат выше. Для элементов 4 периода вследствие магнитных взаимодействий в сплавах наблюдается смещение минимума параметра решетки к элементам с больше чем наполовину заполненной d-зоной. Для элементов конца периода Cu и Zn концентрационные зависимости параметра решетки близки к V и Ti соответственно.

Рассмотрим изменения параметра решетки при добавлении 4d-металлов (рис. 1б). Для элементов начала и конца периода, таких как Nb и Ag, наблюдается уменьшение параметра решетки примерно на 4% при увеличении доли легирующей компоненты до 50%, тогда как для Mo и Pd это значение равно 8%. При легировании циркония элементами середины периода происходит значительное уменьшение параметра решетки. Минимальные значения наблюдаются в системе Zr–Ru, для сплавов Zr–Rh и Zr–Tc концентрационные зависимости параметров решетки очень близки и лежат чуть выше.

Для сплавов циркония с 5d-металлами (рис. 1в) параметр решетки монотонно уменьшается. При легировании Ta параметр решетки снижается, в отличие от аналогичных сплавов с Ti [41], в которых добавление тантала приводит к незначительному увеличению равновесного объема сплава. Дальнейшее увеличение количества 5d-электронов приводит к более существенному уменьшению параметра решетки. При легировании элементами середины периода наблюдается наиболее заметное уменьшение параметра решетки сплавов. Значения для сплавов Zr–Os являются минимальными для всех концентраций. Для металлов, находящихся ближе к концу периода, Pt и Au, изменения параметра решетки не столь значительны.

Можно отметить, что во всем концентрационном интервале при заполнении d-зоны параметр решетки сплавов с 3d-металлами значительно меньше, чем в сплавах с 4d- и 5d-элементами. При легировании элементами пятого и шестого периодов концентрационные зависимости параметров решетки очень похожи, так интервал изменения параметра решетки в ряду Nb–Ag практически совпадает с интервалом для ряда Ta–Au. В отличие от аналогичных сплавов с Ti [41], в циркониевых сплавах равновесный объем снижается существенно. Для сплавов циркония с элементами четвертого периода максимальное изменение достигает 10%, тогда как для титановых сплавов максимум около 8%.

Сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также значениями, полученными методом PAW-SQS для некоторых систем, представлено на рис. П1 приложения. Рассчитанный параметр решетки меньше экспериментального, но результаты моделирования правильно воспроизводят концентрационные изменения, и отличие не превышает 1%.

На рис. 2 показаны рассчитанные значения энтальпии смешения $\Delta H(1)$ исследуемых сплавов.

$$\Delta H = E_{Zr_{1-c}X_c} - (1-c)E_{Zr} - cE_X, \quad (1)$$

где ΔH – энтальпия смешения эВ/атом; $E_{Zr_{1-c}X_c}$ – энергия сплава эВ/атом; c – концентрация ком-

понентов; E_{Zr} , E_X – полные энергии соответствующих систем эВ/атом.

Значения $\Delta H > 0$ (< 0) свидетельствуют о склонности к фазовому расслоению (образованию твердого раствора). Энтальпии смешения рассчитывали относительно чистых элементов в основном состоянии: ферромагнитного (ФМ) ОЦК-Fe, ФМ ГЦК-Ni, ФМ ГПУ-Co, ОЦК-Cr в немагнитном (НМ) состоянии, ФМ α -Mn, НМ ГЦК-Al, Cu, Ag, Au, Ir, Pt, Pd, Rh, ОЦК Mo, V, W, Nb, Ta, ГПУ Zn, Cd, Hf, Ti, Y, Sc, Re, Ru, Tc, орторомбический In, Sn в структуре алмаза.

Сплавы циркония с $3d$ -металлами демонстрируют положительную энтальпию смешения во всем концентрационном интервале (рис. 2а). Энтальпия смешения максимальна для сплавов с Cu, Fe и Co и достигает 0.45 эВ/атом. Сплав с алюминием является термодинамически устойчивым.

В ряду $4d$ -металлов наиболее термодинамически стабильным является сплав Zr–Rh (рис. 2б). Элементы начала периода Y, Nb, Mo, так же, как и элементы с практически полностью заполненной d -зоной Ag, Cd, имеют положительную энтальпию смешения. При небольших концентрациях технеция ОЦК-сплав Zr–Tc нестабилен, однако увеличение доли легирующего компонента выше 20 ат. % приводит к стабилизации сплава. Сплавы циркония с рутением, родием и палладием устойчивы на всем концентрационном интервале. Увеличение количества p -электронов на внешней оболочке способствует стабилизации сплава (Zr–In, Zr–Sn).

Для сплавов с $5d$ -элементами (рис. 2в), энтальпия смешения минимальна в системе Zr–Pt. Сплавы Zr–Ir, Zr–Os, Zr–Au также термодинамически устойчивы во всем диапазоне концентраций. В сплавах Zr–Re увеличение содержания Re более 25 ат. % приводит к стабилизации сплава. В сплавах с Ta и W энтальпия смешения положительна при всех концентрациях легирующего элемента.

По сравнению с титановыми сплавами, соответствующие сплавы циркония демонстрируют меньшую термодинамическую стабильность. Все сплавы циркония с $3d$ -металлами неустойчивы, тогда как в системах Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Zn, Ti–Fe и Ti–Mn наблюдалась отрицательная энтальпия смешения [41]. При сравнении сплавов титана и циркония с $4d$ -элементами не видно столь значительных отличий, но значения энтальпии смешения для титановых сплавов в среднем на 0.1 эВ/атом меньше. При легировании $5d$ -металлами можно отметить основное отличие при рассмотрении титановых и циркониевых сплавов с рением и вольфрамом, которые демонстрируют разную термодинамическую стабильность.

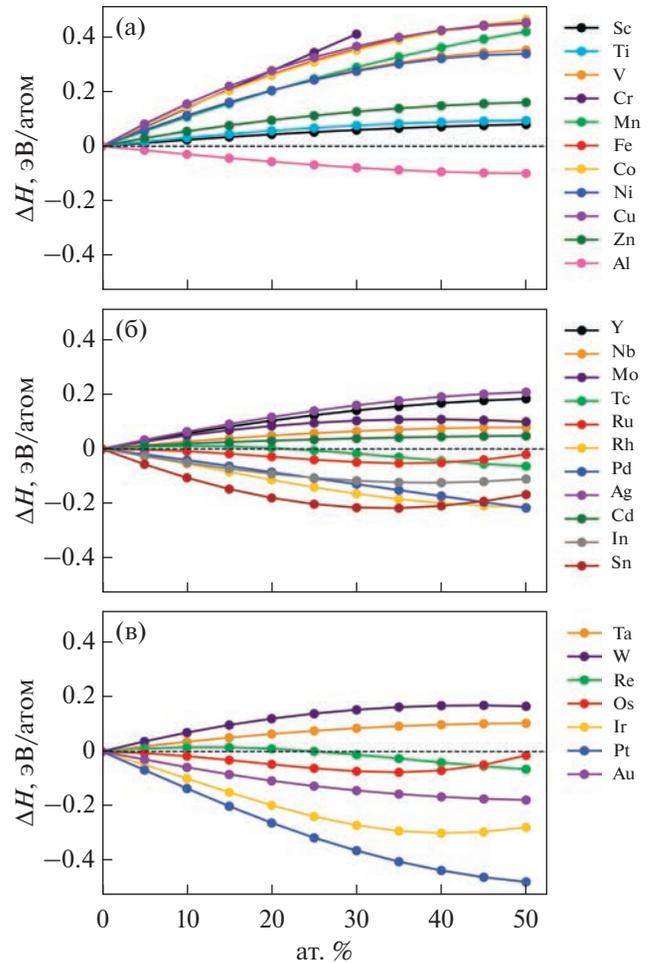


Рис. 2. Рассчитанные методом ЕМТО-СРА энтальпии смешения ОЦК-сплавов Zr–X, где X: а – $3d$ и Al, б – $4d$ и In, Sn, в – $5d$ -элементы.

Упругие свойства

Концентрационная зависимость объемных модулей сплавов Zr–X представлена на рис. 3.

При добавлении Y или Sc объемный модуль сплавов существенно уменьшается, что соответствует значительному увеличению параметра решетки в этих сплавах. Можно видеть, что для сплавов с элементами начала и конца периода (Cu, Zn, Cd) так же, как и для сплавов с p -элементами (Al, In Sn) концентрационные изменения объемного модуля очень незначительные и не превышают 10%.

При легировании титаном объемный модуль незначительно увеличивается (рис. 3а). Для сплава Zr–V значение В монотонно растет и достигает максимального значения 105 ГПа в ряду $3d$ -элементов. Для сплавов с Cr, Mn, Fe, Co и Ni существенное влияние на свойства оказывает магнитное взаимодействие. Объемный модуль Zr–Cr и Zr–Mn сплавов снижается, причем линия для

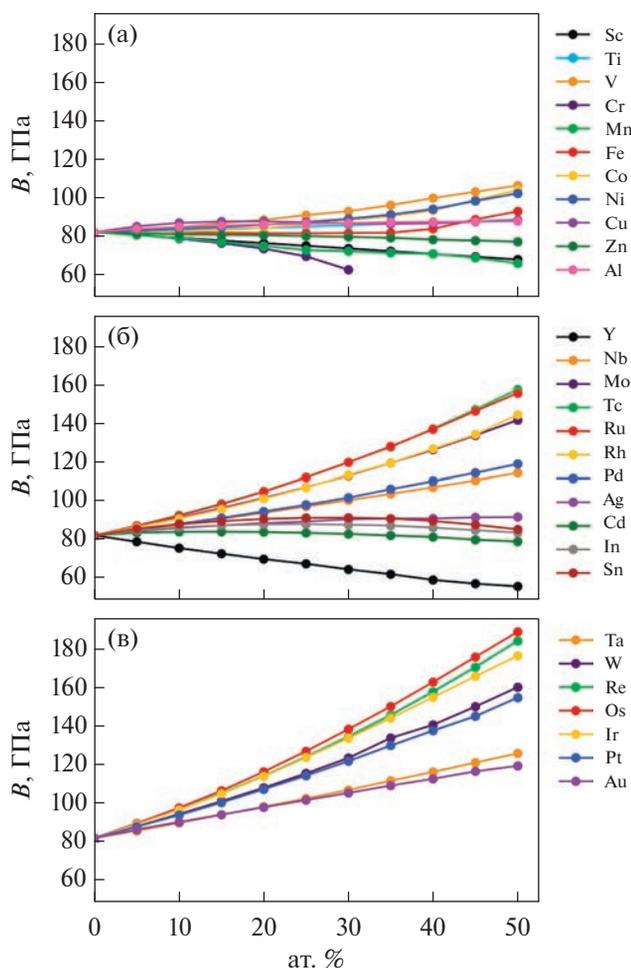


Рис. 3. Рассчитанные методом ЭМТО-CPA значения объемного модуля ОЦК сплавов Zr–X, где X: а – 3d и Al, б – 4d и In, Sn, в – 5d-элементы.

Zr–Cr лежит даже ниже линии для сплава Zr–Sc. Для сплавов циркония с железом значение объемного модуля практически не меняется при увеличении концентрации до 35%, дальнейшее добавление легирующего элемента приводит к росту объемного модуля. Для сплавов Zr–Co и Zr–Ni наблюдается увеличение объемного модуля, причем для системы Zr–Co нелинейность зависимости выражена сильнее, что можно объяснить увеличением магнитного момента в системе. Можно предположить, что столь нелинейное поведение объемного модуля в ОЦК-циркониевых магнитных сплавах получается в результате конкуренции различных вкладов – магнитного и размерного факторов. При легировании элементами середины пятого и шестого периодов (рис. 3б, 3в) объемный модуль монотонно увеличивается. Наиболее быстрый рост происходит в имеющих сходную электронную структуру Zr–Os и Zr–Ru сплавах. В сплавах с 5d-металлами объемный модуль меняется наиболее значительно при запол-

нении *d*-зоны. Наибольшее значение объемного модуля (190 ГПа) достигается при добавлении 50 ат. % осмия. Характер изменения объемного модуля при легировании циркония и титана 4*d*- и 5*d*-металлами очень похож, но диапазон изменений в циркониевых сплавах меньше. Для сплавов циркония и титана с 3*d*-металлами существенные различия объясняются сильными магнитными взаимодействиями в Zr–X сплавах.

Для исследования механических свойств сплавов были рассчитаны упругие константы C' , C_{11} , C_{12} , C_{44} , показывающие отклик материала на различные деформации. Кроме того, константа C' удобна для оценки механической стабильности сплавов с кубической решеткой (условие механической стабильности: $C' > 0$).

Концентрационные зависимости константы C' показаны на рис. 4. Можно видеть, что для ОЦК-сплавов Zr–Sc и Zr–Y константа C' становится меньше нуля при доле легирующего компонента более 15 ат. %, что указывает на сильную механическую нестабильность сплавов с данными легирующими элементами.

Рассмотрим изменение значений C' при легировании 3*d*-металлам (рис. 4а). В сплавах с титаном значение C' незначительно уменьшается. При легировании V, Cr, Fe и Co наблюдается практически линейный рост C' , максимальное значение достигается в сплаве Zr–Co – 48 ГПа. При легировании Mn и Ni значения C' монотонно возрастают примерно до 40 ат. % и выходят на плато при дальнейшем увеличении концентрации, однако значения для сплавов Zr–Mn существенно ниже (28 и 14 ГПа соответственно). В сплавах Zr–Cu концентрационная зависимость C' имеет минимум на 15 ат. %, но общее изменение значений невелико. Аналогичная картина наблюдается в сплавах с Al.

На рис. 4б можно видеть, что значение C' монотонно растет при добавлении Nb, Mo и Tc, наибольшее значение ~91 ГПа соответствует сплаву Zr–50% Tc. При дальнейшем увеличении количества *d*-электронов концентрационная зависимость C' принимает вид кривой с максимумом при плавном уменьшении максимальных значений. Для сплавов Zr–Ru максимум достигается при легировании 45 ат. %, тогда как для Zr–Cd он смещается на концентрацию 20 ат. %. При увеличении количества *p*-электронов (In, Sn) значения C' очень слабо возрастают (примерно на 2 ГПа).

При легировании циркония 5*d*-металлами наблюдается похожая картина (рис. 4в). При добавлении элементов, в которых *d*-зона заполнена меньше, чем наполовину, значения C' линейно возрастают при повышении концентрации. При дальнейшем увеличении количества *d*-электронов так же, как и в случае 4*d*-элементов, видна не-

линейная зависимость с максимумом, однако в этом случае максимум гораздо более выражен.

Концентрационные зависимости констант C_{11} и C_{12} показаны на рис. 5. Можно видеть, что характер изменения C_{11} (рис. 5б, 5в) для 4*d*- и 5*d*-элементов очень похож на соответствующие зависимости C' . Однако в случае C_{11} зависимости, имеющие максимум, существенно сглажены (Zr–Ir, Zr–Pt, Zr–Au) или выходят на плато (Zr–Ru, Zr–Rh, Zr–Pd, Zr–Ag). Максимальное значение 316 ГПа достигается для Zr–50%Re. Значительное увеличение параметров решетки для Zr–Y и Zr–Sc приводят к уменьшению C_{11} . Для элементов конца периода и *p*-элементов (Zn, Cd, Al, In, Sn) изменения C_{11} в зависимости от концентрации легирующего компонента очень малы и не превышают 10 ГПа. Для сплавов Zr–Cr, Zr–Mn значение упругой константы C_{11} практически не меняется, что связано с уменьшением объемного модуля сплава. При легировании 3*d*-металлами, имеющими более чем наполовину заполненную *d*-зону (Fe, Co, Ni), происходит практически линейный рост значений C_{11} .

Рассчитанные значения C_{12} приведены на рис. 5г–5е. При добавлении Ti и V C_{12} монотонно увеличивается, однако суммарное изменение значений не превышает 10 ГПа. Значение C_{12} существенно уменьшается для сплавов Zr–Cr и Zr–Mn. При добавлении Fe, Co и Ni кривая имеет минимум, который смещается от 35 ат. % для Fe до 20 ат. % для Ni. Для других элементов четвертого периода C_{12} меняется очень слабо.

Для сплавов с 4*d*-металлами характерно незначительное изменение (менее 10%) значения C_{12} для элементов конца периода и *p*-элементов (Ag, Zr, Cd, In, Sn). При легировании элементами середины периода (Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) наблюдается монотонное увеличение значений C_{12} . Наибольший рост достигается при легировании Rh, Ru и Pd. В ряду 5*d*-металлов значения C_{12} для всех рассматриваемых сплавов монотонно растут. Максимальное значение 157 ГПа достигается для сплава Zr–50 ат. % Ir.

Рассчитанные значения упругой константы C_{44} показаны на рис. 6. Можно видеть, что при легировании 3*d*-металлами, такими как Sc, Ti, Mn, Cr, Ni, изменение константы C_{44} не превышает 10%. Добавление ванадия и железа приводит к монотонному уменьшению C_{44} , тогда как при легировании кобальтом наблюдается нелинейная зависимость с минимумом при 25 ат. %. Из всех 3*d*-металлов наименьшее значение C_{44} имеет сплав Zr–Zn в интервале концентраций 0–45 ат. %. При увеличении содержания меди концентрационная зависимость имеет максимум на 20 ат. %. Аналогичная картина наблюдается для металлов с похожей электронной структурой (Ag, Au), однако там

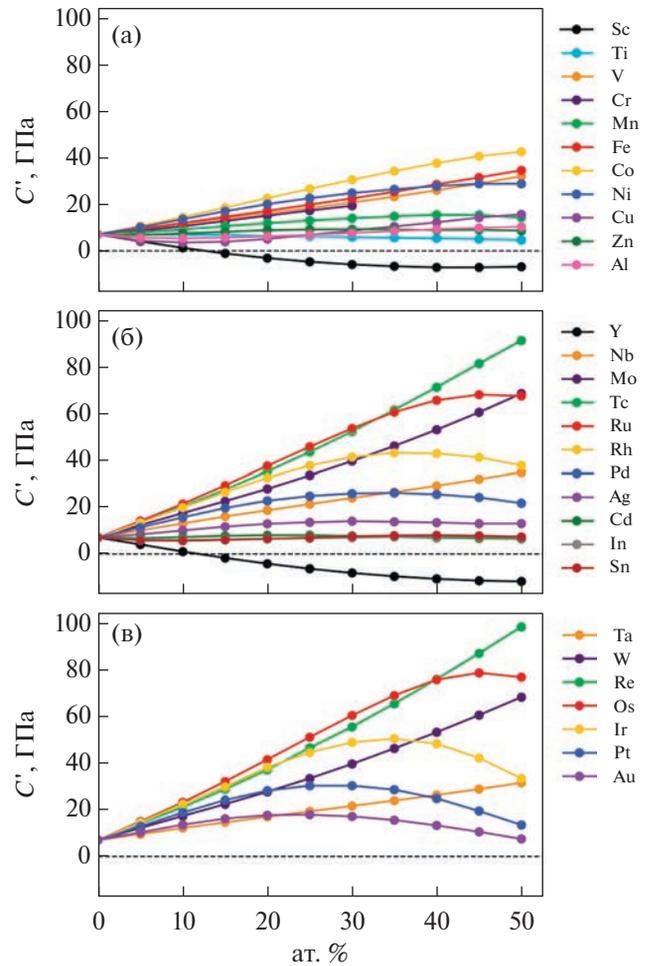


Рис. 4. Рассчитанные методом ЕМТО-СРА значения константы упругости C' ОЦК сплавов Zr–X, где X: а – 3*d* и Al, б – 4*d* и In, Sn, в – 5*d*-элементы.

максимум смещается на 25 ат. %, но диапазон изменений уменьшается. Добавление алюминия приводит к монотонному росту константы C_{44} .

При легировании элементами середины пятого периода (Mo, Tc, Ru, Rh) наблюдается нелинейная зависимость, при этом минимум на кривой смещается с 35 ат. % для Mo до 10 ат. % для Rh. Похожую концентрационную зависимость демонстрируют элементы середины шестого периода (W, Re, Os, Ir), однако в этом случае минимум смещается с 20 ат. % для W и до 5 ат. % для Ir. Можно видеть, что минимальные значения C_{44} наблюдаются для сплавов Zr–Mo (Zr–W) практически во всем концентрационном интервале. При легировании *p*-элементами (In, Sn) концентрационная зависимость имеет максимум при 15 ат. %. Максимальный диапазон изменений соответствует сплавам с 5*d*-металлами.

В целом можно видеть, что циркониевые и титановые сплавы [41] с 4*d*- и 5*d*-металлами имеют

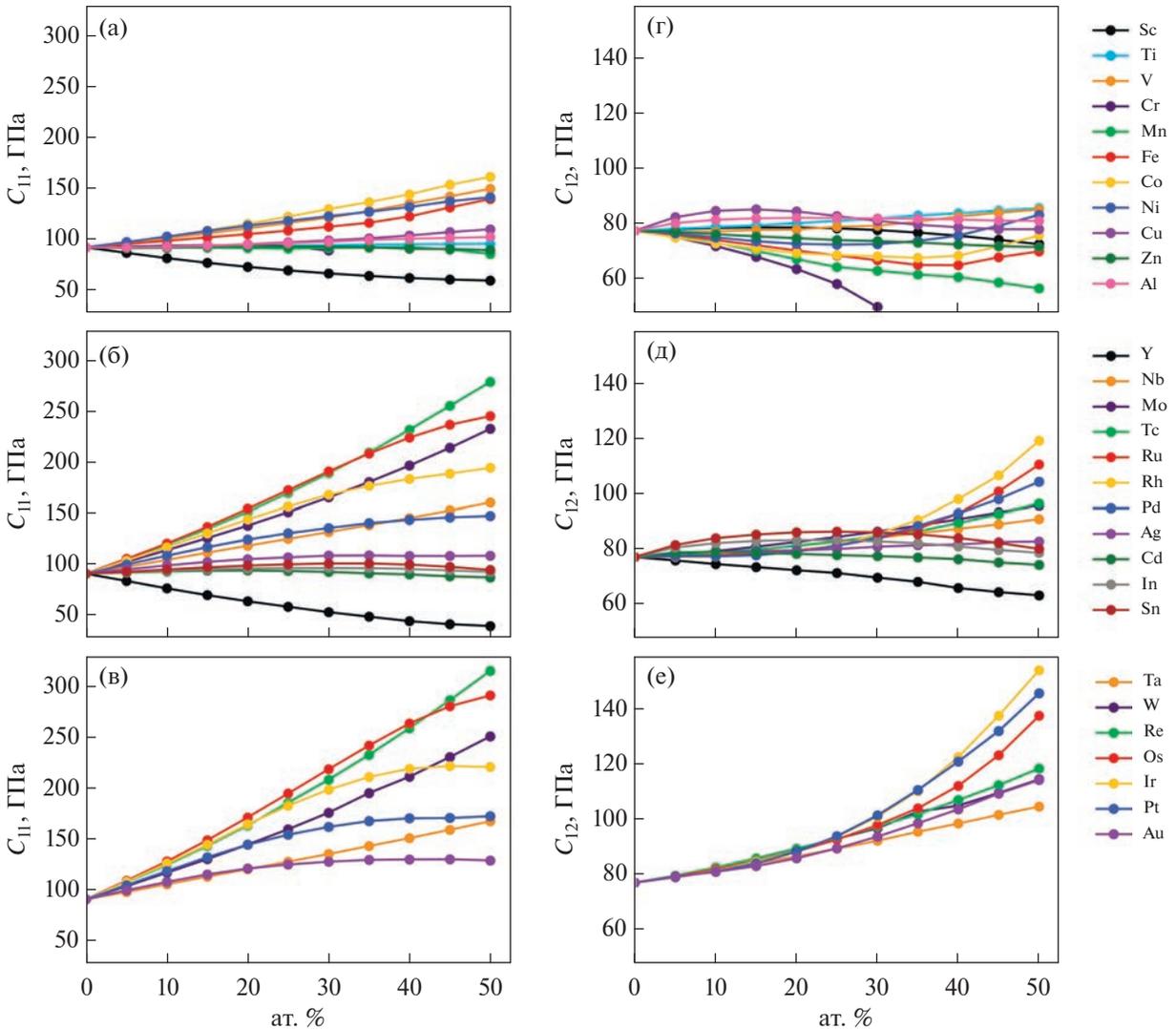


Рис. 5. Рассчитанные методом ЭМТО-CPA значения констант упругости C_{11} (а–в) и C_{12} (г–е) ОЦК-сплавов Zr–X, где X: а, г – $3d$ и Al, б, д – $4d$ и In, Sn, в, е – $5d$ -элементы.

похожие концентрационные зависимости упругих констант, однако сплавы с титаном достигают более высоких значений. Для сплавов с $3d$ -элементами различия в поведении упругих констант можно объяснить существенным магнитным взаимодействием в циркониевых сплавах, тогда как в титановых сплавах это взаимодействие очень мало.

Концентрационные зависимости модулей Юнга и модулей сдвига Zr–X сплавов представлены на рис. 7.

Можно видеть, что тенденции изменения модулей очень похожи. В сплавах циркония с титаном наблюдается монотонное уменьшение модулей, однако суммарное изменение составляет всего 10%. Концентрационные зависимости при легировании ванадием и железом линейно возрастают и очень близки. Добавление марганца до 35 ат. % приводит к возрастанию значений моду-

лей и последующему незначительному падению при уменьшении доли циркония. Для сплавов с медью и алюминием концентрационные зависимости имеют вид кривой с минимумом около 10 ат. %. Максимальные значения в ряду $3d$ -металлов достигаются при увеличении содержания кобальта.

Рассмотрим изменения значений модулей при легировании $4d$ и $5d$ -металлами. По мере заполнения d -зоны, значения модулей монотонно линейно возрастают при увеличении концентрации легирующего элемента. Скорость роста больше для сплавов с $5d$ -элементами. Диапазон изменения модуля Юнга от 78 до 240 ГПа, модуля сдвига от 27 до 92 ГПа. Для сплавов Zr–Ru и Zr–Os при $C_X = 50$ ат. % значения очень близки к Zr–Tc и Zr–Re соответственно. При дальнейшем увеличении количества d -электронов на внешнем

уровне на концентрационных зависимостях модуля Юнга и модуля сдвига появляется максимум, который смещается в сторону уменьшения количества легирующего элемента. Для Zr–Ir наибольшее значение модуля Юнга достигается при 40 ат. %, для Zr–Pt при 30 ат. % и 25 ат. % для Zr–Au. Для металлов 4*d*-периода возникает похожая ситуация при добавлении Rh, Pd, Ag, однако максимумы смещаются в сторону больших концентраций (Zr–Pd, Zr–Ag) или практически выходят на плато как в случае Zr–Rh. При легировании *p*-элементами (In, Sn) значения модуля Юнга и модуля сдвига незначительно (до 10%) уменьшаются.

Рассмотрим механические свойства циркониевых сплавов. Для оценки пластичности сплава были использованы три параметра: отношение G/B , коэффициент Пуассона ν и параметр упругой анизотропии Зенера $A_z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$. При $G/B < 0.5$ и $\nu > 0.3$ материал предполагается пластичным с металлическим типом связи [42, 43].

Можно видеть (рис. 8), что критерию $G/B < 0.5$ удовлетворяют все сплавы циркония с 3*d*-металлами, кроме сплавов с хромом, марганцем и кобальтом при концентрации легирующего компонента более 30 ат. % (для Cr 20 ат. %).

Коэффициент Пуассона в сплавах Zr–Fe, Zr–Co, Zr–Mn, Zr–Cr также становится меньше 0.3 при уменьшении содержания циркония, что свидетельствует о тенденции к повышению хрупкости данных сплавов. При добавлении никеля коэффициент ν очень близок к 0.3, что показывает повышение степени ковалентности связи в этих сплавах. Параметр анизотропии A_z сплавов Zr–X уменьшается при увеличении доли X, где X – элементы середины периода до значений $A_z \sim 1.5-2$, однако для сплавов Zr–Mn остается достаточно высоким (~ 6). Для сплавов с 4*d*-металлами критерий $G/B < 0.5$ выполняется для всех композиций, за исключением Zr–50 ат. % Tc, где $G/B = 0.505$. При легировании элементами начала и середины периода параметр ν уменьшается и для сплавов Zr–Tc и Zr–Ru становится меньше 0.3 при концентрации 35 и 20 ат. % для Tc и Ru соответственно. При дальнейшем заполнении *d*-зоны на концентрационной зависимости коэффициента Пуассона появляется минимум в районе 35 ат. % для сплавов с Rh, Pd, Ag. При легировании *p*-элементами (In, Sn) сплавы становятся более пластичными, чем чистый цирконий. Рассматриваемые сплавы циркония с элементами шестого периода являются пластичными согласно критерию $G/B < 0.5$. Аналогично сплаву Zr–50 ат. % Tc, значение G/B слегка превышает 0.5 для сплава Zr–50 ат. % Re.

Для сплавов с Os, Ir, Pt, Au концентрационная зависимость параметра G/B имеет максимум. Для сплавов с высоким содержанием Ir наблюдается

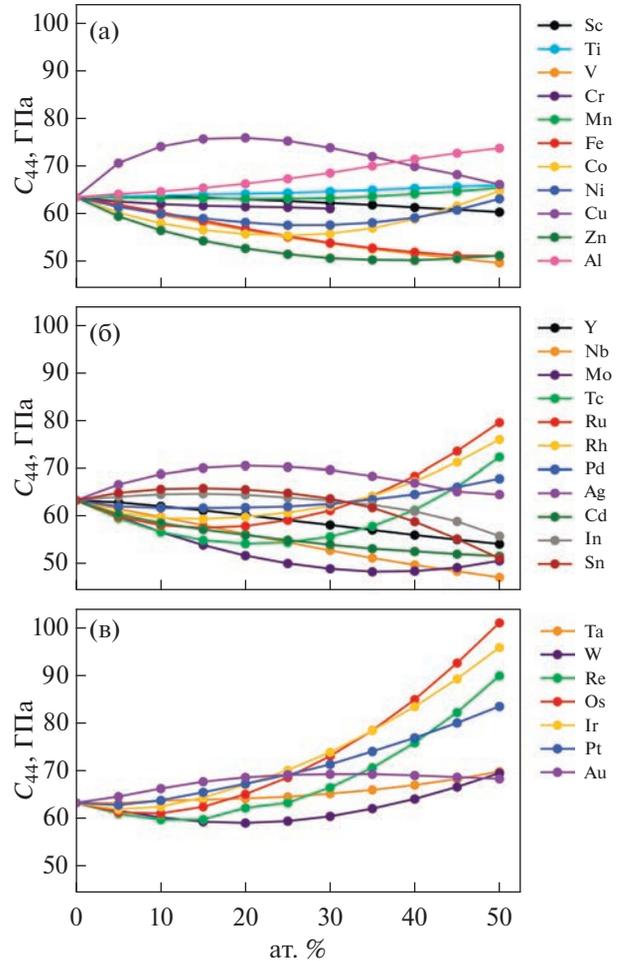


Рис. 6. Рассчитанные методом ЕМТО-CPA значения константы упругости C_{44} ОЦК-сплавов Zr–X, где X: а – 3*d* и Al, б – 4*d* и In, Sn, в – 5*d*-элементы.

достаточно значительное уменьшение параметра G/B , связанное с резким падением значения упругой константы C' и, соответственно, модуля сдвига. В целом зависимость коэффициента Пуассона хорошо коррелирует с параметром G/B .

Для элементов начала периода ν уменьшается с увеличением концентрации C_X . При легировании элементами с наполовину заполненной *d*-зоной на кривой появляется минимум, примерно соответствующий максимуму на линии G/B . Для сплавов Zr–Tc, Zr–Ru (Zr–Re, Zr–Os) при уменьшении содержания циркония параметр G/B увеличивается и достигает практически 0.5, а коэффициент Пуассона ν становится меньше 0.3, что хорошо согласуется с рассчитанными высокими механическими характеристиками. Параметр анизотропии для сплавов с 4*d*- и 5*d*-металлами уменьшается при увеличении концентрации легирующего компонента, но при добавлении элементов с более чем наполовину заполненной *d*-зоной начинает расти при концентрации C_X бо-

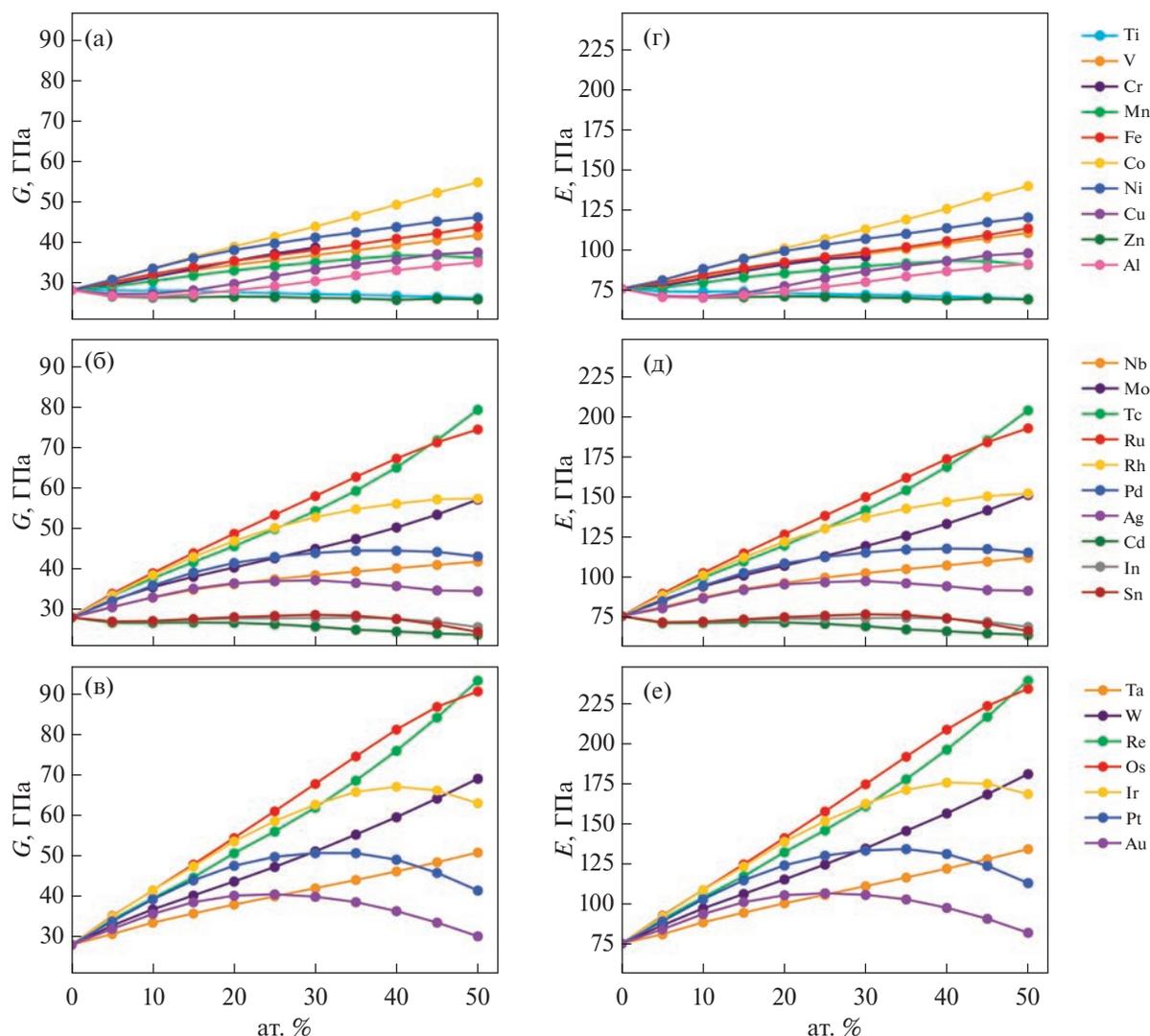


Рис. 7. Рассчитанные методом ЕМТО-CPA значения модуля сдвига G (а, б, в) и модуля Юнга E (г, д, е) ОЦК-сплавов $Zr-X$, где X : а, г – $3d$ и Al , б, д – $4d$ и In, Sn , в, е – $5d$ -элементы.

лее 30 ат. %. Наиболее существенный рост наблюдается для сплавов $Zr-Pt$ и $Zr-Au$.

Можно видеть, что по сравнению с титановыми сплавами [41], сплавы циркония менее пластичны и имеют более высокую степень ковалентности связей.

Доступные литературные экспериментальные и теоретические данные по механическим характеристикам циркониевых сплавов приведены в табл. П1 приложения. Сравнение значений упругих констант и объемного модуля, полученных методом ЕМТО-CPA, показывает хорошее согласие с экспериментальными данными для системы $Zr-Nb$ [44] и $Zr-Ti$. Можно видеть, что правильно воспроизводятся все тенденции изменения модулей сплава $Zr-Nb$, а отличия в значениях B , C_{11} и C_{12} не превышают 4%. Также наблюдается

хорошее согласие с теоретическими данными других авторов.

ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕМТО-CPA С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА PAW-SQS

Расчеты методом PAW-SQS проведены для сплавов с немагнитными элементами середины 5-го и 6-го периодов, которые максимально стабилизируют $Zr-X$ -сплавы, и в расчетах ЕМТО-CPA имеются экстремумы на кривых механических характеристик.

Упругие свойства ОЦК- Zr , полученные с помощью PAW-SQS, приведены в табл. 1. Условие $C' < 0$ указывает на механическую нестабильность Zr в ОЦК-структуре при $T = 0$ К. Действительно, Zr при комнатной температуре имеет гексагональную плотноупакованную структуру, кото-

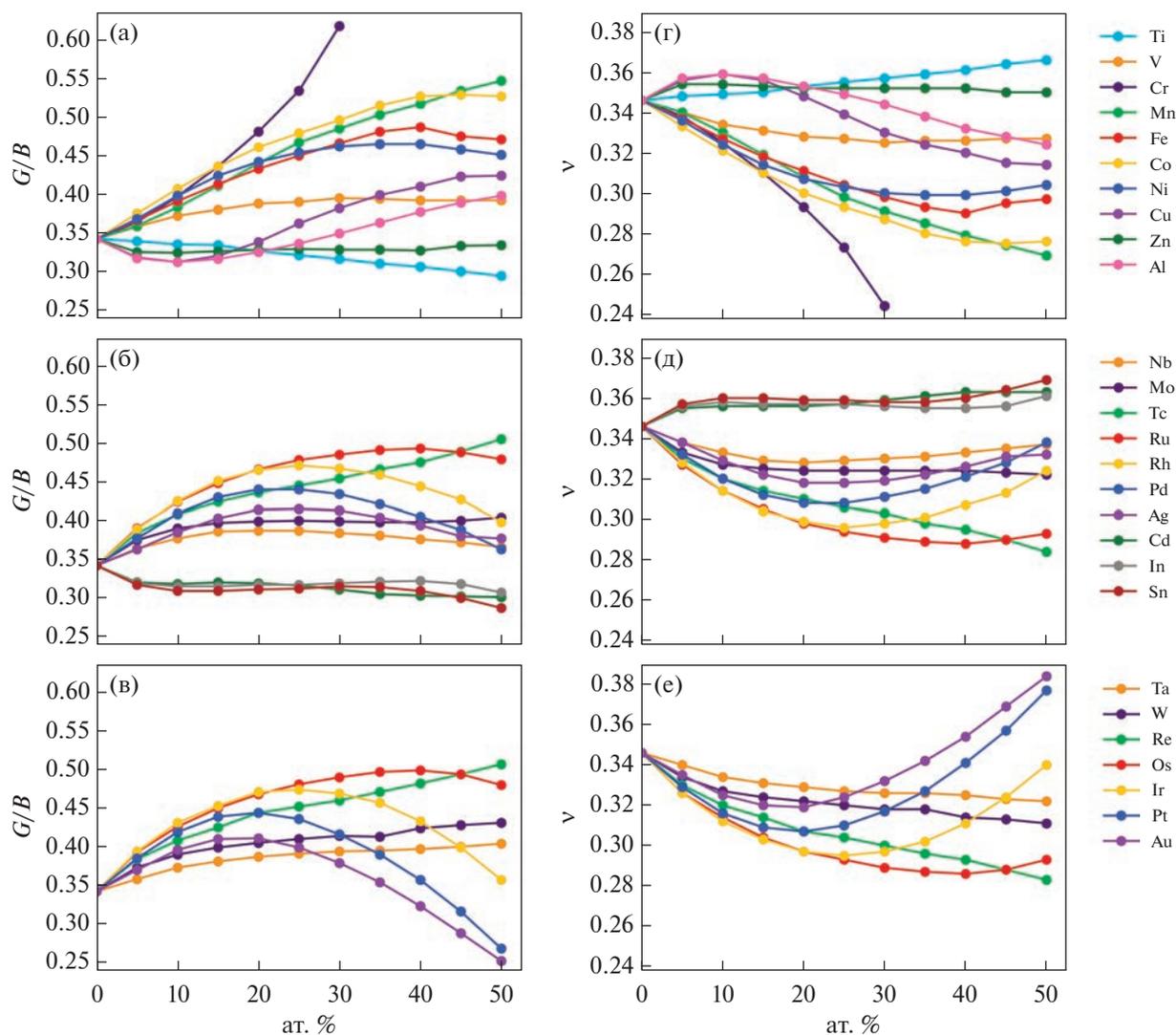


Рис. 8. Рассчитанные методом EMTO-CRPA значения параметра G/B (а, б, в) и коэффициента Пуассона ν (г, д, е) ОЦК сплавов $Zr-X$, где X : а, г – $3d$ и Al , б, д – $4d$ и In , Sn , в, е – $5d$ -элементы.

рая при $T = 872^\circ C$ аллотропно трансформируется в объемно-центрированную кубическую структуру [45]. При сравнении с нашими результатами для чистого ОЦК-титана [41] видно, что цирконий имеет менее отрицательное значение C' и соответственно, положительные значения модулей Юнга E и сдвига G , но также нефизические характеристики анизотропии. Это качественно совпадает с результатами работы [46], в которой пока-

зано, что разница структурных энергий $E^{bcc-hcp}$ для Ti и Zr положительны, при этом значения для титана в ~ 1.3 раза выше, чем для циркония.

Как показано в работах [41, 46] на примере ОЦК- Ti сплавов с низким содержанием второго компонента, для которых наблюдается динамическая и механическая неустойчивость, оптимизация суперячеек с релаксацией атомных пози-

Таблица 1. Параметры решетки и упругие свойства ОЦК Ti и Zr (PAW-SQS)

Упругие свойства/элемент	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C' , ГПа	C_{44} , ГПа	B , ГПа	E , ГПа	G , ГПа	ν	A_z	a , Å
Zr	83	90	-3	32	88	12	4	0.48	-9.5	3.574
Ti [41]	88	113	-12	41	105	-58	-18	0.59	-3.3	3.253

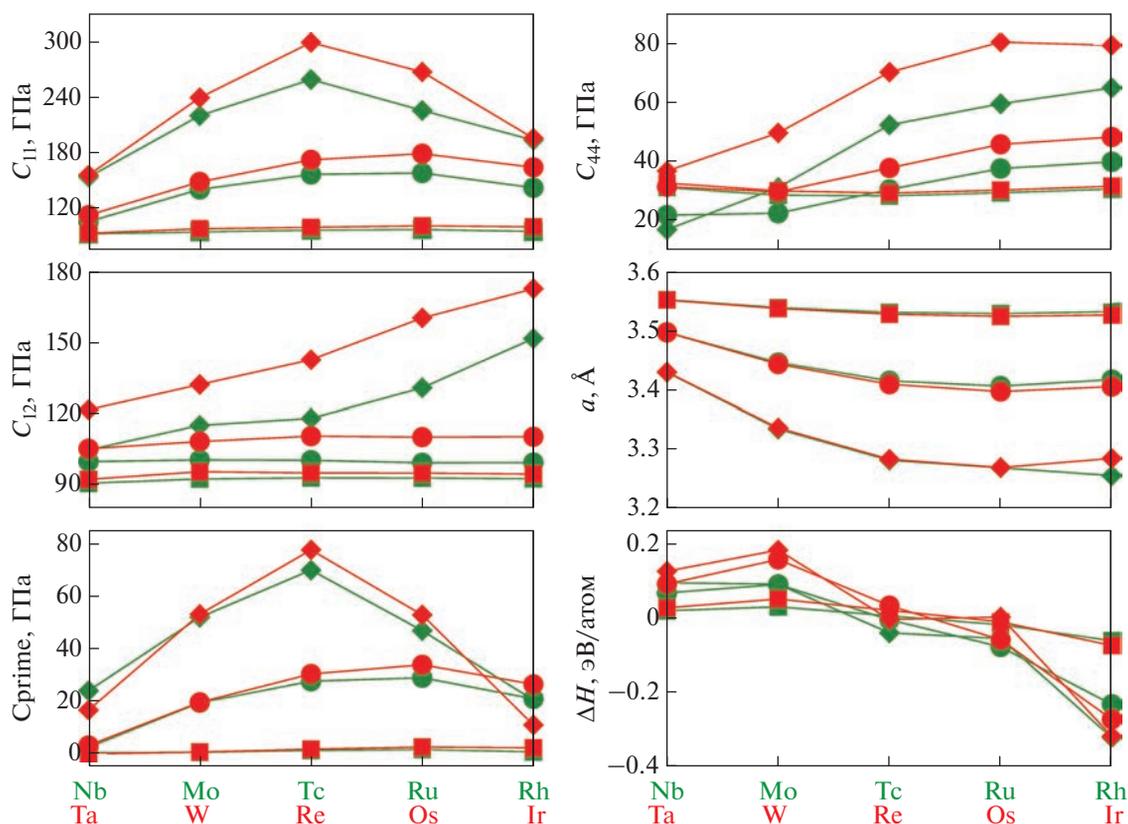


Рис. 9. Упругие константы C_{ij} , параметры решетки a , энтальпии смешения ΔH ОЦК Zr–X-сплавов с $4d$ (зеленые линии) и $5d$ -элементами (красные линии), рассчитанные с помощью метода PAW-SQS на идеальной ячейке. Квадраты соответствуют концентрации второго компонента $C_X = 6.25$ ат. %, круги – 25 ат. %, ромбы – 50 ат. %.

ций приводит к структуре, далекой от ОЦК. В полученной релаксированной структуре почти все атомы в суперячейке выходят из идеальных ОЦК-позиций. При этом использование релаксированной ОЦК-суперячейки для расчета энтальпии смешения ΔH при $T = 0$ К приводит к экзотермической реакции в растворе на основе Ti. В то же время эксперимент и AIMD расчеты при $T \sim 1300$ К предсказывают положительные значения ΔH [47]. Поэтому для малых концентраций второго элемента $C_X = 6.25$ ат. % мы проводили расчеты упругих и термодинамических характеристик ОЦК Zr–X-сплавов на идеальных суперячейках. Ориентируясь на экспериментальные результаты работ [44, 48, 49], в которых показано, что ~20 ат. % V, Ta, Nb в титане и 30 ат. % Nb в цирконии являются критическими концентрациями для получения 100% ОЦК-твердого раствора, мы выполнили расчеты для концентраций $C_X = 25$ и 50 ат. %. на идеальных и релаксированных ячейках, в которых оптимизацию проводили по объему и позициям атомов, что позволило оценить эффект статической релаксации на величины упругих характеристик. На рис. 9 и рис. 10 представлены термодинамические и упругие характеристики ОЦК Zr–X-сплавов при легировании Zr элемен-

том X ($4d$: Nb, Mo, Tc, Ru, Rh; $5d$: Ta, W, Re, Os, Ir) для концентрации второго компонента $C_X = 6.25$, 25 и 50 ат. %, полученные на идеальной ячейке. Добавление 6.25 ат. % X к Zr увеличивает C_{11} для всех X, C_{12} при легировании $4d$ ($5d$)-примесей немного ниже (выше) значений чистого циркония, но величины меняются достаточно слабо. Кривая значений C' имеет слабо выраженный максимум для элементов Ru ($4d$) и Os ($5d$), при этом все значения положительны, т.е. легирование циркония любым из изучаемых элементов приводит к выполнению условия механической стабильности $C' > 0$. Отметим, что титановые сплавы с Nb, Ta, W имели отрицательные значения константы C' [41]. Зависимости C_{44} имеют несимметричную параболическую форму с минимумами на элементах Tc ($4d$) и Re ($5d$), при этом все значения немного ниже, чем C_{44} чистого циркония.

Значения энтальпии смешения (ΔH), определенные по отношению к распаду на чистые элементы в их основных состояниях, отражают в том числе и степень стабильности межатомных связей в структуре основного состояния элемента. В данном случае мы наблюдаем сходство поведения кривой ΔH и зависимостей энергии когезии эле-

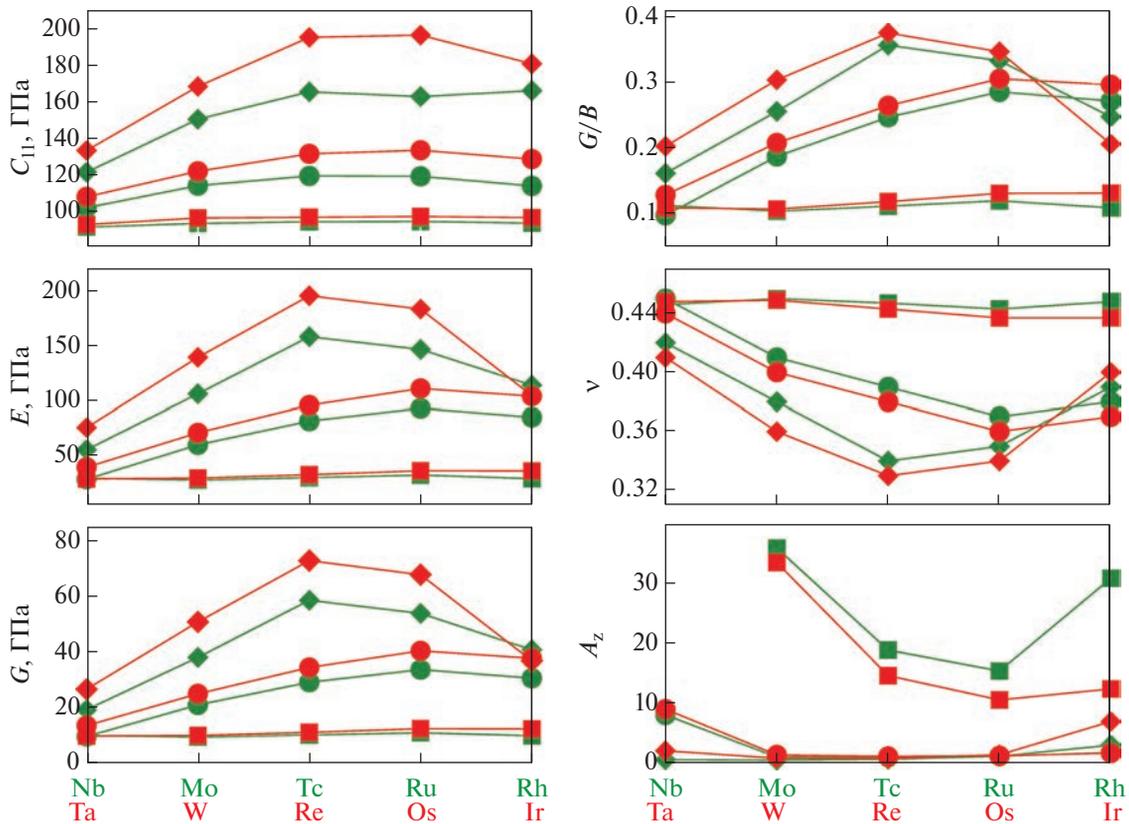


Рис. 10. Упругие свойства (Hill) ОЦК Zr–X-сплавов с 4*d* (зеленые линии) и 5*d*-элементами (красные линии), рассчитанные с помощью метода PAW-SQS на идеальной ячейке. Квадраты соответствуют концентрации второго компонента $C_X = 6.25$ ат. %, круги – 25 ат. %, ромбы – 50 ат. %.

ментов вдоль периодов [50]: максимум для W и самые низкие значения для сплава с Ir.

Значения объемных модулей B (рис. 10) меняются слабо в рядах рассматриваемых элементов, зависимости модуля сдвига G и модуля Юнга для этой концентрации имеют кривые с изломами при движении по d -ряду, но также меняются незначительно, максимальное изменение показывает модуль Юнга для сплавов с Os и Ir, достигая значения 36 ГПа, т. е. находится в области значений, необходимых для биомедицинских применений. Наблюдаются высокие значения коэффициента анизотропии A_z из-за близких к нулю C' для этой концентрации X. Чрезвычайно низкие значения параметра G/B и, напротив, высокие значения коэффициента Пуассона ν свидетельствуют о пластичности материалов и металлическом характере атомной связи в Zr–X-сплавах при малых концентрациях X. Также низкие значения G/B рассматривают как индикатор очень высокой вязкости разрушения.

При увеличении концентрации X до 25 ат. % (рис. 9, 10) константы C_{11} значительно увеличиваются относительно $C_X = 6.25$ ат. %, что при несущественном изменении константы C_{12} приводит

к увеличению C' и соответственно, стабилизации всех сплавов системы. Минимальное увеличение C' испытывают сплавы с Nb и Ta, максимальное – с Ru и Os. Значения константы C_{44} продолжают уменьшаться для сплавов с Nb, Mo и W, для остальных сплавов увеличиваются относительно Zr и сплавов с $C_X = 6.25$ ат. %. Значения энтальпии смешения становятся более отрицательными, за исключением Mo и W.

Значения модулей B , G , E , соотношения G/B также увеличиваются при увеличении концентрации второго компонента до 25 ат. % (рис. 10), модули Юнга E имеют максимумы, как и C_{11} , на Ru и Os. Значения модуля Юнга E изменяются в диапазоне 30–90 ГПа, модуль сдвига G – 10–35 ГПа. Параметр G/B резко увеличивается, что свидетельствует об уменьшении пластичности, в то же время коэффициент Пуассона уменьшается через минимум на Os и Ru. Параметр анизотропии A_z остается высоким только для Nb и Ta, для всех остальных элементов A_z становится близким к 1–2.

Для концентрации второго элемента $C_X = 25$ ат. % было проведено исследование влияния релаксации ячейки на свойства сплавов (рис. П2 и П3). Показано, что оптимизация структуры со-

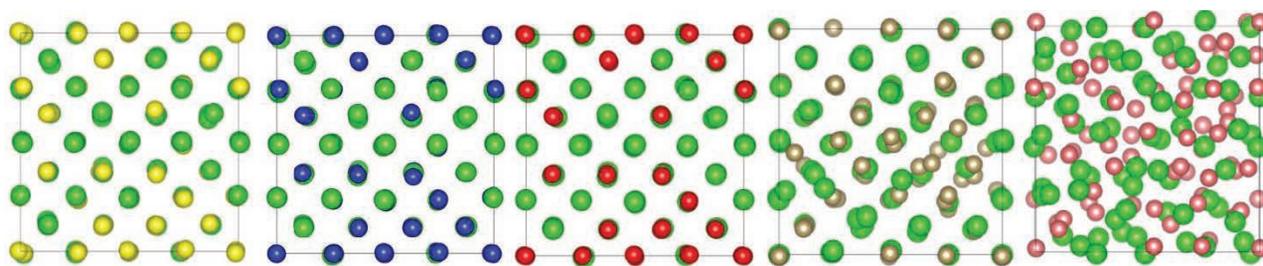


Рис. 11. Равновесные положения атомов в релаксированных суперячейках Zr–X-сплавов (слева направо) Zr–50Ta, Zr–50W, Zr–50Re, Zr–50Os, Zr–50Ir, полученных методом статической релаксации.

храняет ОЦК-решетку почти всех элементов. Для Rh и Os наблюдаются локальные смещения некоторых примесных атомов, для сплава с Ir области таких смещений начинают объединяться в нелокальный структурный дефект.

Константа C_{11} релаксированных сплавов показывает рост при движении по d -ряду, C_{12} при этом уменьшается, что приводит к увеличению C' , особенно для элементов начала и середины периода, и соответственно, увеличению механической стабильности системы (рис. П2). Константа C_{44} релаксированных ячеек выше значения чистого Zr и сплавов с концентрацией $X = 6.25$ ат. % для всех элементов. После релаксации наблюдается увеличение значений E , G , G/B , также наблюдается уменьшение параметра анизотропии для Ta, Nb, уменьшения коэффициента Пуассона ν (рис. П3).

Одновременное увеличение C_{44} , параметра G/B и уменьшение ν указывает на возрастание ковалентной составляющей атомной связи в этих сплавах, которая приводит к увеличению механических характеристик. Особенно ярко этот эффект проявляется для $4d$ -элементов начала периода. При этом для сплавов с Mo, Tc, Re параметры анизотропии $A_z = 1-1.1$, это указывает на большую степень полярности ковалентной связи с этими элементами.

Экспериментальные данные для концентрации Zr–30Nb [41] ($C_{11} = 128$ ГПа, $C_{12} = 89$ ГПа, $C_{44} = 35$ ГПа, $C' = 20$ ГПа, $B = 102$ ГПа, $A_z = 1.75$) значительно ближе для релаксированной Zr–25Nb ячейки ($C_{11} = 137$ ГПа, $C_{12} = 92$ ГПа, $C_{44} = 35$ ГПа, $C' = 23$ ГПа, $B = 107$ ГПа, $A_z = 1.6$), чем для идеальной ($C_{11} = 105$ ГПа, $C_{12} = 100$ ГПа, $C_{44} = 22$ ГПа, $C' = 2.7$ ГПа, $B = 102$ ГПа, $A_z = 8.2$). При увеличении концентрации второго компонента X до 50 ат. % (рис. 9, 10) значения C_{11} продолжают расти с максимальным увеличением для элементов середины периода Re и Tc. Константы C_{12} на данной концентрации показывают линейный рост от Ta к Ir (от Nb к Rh), что приводит к появлению ярко выраженного максимума C' в районе Re (Tc) и сильного понижения C' для Zr–50Ir сплава. Константа C_{44} увеличивается для всех элементов, кроме Nb,

максимальные значения наблюдаются для Rh и Ir. Энтальпия смешения слабо меняется относительно 25 ат. %, показывая максимальные положительные значения для W (Mo) и минимальные отрицательные для Ir (Rh).

При увеличении концентрации до 50 ат. % наблюдается дальнейшее увеличение объемного модуля B , максимальное для сплавов с Re и Os ~ 200 ГПа, модуль сдвига G и модуль Юнга E , параметр G/B также продолжают расти, достигая, соответственно ~ 80 ГПа, ~ 200 ГПа, ~ 0.4 для Zr–50Re сплава. Параметры ν и A_z уменьшаются для всех элементов, за исключением Ir и Rh, для которых наблюдается уменьшение значений G , E , G/B и увеличение ν и A_z относительных данных, соответствующих 25 ат. %. Это является следствием резкого уменьшения упругих констант в Zr–50Ir и Zr–50Rh-сплавах.

Для $C_X = 50$ ат. % также проведена оценка влияния релаксации на механические и термодинамические свойства Zr–50X-сплавов, которая, как и для $C_X = 25$ ат. %, показала увеличение механических характеристик и стабильности Zr–X-сплавов. Сильный эффект релаксации наблюдается для сплавов с Rh и Ir, для которых обнаружено значительное увеличение констант C_{11} , уменьшение C_{12} и, как следствие, существенное увеличение упругой константы C' относительно расчетов для идеальной ячейки (рис. П2). Константа C_{44} для сплавов с этими элементами уменьшается при оптимизации структуры. Однако нужно отметить, что релаксация в Zr–50Ir и Zr–50Rh-сплавах, особенно в Zr–50Ir, приводит к потере порядка ОЦК-структуры и хаотичному размещению атомов в ячейке (рис. 11). Это свидетельствует о маловероятном сохранении твердого раствора при данной концентрации, что подтверждает наличие целого ряда интерметаллических фаз в системе Ir–Zr [51]. При этом влияние на поликристаллическое модуле E и G оказывается для Ir и Rh не самое большое; как и при концентрации 25 ат. %, максимальное увеличение E , G , G/B наблюдается для сплавов с элементами начала периода (рис. П3).

Экспериментальные данные для Zr–50Nb ($C_{11} = 156$ ГПа, $C_{12} = 97$ ГПа, $C_{44} = 33$ ГПа, $C' = 29$ ГПа, $B = 117$ ГПа) [44] хорошо совпадают с результатами для идеальной ($C_{11} = 154$ ГПа, $C_{12} = 105$ ГПа, $C_{44} = 17$ ГПа, $C' = 24$ ГПа, $B = 121$ ГПа) и релаксированной ($C_{11} = 167$ ГПа, $C_{12} = 103$ ГПа, $C_{44} = 31$ ГПа, $C' = 32$ ГПа, $B = 125$ ГПа) решеток для упругих переменных, кроме C_{44} для идеальной ячейки; результаты C_{44} для релаксированной структуры очень близки к экспериментальным.

Обращает на себя внимание тот факт, что релаксация в сплавах с концентрацией $C_X = 25$ и 50 ат. % для сплавов с элементами начала периода в меньшей степени изменяет объемный модуль B , при этом модули Юнга E и сдвига G существенно увеличиваются, особенно для концентрации 25 ат. %. Можно сделать предположение, что средняя валентная электронная плотность в этих сплавах меняется слабо, однако происходит ее перераспределение во время релаксации с формированием ковалентной компоненты атомной связи, о чем свидетельствует значительное увеличение соотношения G/B (и уменьшение ν) для Nb и Mo (Ta и W).

Расчеты показали уменьшение параметра решетки для всех элементов, причем чем выше концентрация X , тем параметр ниже. Это согласуется с соотношением радиусов атомов, поскольку радиусы всех элементов X меньше радиуса циркония. Эффект релаксации проявляется в уменьшении параметра решетки относительно идеальной структуры. Более высокая стабильность сплавов с легирующими элементами середины и конца периодов (за исключением Zr–50Ir(Rh)) может быть частично связана с меньшим параметром решетки и, соответственно, длиной межатомной связи, поскольку меньшее расстояние обеспечивает большее перекрытие d -состояний, участвующих в межатомной связи. Зависимостью от длины межатомной связи можно также объяснить то, что значения практически всех констант C_{ij} , а также модулей B , E , G для $5d$ -легирующих элементов выше, чем для $4d$ -элементов, из-за большей пространственной протяженности $5d$ -орбиталей.

Проведем краткое сравнение свойств титановых и циркониевых сплавов. При низкой концентрации второго элемента сплавы Zr 6.25Nb и Zr 6.25Ta имеют положительные значения C' , в то время как в титановых сплавах с этими элементами $C' < 0$. Для остальных сплавов Zr– X , наблюдаются либо практически одинаковые значения C' ($X = \text{Mo}$ и W), либо меньшие значения C' ($X = \text{Tc}$, Ru , Rh ; Re , Os , Ir) по сравнению с соответствующими Ti– X сплавами. Энтальпия смещения имеет в циркониевых сплавах большие положительные значения для (Nb, Mo; Ta, W) и меньшие отрицательные (Tc, Ru, Rh; Re, Os, Ir), чем в титановых сплавах. Константы C_{11} , C_{12} , объемные

модули B и модули Юнга E в Zr–6.25X-сплавах примерно на 20–25 ГПа меньше, чем в Ti–6.25X, C_{44} и модуль сдвига G – на 10–15 ГПа, при этом Zr–6.25X-сплавы более анизотропны.

Для высоких концентраций (25 и 50 ат. %) расчеты показали, что все упругие постоянные и поликристаллические модули в Ti– X -сплавах выше, включая C' , что означает более высокую механическую стабильность. Разница в константах C_{11} , C_{12} , модулей Юнга E в Zr–25(50)X-сплавах достигает 50 ГПа в сторону уменьшения относительно Ti–25(50)X, в C' , C_{44} , объемных модулях B и модулях сдвига G – ~20 ГПа, константы анизотропии снижаются примерно одинаково. Уменьшение упругих констант и поликристаллических модулей в Zr– X сплавах относительно Ti– X сплавов может быть частично связано с увеличением параметров решетки, которые в циркониевых сплавах ~ на 5–9% больше, чем в титановых. Термодинамическая стабильность также выше в титановых сплавах, поскольку значения энтальпии смещения более отрицательные, чем для Zr– X сплавов, эффект структурной оптимизации выражен в большей степени в Zr– X -сплавах. При отмеченных выше отличиях, обнаруженных в Ti– X и Zr– X -сплавах, общие зависимости изменения свойств при увеличении концентрации X либо при движении вдоль периодов достаточно похожи между собой.

ВЫВОДЫ

Результаты, полученные методом ЕМТО-СРА, показали, что сплавы с $3d$ -элементами термодинамически нестабильны во всем концентрационном интервале. Энтальпия смещения ОЦК сплавов циркония с элементами середины 5 и 6 периодов отрицательна, тогда как легирование металлами начала и конца периода демонстрирует термодинамическую неустойчивость этих сплавов.

Показано, что сплавы циркония с элементами пятого и шестого периодов имеют больший диапазон значений упругих констант C' , C_{11} , C_{12} , C_{44} , и модулей упругостей E и G , чем сплавы с $3d$ -элементами. Максимальные значения модуля Юнга и модуля сдвига для всех концентраций наблюдаются для сплавов с элементами середины периода для $4d$ и $5d$ -металлов Tc, Ru; (Re Os), тогда как при легировании $3d$ -металлами максимум смещается в сторону Co, Ni. Анализ периодических зависимостей константы C' позволяет сделать вывод о том, что элементы середины периодов Fe, Co, Ni ($3d$), Tc, Ru, Rh ($4d$) и Re, Os, Ir ($5d$) обладают наибольшей стабилизирующей способностью. При этом $4d$ - и $5d$ -металлы являются более сильными стабилизаторами ОЦК-структуры Zr. Предполагается, что магнитное взаимодействие в сплавах циркония с $3d$ -металлами оказывает су-

шественное влияние на термодинамические и упругие свойства и требует более глубокого исследования.

Расчеты методом PAW-SQS показали, что сплавы с низким содержанием второго компонента X (6.25 ат. %) имеют очень низкие значения константы C' и высокие значения параметра анизотропии, что указывает на неустойчивость ОЦК-твердого раствора $Zr-6.25X$. Значения модуля Юнга не превышают 40 ГПа, модуля сдвига 15 ГПа. При увеличении концентрации X (25 ат. %) рост упругих констант C_{11} , C' , и как следствие, стабильности системы наблюдается для всех элементов, с максимальным эффектом для Re, Os (Tc, Ru). Для этих элементов также значительно увеличиваются константы C_{44} , модули Юнга E и сдвига G имеют значения ~ 150 и ~ 70 ГПа соответственно. Для высоких концентраций второго компонента (50 ат. %) сплавы с элементами середины периода Re (Tc) показывают максимум стабильности ОЦК-кристалла. Одновременно со стабильностью высокие механические характеристики демонстрируют сплавы с Re, Os (Tc, Ru), для которых модули Юнга и сдвига достигают значений ~ 200 и ~ 80 ГПа соответственно.

Максимальное увеличение при легировании испытывает константа C_{11} , это демонстрирует, что добавление второго компонента больше усиливает устойчивость к осевой деформации, чем к деформации сдвига.

Анализ параметров пластичности показывает, что сплавы обладают преимущественно металлическим типом атомной связи, при этом с увеличением концентрации X увеличивается доля ковалентной составляющей и растет ионный вклад для элементов середины периода.

Показано, что оптимизация ОЦК-структуры увеличивает стабильность и упругие характеристики сплавов за счет перераспределения электронной плотности и увеличения направленности связи. Однако при этом важен контроль сохранения позиций ОЦК-структуры, который может не выполняться, несмотря на термодинамическую стабильность систем, как в случае $Zr-50Ir$ и $Zr-50Rh$ сплавов.

Сравнение с титановыми сплавами показывает, что $Zr-X$ -сплавы имеют похожие тенденции изменения свойств при движении по периодам и при увеличении содержания второго компонента, более механически стабильны для сплавов с низким содержанием Nb, Ta и Mo, но с небольшим понижением термодинамической стабильности, значений упругих постоянных и поликристаллических модулей для всех рассматриваемых концентраций X .

При сравнении результатов, полученных методами EMTO-CRA и PAW-SQS, показано, что оба метода воспроизводят тенденции изменения

упругих свойств. Параметры решетки, полученные обоими методами, практически совпадают, а значения энтальпии близки. Основными несоответствиями между методами является то, что EMTO-CRA не воспроизводит область неустойчивости по C' при нулевой и низких концентрациях второго элемента, показывает завышенные значения упругой константы C_{44} и менее пластичное поведение исследуемых сплавов относительно результатов PAW-SQS. Для повышения точности результатов EMTO-CRA по упругим и механическим характеристикам, эти результаты могут быть скалированы с учетом результатов PAW-SQS для чистого циркония и некоторых выбранных реперных точек. Методология такого скалирования большого набора неточных и нересурсоемких данных на малый набор точных и ресурсоемких данных представляет собой актуальную задачу, так как может сильно сократить время расчета свойств с высокой точностью.

В заключение отметим, что в работе предсказан весь возможный диапазон значений упругих и механических характеристик, которые могут быть достигнуты в ОЦК-бинарных циркониевых сплавах с переходными металлами, а также с Al, In и Sn при низких температурах. Поэтому дальнейшими направлениями исследований в данной области могут быть исследования температурных зависимостей указанных характеристик бинарных сплавов, что особенно актуально для предсказанных составов с низкой C' , т.к. в таких сплавах следует ожидать мартенситное превращение и возможный эффект памяти формы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee S., Mukhopadhyay P.* Phase Transformations: examples from titanium and zirconium alloys // Pergamon Mater. Series. 2007. 813 p.
2. *Добромыслов А.В.* Влияние D-металлов на температуру полиморфного и (моно) эвтектоидного превращения в бинарных сплавах титана, циркония и гафния // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 516–521.
3. *Белозерова А.Р., Белозеров С.В., Шамардин В.К.* К вопросу моделирования эффектов ядерной трансмутации при исследовании физических свойств циркониевых сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 564–575.
4. *Рожнов А.Б., Рогачев С.О., Ханан Алиеих, Просвирнин Д.В.* Циклическая прочность сплава $Zr-1\% Nb$ после равноканального углового пресования // ФММ. 2022. Т. 123. № 1. С. 109–116.

5. *Егорова Л.Ю., Хлебникова Ю.В., Пилюгин В.П., Реснина П.П.* Калориметрия и особенности обратного $\omega \rightarrow \alpha$ -фазового превращения в псевдомонокристаллах Zr и Ti // ФММ. 2022. Т. 123. № 5. С. 515–521.
6. *Рогачев С.О., Андреев В.А., Горшенков М.В., Тен Д.В., Кузнецова А.С., Щербаков А.Б.* Улучшение прочностных характеристик сплава Zr–2.5% Nb ротационной ковкой // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 1002–1008.
7. *Скворцов А.И., Скворцов А.А.* Влияние температуры старения на параметры амплитудной зависимости внутреннего трения твердость и структуру сплава Zr–8.1% Nb // ФММ. 2022. Т. 123. № 11. С. 1175–1181.
8. *Фирсова А.Г., Табачкова Н.Ю., Базлов А.И.* Влияние высокотемпературной прокатки и отжига на структуру и свойства аморфного сплава на основе циркония // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 845–850.
9. *Suzuki A.K., Campo K.N., Fonseca E.B., Araújo L.C., Gandra F.C.G., Lopes E.S.N.* Appraising the potential of Zr-based biomedical alloys to reduce magnetic resonance imaging artifacts // Sci. Reports. 2020. V. 10. P. 2621.
10. *Niinomi M.* Recent titanium R&D for biomedical applications in japan // JOM. 1999. V. 51. P. 32–34.
11. *Li Y., Wong C., Xiong J., Hodgson P., Wen C.* Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements // J. Dent. Res. 2010. V. 89. P. 493–497.
12. *Suyalatu, Kondo R., Tsutsumi Y., Doi H., Nomura N., Hanawa T.* Effects of phase constitution on magnetic susceptibility and mechanical properties of Zr-rich Zr–Mo alloys // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4259–4266.
13. *Zhou F.Y., Wang B.L., Qiu K.J., Lin W.J., Li L., Wang Y.B., Nie F.L., Zheng Y.F.* Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of Zr–Nb alloys for biomedical application // Mater. Sci. Eng. C. 2012. V. 32. P. 851–857.
14. *Zhou F.Y., Wang B.L., Qiu K.J., Lin J., Li L., Li H., Zheng Y.* Microstructure, mechanical property, corrosion behavior, and in vitro biocompatibility of Zr–Mo alloys // J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater. 2013. V. 101. P. 237–246.
15. *Guo S., Zhang J., Shang Y., Zhang J., Meng Q., Cheng X., Zhao X.* A novel metastable β -type Zr–12Nb–4Sn alloy with low Young’s modulus and low magnetic susceptibility // J. Alloys Compd. 2018. V. 745. P. 234–239.
16. *Guo S., Zhang J., Shang Y., Zhang J., Meng Q., Cheng X., Zhao X.* A metastable β -type Zr–4Mo–4Sn alloy with low cost, low Young’s modulus and low magnetic susceptibility for biomedical applications // J. Alloys Compd. 2018. V. 754. P. 232–237.
17. *Hinomi M.* Metals for biomedical devices // Woodhead Publishing, 2019.
18. *Kondo R., Nomura N., Suyalatu, Tsutsumi Y., Doi H., Hanawa T.* Microstructure and mechanical properties of as cast Zr–Nb alloys // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4278–4284.
19. *Kondo R., Nomura N., Suyalatu, Tsutsumi Y., Doi H., Hanawa T.* Effects of phase constitution on magnetic susceptibility and mechanical properties of Zr-rich Zr–Mo alloys // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4259–4266.
20. *Kobayashi E., Ando M., Tsutsumi Y., Doi H., Yoneyama T., Kobayashi M., Hanawa T.* Inhibition effect of zirconium coating on calcium phosphate precipitation on titanium to avoid assimilation with a bone // Mater. Trans. 2007. V. 48. P. 301–306.
21. *Steinbruck M.* High-Temperature oxidation of zirconium alloys in various atmospheres // Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys. 2022. P. 453–464.
22. *Yau T.-L., Annamalai V.E.* Corrosion of zirconium and its alloys // Reference module in Materials Science and Material Engineering. 2016. 39 p.
23. *Krishnan R., Asundi M.K.* Zirconium alloys in nuclear technology // Proceedings of the Indian academy of Sciences Section C: Engineering Sciences. 1981. V. 4. P. 41–56.
24. *Kobayashi E., Matsumoto S., Doi H., Yoneyama T., Hananaka H.* Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials // J. Biomed. Mater. Research. 1995. V. 29. P. 943–950.
25. *Li Y., Cui Y., Zhang F., Xu H.* Shape memory behavior in Ti–Zr alloys // Scr. Mater. 2011. V. 64. P. 584–587.
26. *Ijaz M.F., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S.* Superelastic properties of biomedical (Ti–Zr)–Mo–Sn alloys // Mater. Sci. Eng. 2015. V. 48. P. 11–20.
27. *Hickman B. S.* The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review // J. Mater. Sci. 1969. V. 4. P. 554–563.
28. *Zong H., He P., Ding X., Ackland G. J.* Nucleation mechanism for hcp \rightarrow bcc phase transformation in shock-compressed Zr // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 144105.
29. *Vitos L., Abrikosov I.A., Johansson B.* Anisotropic Lattice Distortions in Random Alloys from First-Principles Theory // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 156401.
30. *Vitos L.* Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications // Springer-Verlag, London. 2007. 237 p.
31. *Blöchl P.E.* Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953–17979.
32. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758–1775.
33. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558–561.
34. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15–50.
35. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
36. *Kollár J., Vitos L., Skriver H.L.* Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method // Springer-Verlag, Berlin. 2000. P. 85–113.
37. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
38. *Mouhat F., Coudert F.* Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems // PRB. 2014. V. 90. P. 224104.
39. *Zunger A., Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E.* Special quasirandom structures // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 353.

40. Skripnyak N.V., Ponomareva A.V., Belov M.P., and Abrikosov I.A. Ab initio calculations of elastic properties of alloys with mechanical instability: Application to BCC Ti–V alloys // Mater. Des. 2018. V. 140. P. 357–365.
41. Smirnova E.A., Ponomareva A.V., Syzdykova A.B., Belov M.P. Ab initio systematic description of thermodynamic and mechanical properties of binary bcc Ti-based alloys // Mater. Today Comm. 2022. V. 31. P. 103583.
42. Pugh S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1954. V. 45. P. 823–843.
43. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
44. Walker E., Peter M. Elastic constants of the bcc phase in niobium-zirconium alloys between 4.2 and 300 K // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 2820–2826.
45. Vander Voort G.F. (Ed.). ASM Handbook // Metallography and Microstructures. 2004. Chap. 9.
46. Wang Y., Curtarolo S., Jiang C., Arroyave R., Wang T., Ceder G., Chen L.Q., Liu Z.K. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability // Calphad. 2004. V. 28. P. 79–90.
47. Skripnyak N.V., Ponomareva A.V., Belov M.P., Syutkin E.A., Khvan A.V., Dinsdale A.T., Abrikosov I.A. Mixing enthalpies of alloys with dynamical instability: bcc Ti–V system // Acta Mater. 2020. V. 188. P. 145.
48. Skripnyak N.V., Tasnádi F., Simak S.I., Ponomareva A.V., Löfstrand J., Berastegui P., Jansson U., Abrikosov I.A. Achieving low elastic moduli of bcc Ti–V alloys in vicinity of mechanical instability // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 105322.
49. Kollí R., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys // Metals. 2018. V. 8. P. 506.
50. Körling M., Häglund J. Cohesive and electronic properties of transition metals: The generalized gradient approximation // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13293–13297.
51. Еременко В.Р., Семенова Е.Л., Шмена Т.Д. Фазовая диаграмма системы Zr–Ir // Известия академии наук СССР: Металлы. 1980. № 5. С. 237–241.
52. Benites G.M., Fernandez Guillermet A., Cuello G.J., Campo Javier. Structural properties of metastable phases in Zr–Nb alloys // J. Alloys Compd. 2000. V. 299. P. 183–188.
53. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon-Oxford, 1958. 1054 p.
54. Rapp Ö. Superconductivity and lattice parameters in the zirconium-molybdenum, zirconium-tungsten, hafnium-molybdenum and hafnium-tungsten alloy systems // J. Less-Common Met. 1970. V. 21. P. 27–44.
55. Murray J.L. The Ti–Zr (Titanium–Zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. P. 197–201.
56. Bao X., Li X., Ding J., Liu X., Meng M., Zhang T. Exploring the limits of mechanical properties of Ti–Zr binary alloys // Mater. Lett. 2022. V. 318. P. 132091.
57. Zhang N.-N., Zhang Y.-J., Yang Y., Zhang P., Ge C.-C. First-principles study of structural, mechanical, and electronic properties of W alloying with Zr // Chin. Physics B. 2019. V. 28. P. 046301.
58. Diyou J., Li X., Xuemei H., Tao W., Jianfeng H. Effect of Zr additions on crystal structures and mechanical properties of binary W–Zr alloys: A first-principles study // J. Mater. Res. 2019. V. 34. P. 290–300.
59. Ikehata H., Nagasako N., Furuta T., Fukumoto A., Miwa K., Saito T. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 174113.
60. Al-Zoubi N., Schonecker S., Ji X., Li W., Johansson B.S., Vitos L. Elastic properties of 4d transition metal alloys: Values and trends // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 159. P. 273–280.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.245

МИКРОСЕГРЕГАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА ДЕФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТАХ СТРУКТУРЫ
В ГРАНУЛИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

© 2023 г. И. Л. Светлов^а, Д. В. Зайцев^а, М. М. Карашаев^а*, А. И. Епишин^б, Н. В. Петрушин^а

^аВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ “Курчатовский институт”,
ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

^бИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: mkarashaev16@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

Образцы, вырезанные из заготовки диска отечественного гранулированного никелевого жаропрочного сплава марки ВЖ178П, были испытаны на кратковременную прочность при комнатной температуре и длительную прочность при 750°C. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в обоих случаях при пластической деформации сплава образуются дефекты упаковки и микродвойники. В процессе длительных испытаний при 750°C на дефектах упаковки происходит сегрегация легирующих элементов Cr, Co, Mo и W, что приводит сначала к образованию атмосферы Сузуки, а затем к зарождению и росту ТПУ-частиц со стехиометрией (Co, Cr)₃(Mo, W).

Ключевые слова: гранулированные никелевые жаропрочные сплавы, пластическая деформация, дефекты кристаллической структуры, фазовые превращения

DOI: 10.31857/S0015323023600296, EDN: WJWFN

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появились многочисленные публикации, посвященные исследованию механизмов деформации и разрушения в процессе ползучести никелевых жаропрочных сплавов (НЖС) при температурах 700–800°C.

В работе [1] на атомарном уровне была идентифицирована тонкая структура дислокаций в γ' -фазе монокристаллического НЖС SMSX-4 после испытаний при 750°C. Было показано, что скользящая в γ' -фазе дислокация супер-Шокли $a/3\langle 112 \rangle$ состоит из ведущей и ведомой частичных дислокаций Шокли $a/6\langle 112 \rangle$, движущихся по соседним плоскостям $\{111\}$, подобно тому как это происходит при двойниковании. При этом за скользящими дислокациями образуется дефект упаковки вычитания SISF (локальная структура $D0_{19}$, χ -фаза).

Авторы [2] исследовали [001] монокристаллы дискового НЖС марки ME3 после ползучести при 760°C под действием сжимающего напряжения 552 МПа. Было обнаружено, что перерезание γ' -частиц также осуществляется парами частичных дислокаций Шокли $a/6\langle 112 \rangle$, однако в этом случае образуются дефекты упаковки внедрения SESF (локальная структура $D0_{24}$, η -фаза), на ко-

торых наблюдали микросегрегацию элементов Co, Ta, Nb и Ti.

Микросегрегацию на дефектах упаковки подробно исследовали в работах [3, 4]. Методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) в отечественном дисковом гранулированном НЖС марки ВВ751П были обнаружены скопления γ' -стабилизирующих элементов размером 1–4 нм внутри частиц упрочняющей γ' -фазы [5].

Дислокационные механизмы пластической деформации дисковых НЖС при температурах 650–850°C путем движения сверхструктурных дислокаций в частицах γ' -фазы с образованием антифазных границ APB, дефектов упаковки SISF, микродвойников, а также диффузионного реперождения дислокациями частиц γ' -фазы рассмотрены в [6]. Показано, что атомы Co и Cr образуют атмосферы Коттрелла вокруг движущейся дислокации.

В работах [7–11] методом АЗТ было установлено, что повышенное сопротивление ползучести сплава обеспечивается за счет образования η - и χ -фаз на дефектах упаковки SESF и SISF.

На конференции [12] коллектив авторов из Германии, США, Швеции предложил при ком-

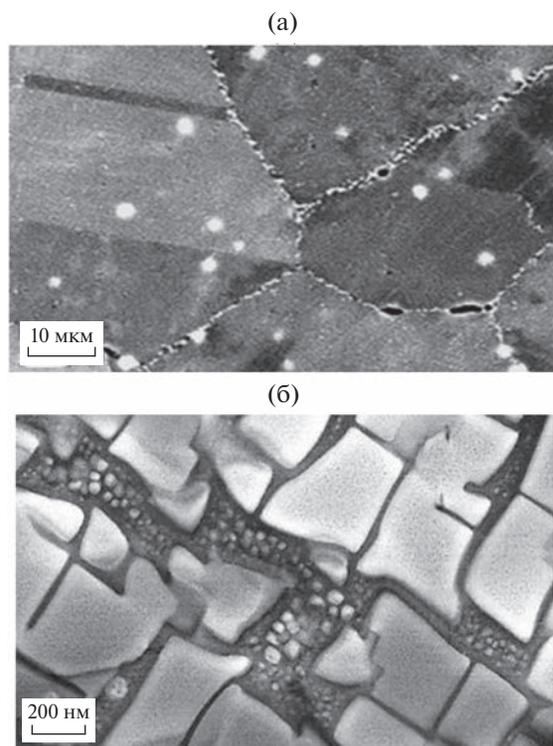


Рис. 1. Структура сплава ВЖ178П в исходном состоянии: а – поликристаллическая структура (СЭМ); б – двухфазная γ/γ' -микроструктура (ПЭМ, темное поле в сверхструктурном рефлексе).

пьютерном конструировании сплавов использовать новый параметр “Сегрегация легирующих элементов на дислокациях”. Аналогичное предложение сделано авторами статьи [13].

Целью настоящей работы является идентификация деформационных дефектов структуры и изучение методом РСМА микросегрегации легирующих элементов на этих дефектах в отечественном гранулированном НЖС марки ВЖ178П.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служили образцы, вырезанные из заготовки диска, из разработанного во ФГУП “ВИАМ” гранулированного НЖС марки ВЖ178П, содержащего легирующие элементы Al, Cr, Co, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Hf, C, B. Заготовка диска была получена по технологии металлургии гранул.

Образцы испытывали на растяжение при температуре 20°C в соответствии с ГОСТ 1497–84 и длительную прочность при температуре 750°C в соответствии с ГОСТ 10145–85 на универсальных испытательных машинах типа Zwick Z010.

Исследования микроструктуры материала образцов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss EVO MA10. Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Теснаі G2 F20 S-TWIN. Локальный химический состав фазовых составляющих определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в ПЭМ с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max 80T.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная микроструктура сплава. Поликристаллическая структура сплава ВЖ178П в состоянии после полной термической обработки изображена на рис. 1а. Видно, что размер зерен в этом состоянии составляет несколько десятков микрон. Границы зерен упрочнены дисперсными частицами субмикронного размера, а в объеме зерен залегают более крупные частицы размером в несколько микрон. Микроструктура сплава (рис. 1б) представляет собой сложнолегированный γ' -твердый раствор никеля (матрица), упрочненный вторичными микрочастицами γ' -фазы, которые сформировались в процессе охлаждения от температуры γ' -солюса и последующего старения при температурах 750–800°C.

В работе [15] был исследован НЖС марки ВВ751П, близкий по химическому составу и структуре исследуемому сплаву ВЖ178П. Анализ химического состава и стехиометрии карбоборидных частиц в гранулированном сплаве ВВ751П показал, что крупные частицы в объеме зерна имеют стехиометрию $Me(B,C)$ (где Me – Ti, Nb, Hf), а мелкие частицы на межзеренных границах – $Me_{23}(B,C)_6$ или $Me_3(B,C)_2$ (где Me – Cr, Mo, W). В связи с этим можно полагать, что аналогичные частицы в исследуемом сплаве ВЖ178П являются карбоборидами с такой же стехиометрией.

Крупные частицы вторичной γ' -фазы кубоидной морфологии размером 250–400 нм равномерно распределены в структуре сплава, а мелкие сферические наночастицы третичной γ' -фазы размером 10–50 нм расположены в прослойках γ' -твердого раствора.

Деформационные дефекты структуры сплава после испытания на растяжение при 20°C. Светлопольные ПЭМ-изображения показаны на рис. 2. Видно, что в процессе испытания в структуре сплава образовались следующие деформационные дефекты: матричные дислокации (а), дефекты упаковки (а, б) и микродвойники (в).

Согласно современным представлениям о механизмах деформации НЖС, матричные дислокации с вектором Бюргерса $a/2\langle 011 \rangle$, видимые на

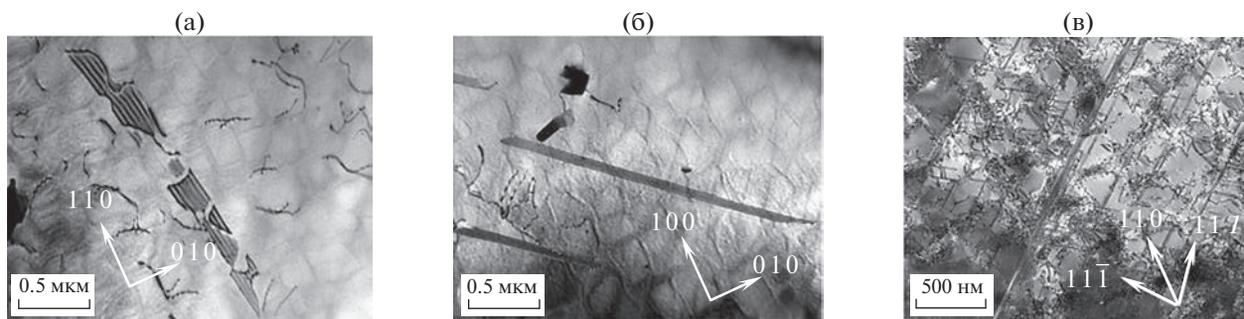


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава ВЖ178П после испытания на растяжение при 20°C: а – матричные дислокации; а, б – дефекты упаковки; в – микродвойники.

рис. 2а, являются первичными деформационными дефектами структуры, источниками которых являются малоугловые границы субзерен, сформированные из сеток исходных дислокаций.

Испускаемые малоугловыми границами дислокационные петли распространяются вдоль прослоек γ -матрицы, оставляя позади себя отрезки межфазных дислокаций на поверхностях раздела γ/γ' [16]. На следующем этапе деформации вследствие дислокационных реакций образуются пары дислокаций Шокли с векторами Бюргера $a/6\langle 112 \rangle$, которые как при двойниковании скользят по соседним плоскостям $\{111\}$ и относительно легко перерезают γ' -частицы [11].

В процессе скольжения эти дислокации нарушают регулярность ГЦК-структуры и оставляют позади себя дефекты упаковки, протяженные, как на рис. 2б или дискретные, как на рис. 2а. При значительной локальной пластической деформации степень дефектности структуры повышается вследствие образования протяженных микродвойников, видимых на рис. 2в. Подобные микродвойники наблюдали и идентифицировали в дисковом НЖС марки René-88DT после ползучести при температуре 650°C и напряжении 838 МПа в работе [5].

Деформационные дефекты структуры после испытаний на ползучесть. На рис. 3 приведены светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава после испытаний на ползучесть при температуре 750°C и напряжении 628 МПа, время до разрушения составило более 100 ч.

При малом увеличении в поле зрения попадает множество структурных объектов в виде полосок серого цвета (рис. 3а), которые были идентифицированы в ПЭМ как дефекты упаковки, подобные наблюдаемым после деформации при комнатной температуре (рис. 2а, 2б). Однако при более высоком увеличении обнаруживаются темные структурные объекты (фазовые образования) (рис. 3б), наклоненные под углом 45° к $\{001\}$ граням кубоидных γ' -частиц, т.е. ориентированные в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$.

Исходя из темного цвета наблюдаемых на рис. 3 объектов, можно предположить, что их плотность выше плотности γ/γ' -микроструктуры вследствие более высокой концентрации тяжелых тугоплавких элементов. Из чего можно сделать вывод, что это новые фазовые образования.

Результаты РСМА измерений деформированной структуры сплава в режиме линейного сканирования представлены на рис. 4.

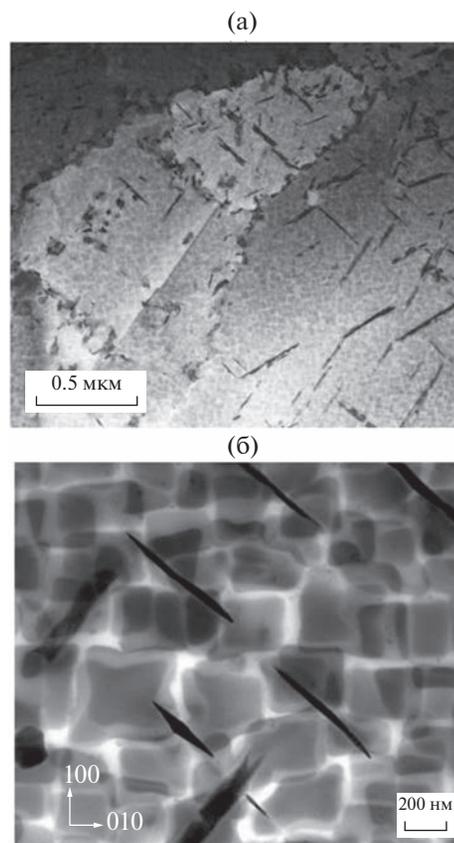


Рис. 3. Микроструктуры сплава ВЖ178П после ползучести при 750°C. Светлопольные ПЭМ-изображения: а – дефекты упаковки (полоски серого цвета); б – фазовые образования (пластинчатые темные частицы).

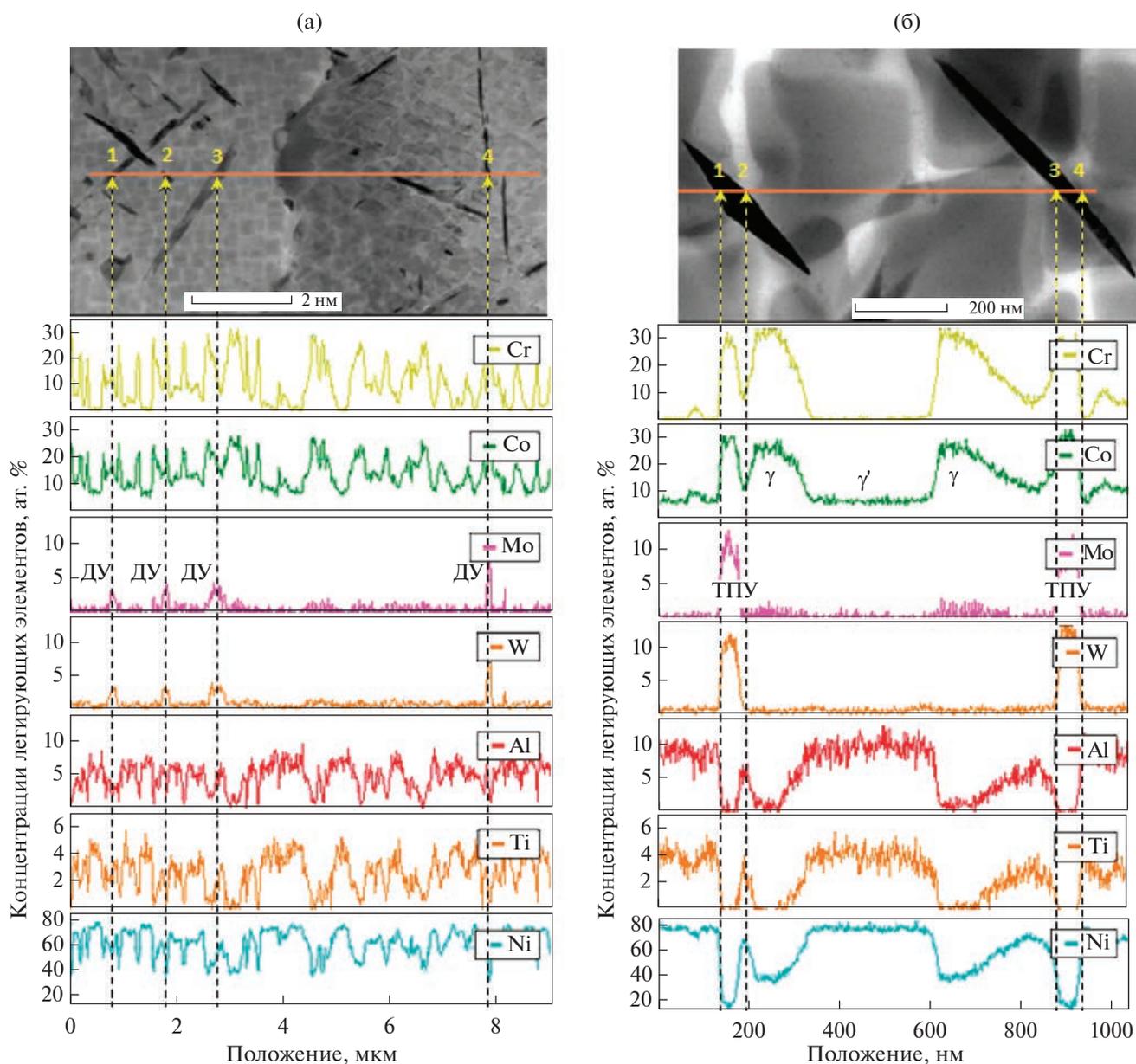


Рис. 4. Профили распределения концентраций легирующих элементов в структуре сплава после ползучести: а – линия сканирования пересекает дефекты упаковки; б – линия сканирования пересекает новые фазовые образования.

В верхней части рис. 4 приведены ПЭМ-изображения исследуемой структуры. Как отмечено на рис. 4а вертикальными стрелками, линия сканирования пересекает дефекты упаковки в 4-х местах. При пересечении γ/γ' -микроструктуры наблюдается сильная осцилляция концентраций большинства легирующих элементов, которые преимущественно концентрируются либо в γ -фазе, либо в γ' -фазе.

Так, например, экстремумы легирующих элементов Cr и Co соответствуют концентрационным максимумам в γ -фазе, равным соответственно 25–30 и 20–25 ат. %, и минимумам в γ' -фазе,

соответственно равным ≈ 1 и 7–8 ат. %. Концентрации γ' -образующих элементов Al, Ti и базового элемента Ni изменяются в противофазе к концентрациям Cr и Co, т.е. они обнаруживают минимумы в γ -фазе и максимумы в γ' -фазе. Концентрации Mo и W, в небольшом количестве содержащиеся в сплаве, равные соответственно 1.8 и 1.7 ат. %, изменяются незначительно при переходе из γ - в γ' -фазу. Однако они значительно повышаются до ≈ 4 ат. % в ДУ “1–3” и до 8–9 ат. % в ДУ “4” при пересечении линией сканирования дефектов упаковки (ДУ), положение которых на рис. 4а показано вертикальными штриховыми

линиями. Концентрации других элементов в ДУ находятся на уровне таковых в γ -фазе, т.е. повышенные для Cr и Co соответственно 25–30 и 20–25 ат. % и пониженные для Al, Ti, и Ni. Линия сканирования на рис. 4б последовательно пересекает: γ' -фазу, новую темную фазу, γ -фазу, γ' -фазу, γ -фазу и опять новую темную фазу.

Видно, что концентрации легирующих элементов в γ - и γ' -фазах аналогичны таковым на рис. 4а. Новая темная фаза, как и ДУ, обогащена Cr, Co, Mo и W, но их концентрации здесь значительно выше и составляют 32–34 ат. % для Cr и Co и ≈ 12.5 ат. % для Mo и W. Судя по содержанию указанных элементов в этой новой фазе, ее химический состав близок к стехиометрическому составу интерметаллидной ТПУ фазы $(Co, Cr)_3(Mo, W)$.

Основываясь на полученных результатах и принимая во внимания литературные данные [3–15], предлагается следующий сценарий образования фазы $(Co, Cr)_3(Mo, W)$ в процессе ползучести сплава ВЖ178П.

Последовательность этапов образования этой фазы схематически представлена на рис. 5. На первом этапе две дислокации типа $a/2\langle 011 \rangle$ встречаются на межфазной границе между частицами γ/γ' фаз (рис. 5а). Далее одна из дислокаций $a/2\langle 011 \rangle$ расщепляется на две частичные дислокации Шокли по реакции: $a/2\langle 011 \rangle \rightarrow a/6\langle 112 \rangle + \text{СДУ} + a/6\langle 21 \rangle$. Первая из дислокаций Шокли внедряется в γ' -частицу, образуя сзади плоский сложный дефект упаковки СДУ = ДУ + антифазная граница АРВ. Затем подобным образом расщепляется другая дислокация $a/2\langle 011 \rangle$, и вторая образовавшаяся дислокация Шокли $a/6\langle 112 \rangle$ скользит за первой по соседней плоскости $\{111\}$. При этом высокоэнергетический СДУ превращается в низкоэнергетический плоский ДУ. В процессе ползучести на СДУ и ДУ сегрегируют атомы легирующих элементов Co, Mo и W (рис. 5б). Когда ДУ пересекает богатую Cr γ -прослойку, то атомы хрома сегрегируют на ДУ, и на этих дефектах образуется атмосфера Сузуки из атомов Co, Cr, Mo, W (рис. 5в). В конечном итоге локальная концентрация атомов этих легирующих элементов достигает стехиометрического состава ТПУ-фазы $(Co, Cr)_3(Mo, W)$ и происходит выделение последней в объеме частиц γ' -фазы (рис. 5г).

Образование атмосфер Сузуки на сложных дефектах упаковки, разделяющих мобильные дислокации Шокли, очевидно уменьшает подвижность “Шокли + СДУ + Шокли”-конфигурации и таким образом замедляет скорость ползучести. Однако последующий рост ТПУ-фазы $(Co, Cr)_3(Mo, W)$ обедняет основные фазы сплава γ и γ' такими легирующими элементами как Cr, Co, Mo и W, и это понижает сопротивление ползучести сплава.

Локальная пластическая деформация на внутризеренных карбоборидных частицах. Хорошо из-

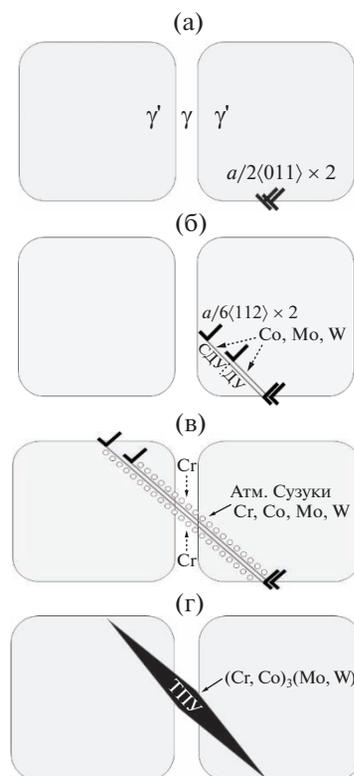


Рис. 5. Этапы образования ТПУ-фазы $(Co, Cr)_3(Mo, W)$ в процессе ползучести: а – дислокации на межфазной границе; б – расщепление дислокаций и образование СДУ и ДУ; в – образование атмосфер Сузуки; г – формирование частицы ТПУ-фазы.

вестно, что разрушение поликристаллических НЖС в процессе ползучести в большинстве случаев происходит по границам зерен, преимущественно перпендикулярных оси приложенной нагрузки. Разрушению предшествует пластическая деформация и соответственно образование дефектов структуры.

Структура сплава после растяжения при 20°C приведена на рис. 6. Видно, что в процессе растяжения деформационные дефекты структуры зарождаются на карбоборидах. Несмотря на то, что карбобориды располагаются вдоль рифленых границ зерен с низкой когезивной прочностью, первоисточником зарождения пластической деформации являются не они, а крупные карбобориды в объеме зерен как наиболее эффективные концентраторы напряжений. В процессе ползучести, расположенные в объеме зерен карбобориды точно так же являются местами зарождения микродвойников.

В верхней части рис. 7 приведено изображение внутризеренной карбоборидной частицы кубической формы после ползучести сплава при 750°C. Видно, что на этом карбобориде точно так же, как и при 20°C зарождаются микродвойники. Вокруг

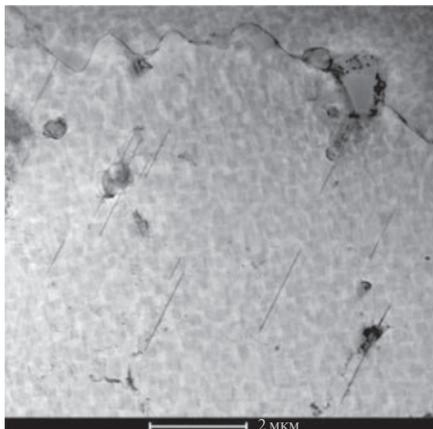


Рис. 6. Зарождение дефектов упаковки (микродвойников) на карборидах в объеме зерен при растяжении сплава при температуре 20°C.

карборида видны клубки дислокаций, свидетельствующие о локальной деформации из-за концентрации напряжений.

Из приведенных ниже на рис. 7 РСМА-профилей распределения концентраций легирующих элементов следует, что в металлическую часть карборидной частицы в приблизительно равных долях входят Ti и Nb (каждого по ≈ 30 ат. %) и в значительно меньшей доле Ta (≈ 1 ат. %). В анализируемой частице преобладает бор (≈ 40 ат. %), тогда как концентрация углерода значительно ниже, ≈ 10 ат. %. Таким образом, стехиометрию данного карборида можно приблизительно записать как $(Ti, Nb)(B, C)$.

Принципиальное отличие от деформации при 20°C состоит в том, что в процессе ползучести при повышенной температуре на микродвойниках сегрегируют атомы легирующих элементов Co, Cr, Mo и W. Из анализа профилей концентраций легирующих элементов, представленных на рис. 7, следует, что двойники, видимые как темные полоски, исходящие от карборида, имеют химический состав, близкий к составу ТПУ-фазы (рис. 4б).

Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что источниками зарождения пластической деформации при кратковременных и длительных испытаниях исследуемого сплава оказываются карбориды $(Ti, Nb)(B, C)$, расположенные в объеме зерен. Именно они являются наиболее сильными концентраторами напряжений, способными инициировать образование деформационных структурных дефектов. В связи с этим необходимо постоянно контролировать концентрации углерода и бора в гранулированных сплавах на всех стадиях технологического передела при изготовлении из них заготовок дисков.

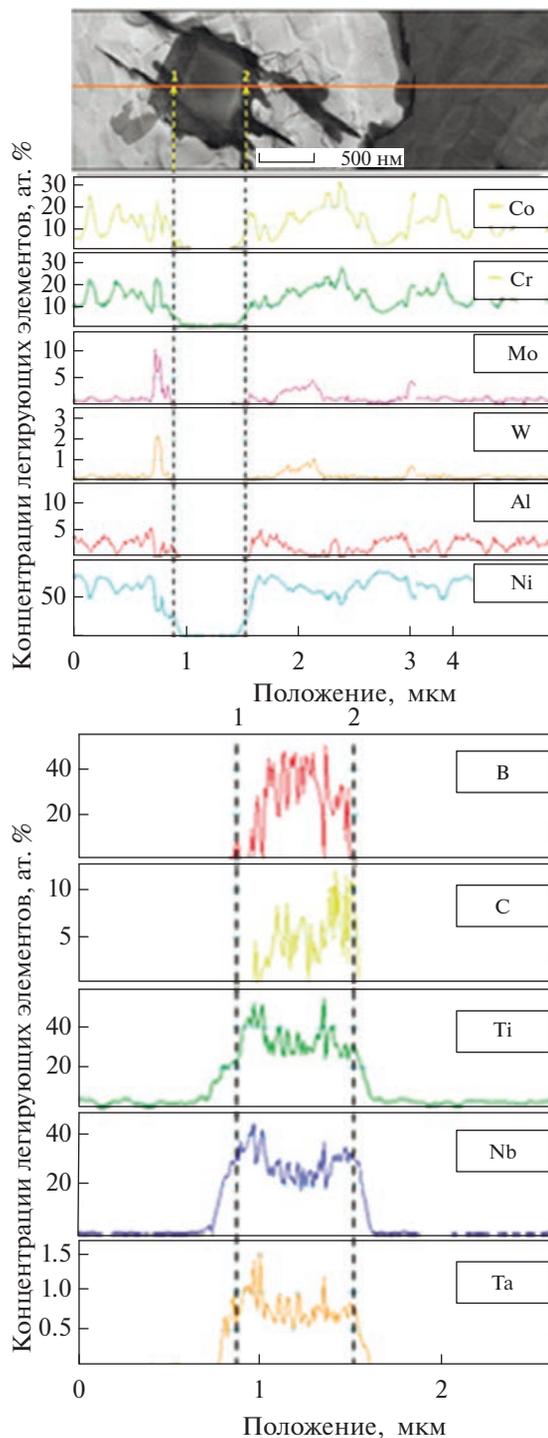


Рис. 7. Профили распределения концентраций легирующих элементов в карбориде $(Ti, Nb)(B, C)$ и его окрестности после ползучести.

ВЫВОДЫ

При испытаниях на растяжение при 20°C и длительную ползучесть при 750°C образцов гранулированного жаропрочного сплава ВЖ178П установлено, что источниками зарождения пла-

стической деформации являются внутризеренные карбобориды (Ti, Nb, Ta)(B, C).

Пластическая деформация при 20°C осуществляется путем микродвойникования и перерезания дислокациями частиц γ' -фазы с одновременным образованием дефектов упаковки.

Механизм ползучести сплава при 750°C включает взаимно связанные дислокационные процессы деформации, адсорбцию атомов легирующих элементов на дефектах структуры и локальные фазовые превращения, а именно:

– перерезание дислокациями частиц γ' -фазы с образованием дефектов упаковки и микродвойникование;

– микросегрегацию на дефектах упаковки атомов легирующих элементов Cr, Co, Mo, W и образование атмосфер Сузуки;

– зарождение, рост и выделения на дефектах упаковки частиц ТПУ фазы (CoCr)₃(Mo, W).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorontsov V.A., Kovarik L., Mills M.J., Rae C.M.F. High-resolution electron microscopy of dislocation ribbons in a CMSX-4 superalloy single crystal // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 4866–4878.
2. Smith T.M., Esser B.D., Antolin N., Viswanathan G.B., Hanlon T., Wessman A., Windl M.D., McComb D.W., Mills M.J. Segregation and η phase formation along stacking faults during creep at intermediate temperatures in Ni-base superalloys // *Acta Mater.* 2015. V. 100. P. 19–31.
3. Viswanathan G.B., Sarosi P.M., Henry M.F., Whitis D.D., Milligan W.W., Mills M.J. Investigation of creep deformation mechanisms at intermediate temperatures in René 88 DT // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3041–3057.
4. Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г. Исследование гранулированного никелевого сплава методом атомно-зондовой томографии // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 1. С. 1–12.
5. Бер Л.Б., Рогожкин С.В., Хомич А.А., Залужный А.Г. Распределение атомов легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз в жаропрочном никелевом сплаве // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 2. С. 177–191.
6. Unocic R.R., Vismanathan G.B., Sarosi P.M., Karthikeyan S., Mills J.L. Mechanisms of creep deformation in polycrystalline Ni-base disk superalloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 483–484. P. 25–32.
7. Liliensten L., Antonov S., Gault B., Tin S., Kontis P. Enhanced creep performance in a polycrystalline superalloy driven by atomic-scale phase transformation along planar faults // *Acta Mater.* 2021. V. 202. P. 232–242.
8. Egan A.J., Xue F., Rao Y., Sparks G., Marquis E., Ghazisaeidi M., Tin S., Mills M.J. Local phase transformation strengthening at microtwin boundaries in nickel based superalloy // *Acta Mater.* 2022. V. 238. 118206. <https://doi.org/j.actamat.2022.118206>
9. Kovarik L., Unocic R.R., Li Ju., Sarosi P., Shen C., Wang Y., Mills M.J. Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys // *Progress in Mater. Sci.* 2009. V. 54. P. 839–873.
10. Smith T.M., Gabb T.P., Wertz K.N., Evans L.J., Egan A.J., Mills M.J. Enhancing the creep strength of next-generation disk superalloys via local phase transformation strengthening // *Superalloys 2020. Pennsylvania: Minerals, Metals, Materials Series.* P. 726–736.
11. Smith T.M., Zarkevich N.F., Egan A.J., Stuckner J., Gabb T.P., Lawson J.W., Mills M.J. Utilizing local phase transformation strengthening for nickel-base superalloys // *Comm Mater.* 2021. V. 2. Art. 106. P. 1–9.
12. Liliensten L., Kurnsteiner P., Mianroodi J.R., Cervellon A., Moverare J., Segersall M., Antonov S., Kontis P. Segregation of solutes at dislocation: a new alloy design parameter for advanced superalloys // *Superalloys. 2020. Pennsylvania: Minerals, Metals, Materials Series.* P. 41–51.
13. Feng L., Egan A.J., Mills M.J., Wang Y. Dynamic localized phase transformation at stacking faults during creep deformation and new criterion for superalloys design // *MRS Communications.* 2022. V. 12. P. 991–1001.
14. Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Бер Л.Б., Заводов А.В. Определение химического состава частиц основных фаз в изделиях из гранулируемого никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП // *Труды ВИАМ.* 2016. № 9(45). С. 61–71. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-9-8-8>
15. Link T., Epishin A., Fedelich B. Inhomogeneity of misfit stresses in nickel-base superalloys: effect on propagation of matrix dislocation loops // *Philos. Mag.* 2009. V. 89. P. 1141–1159.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.15-194.56:539.25

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ, ТЕКСТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ХОЛОДНОЙ РАДИАЛЬНОЙ КОВКЕ, ПРИ ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННЫХ ОТЖИГАХ

© 2023 г. Р. С. Черниченко^а, *, Д. О. Панов^а, **, С. В. Наумов^а, Е. А. Кудрявцев^а,
В. В. Миронцов^а, Г. А. Салищев^а, А. С. Перцев^б

^а Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

^б Пермский научно-исследовательский технологический институт, ул. Героев Хасана, 41, Пермь, 614600 Россия

*e-mail: chernichenko@bsu.edu.ru

**e-mail: dimmak-panov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Исследовано влияние температуры отжига на структуру и текстуру, а также механические свойства аустенитной нержавеющей стали 08X16N13M2T, исходно подвергнутой холодной радиальной ковке со степенью 95%. Исследования показали формирование градиента структуры и текстуры $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ аустенита в процессе предварительной пластической деформации. Отжиг при низких температурах (500–600°C) приводит к полигонизации структуры. Интенсивность текстурных компонент $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ при этом остается без изменений. После отжига при 700°C наблюдается начало рекристаллизации только в подповерхностных слоях прутка. В результате отжига при 800–900°C протекают процессы статической рекристаллизации по всему сечению прутка, что вызывает размытие текстурного градиента. Отжиг при температурах 400–600°C сопровождается повышением характеристик прочности и твердости, однако при этом наблюдается рост пластичности с увеличением температуры отжига. Отжиг при 700°C приводит к разупрочнению материала практически до уровня исходного холоднодеформированного состояния и существенному повышению пластичности.

Ключевые слова: аустенитная сталь, структура, текстура, радиальная ковка, прочность, пластичность

DOI: 10.31857/S0015323023600120, EDN: OKVEGP

ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные нержавеющие стали благодаря хорошей стойкости к окислению, высокой пластичности и ударной вязкости при комнатной и пониженных температурах, нашли применение в морской, аэрокосмической, автомобильной, нефтехимической и атомной промышленности, а также в медицине [1–6]. В то же время одним из наиболее существенных недостатков таких сталей является низкий предел текучести.

На данный момент проведено множество исследований, направленных на повышение предела текучести аустенитных сталей [7–14]. Например, в работе [13] показано, что деформация прокаткой ($\epsilon = 75\%$) аустенитной нержавеющей стали 17Cr–14Ni–3Mo при комнатной температуре приводит к существенному повышению предела текучести из-за фрагментации структуры аустенита, но при этом происходит снижение пластичности. С

другой стороны, повышение прочности без снижения пластичности возможно за счет создания гетерогенных структур, состоящих из разноразмерных структурных элементов [7, 8]. Так, в результате динамическойковки и последующего отжига в интервале температур 730–800°C наблюдали формирование гетерогенной структуры, состоящей из нерекристаллизованных двойникованных областей и крупных бездефектных рекристаллизованных зерен, что обеспечило синергию прочности и пластичности нержавеющей аустенитной стали 316L [7]. Альтернативным способом достижения высоких прочностных и пластических характеристик является создание гомогенных нанокристаллических (НК) и ультрамелкозернистых (УМЗ) структур с низкой плотностью дислокаций. Так, в работе [8] сообщается, что аустенитная нержавеющая сталь 316 имеет хорошие механические свойства после кручения под высоким давлением с получением УМЗ-структу-

ры и последующего кратковременного отжига для снижения плотности дислокаций. Однако методами, используемыми в работах [7, 8] достаточно сложно получить заготовку для промышленного применения.

Следует отметить, что получение промышленных заготовок, обладающих высоким пределом текучести, возможно методом холодной радиальнойковки (ХРК) [9–12]. В процессе деформационной обработки аустенитных сталей методом ХРК [10, 11] наблюдали увеличение плотности дислокаций и двойников деформации с последующей фрагментацией структуры, что приводило к повышению предела текучести стали 08X16H13M2T более, чем в четыре раза (от 243 до 1076 МПа) и существенному снижению относительного удлинения (от 62 до 9%). Таким образом, ХРК является перспективным промышленным методом увеличения предела текучести, однако требуются дополнительные исследования для определения условий получения хорошей пластичности без потери прочности после такой обработки. В то же время известно [7, 9], что оптимальное сочетание прочности и пластичности может быть достигнуто в результате холодной пластической деформации с последующим отжигом. Таким образом, данная работа посвящена исследованию эволюции структуры, текстуры и механических свойств аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой ХРК, при последовательных отжигах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

В качестве исследуемого материала использовали сталь 08X16H13M2T следующего химического состава: 0.08% С, 16.4% Cr, 12.3% Ni, 2.18% Mo, 1.28% Mn, 0.42% Si, 0.2% Ti, остальное Fe. Предварительно слиток стали был подвергнут горячей радиальнойковке до $\varnothing 46$ мм с последующей закалкой от 1050°C на воздухе. После этого полученный прутки деформировали методом ХРК в пять проходов: 20% (с 46 до 35 мм), 40% (с 35 до 30 мм), 60% (с 30 до 25 мм), 80% (с 25 до 17 мм) и 95% (с 17 до 12.6 мм) от начальной площади поперечного сечения прутка. В качестве исходного для последующих отжигов принято состояние после деформации со степенью 95%. Затем полученный прутки подвергали отжигам при температурах 400, 500, 550, 600, 700, 800 и 900°C в течение двух часов с охлаждением на воздухе.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на тонких фольгах с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для приготовления фольг использовали стандартные методики [10]. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на поверхности тонких фольг с использованием скани-

рующего электронного микроскопа FEI Nova NanoSEM 450, оснащенного камерой EDAX Hikari EBSD. Шаг сканирования составлял 200 нм для построения карт разориентировок кристаллов. Твёрдость по Виккерсу определяли на измерительном микротвердомере Wolpert 402MVD оснащённом алмазной пирамидкой с углом при вершине 136°. Прикладываемая нагрузка составляла 200 г, время выдержки – 15 с. Измерения проводили в поперечном сечении по двум взаимно перпендикулярным диаметрам с последующим усреднением результатов. Испытания на одноосное растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью деформации $1.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на универсальной испытательной машине Instron 5882. Плоские образцы для испытаний вырезали из центральной части прутка вдоль оси. При этом в поперечном сечении этих образцов присутствовали все структурные зоны полученного материала. Размеры образцов рассчитывались согласно ГОСТ 1497–84.

Структура стали в исходно холоднодеформированном состоянии. После ХРК со степенью 95% сталь имеет преимущественно аустенитную структуру [10]. При этом по сечению прутка обнаружен структурный и текстурный градиенты. Электронно-микроскопические исследования поперечного сечения прутка показали, что структура центральной части фрагментирована единичными двойниками деформации различных систем и дислокационными ячейками (рис. 1а), а также пакетами двойников (рис. 1б). В свою очередь, подповерхностные слои имеют преимущественно ламельную структуру (рис. 1в). По результатам микродифракционного и темнопольного анализа (рис. 1д, 1е) показано, что вдоль ламелей формируется фрагментированная структура субмикроструктурного масштаба с малоугловыми разориентировками – менее 15°. Следует отметить, что в работах [15, 16] в процессе холодной пластической деформации с большими степенями наблюдали формирование субмикроструктур с низкой плотностью дефектов и средним диаметром 100–200 нм. Подобные единичные структурные элементы также были обнаружены ранее в подповерхностных слоях сильнодеформированных образцов исследуемого в настоящей работе материала [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Холодная радиальнаяковка приводит также к формированию острой аксиальной текстуры $\langle 001 \rangle // \text{оси прутка}$ (ОП) и $\langle 111 \rangle // \text{ОП}$ в центре прутка (рис. 2а, 2в), которая размывается в направлении края (рис. 2б, 2г). Объемная доля кристаллов с ориентировкой $\langle 001 \rangle // \text{ОП}$ снижается по направлению к краю от 37 до 6–16%. В свою очередь, объемная доля кристаллов с ориентировкой $\langle 111 \rangle // \text{ОП}$ в центре прутка и на половине радиуса

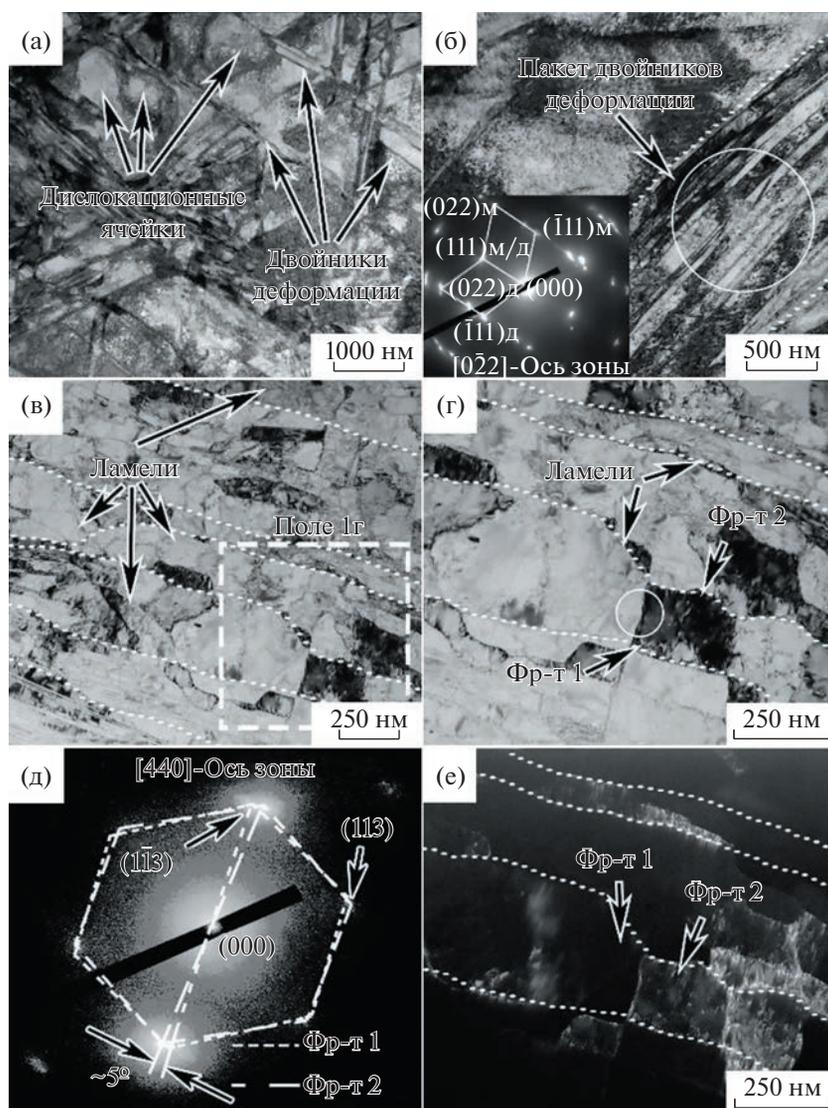


Рис. 1. Результаты исследования методами ПЭМ центра (а, б) и подповерхностного слоя (в–е) прутка: а–г – светлопольные изображения; д – микродифракция с области микроструктуры, ограниченной белой окружностью на 1г; е – темнопольное изображение в аустенитном рефлексе (113) фрагмента 2 (Фр-т 2). Дополнительно на 1б приведена микродифракция с участка микроструктуры, ограниченного белой окружностью на 1г.

находится на одном уровне 50–60%. Однако по направлению к краю также наблюдается снижение объемной доли таких кристаллов до 18%. Следует отметить, что развитие компоненты $\langle 111 \rangle // \text{ОП}$ при ХРК обусловлено двойникованием зерен аустенита [10, 17], тогда как зерна с ориентировкой $\langle 001 \rangle // \text{ОП}$ текстурированы за счет скольжения дислокаций. Более подробно формирование исходного состояния описано в работе [10].

Эволюция тонкой структуры при последеформационных отжигах. Результаты исследования тонкой структуры стали 08X16H13M2Г после отжигов показаны на рис. 3. Последеформационные отжиги при температурах 500–600°C привели к схожим структурным изменениям. Так, в цен-

тральной части (рис. 3а) и в подповерхностных слоях (рис. 3б) прутка происходит образование бездислокационных субзерен и фрагментация механических двойников/ламелей. Следует отметить, что в подповерхностном слое эти процессы развиваются более интенсивно с формированием преимущественно субзеренной структуры с размером субзерна порядка 100 нм (рис. 3б). Увеличение температуры отжига до 700°C сопровождается дальнейшим перераспределением дислокаций в центре прутка (рис. 3в) с формированием субзеренной структуры. В то же время в подповерхностном слое (рис. 3г) обнаружены новые крупные бездефектные зерна размером порядка 500 нм, которые, по-видимому, образовались в

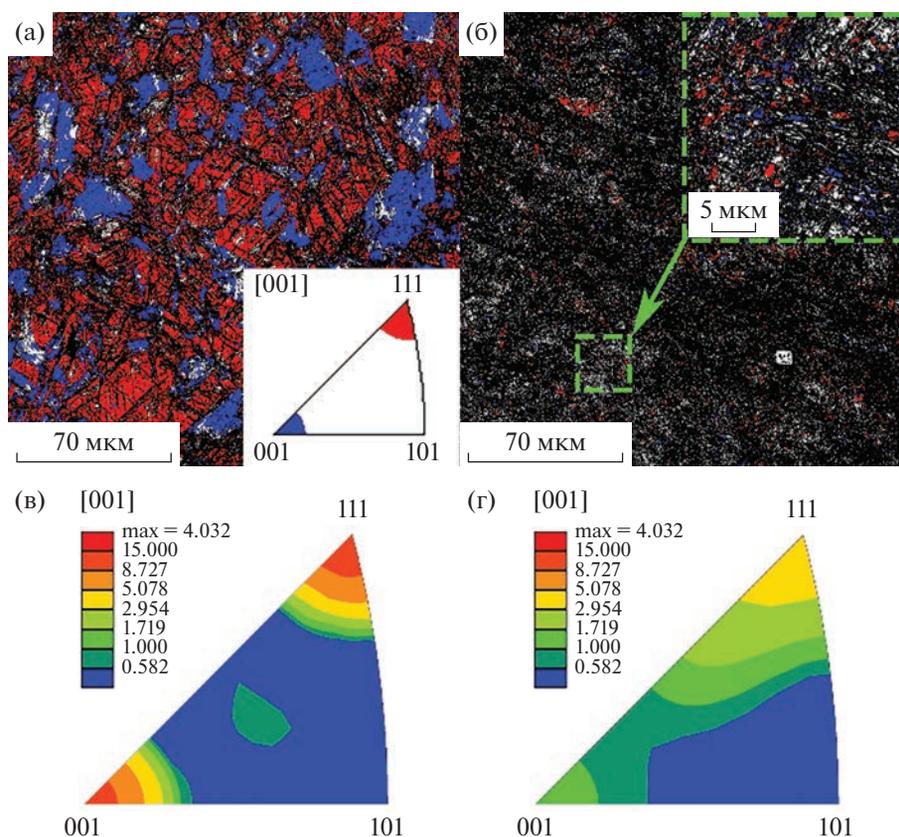


Рис. 2. Карты распределения ориентировок (а, б) и обратные полюсные фигуры (в, г) для исходно деформированного состояния в центре (а, в) и подповерхностном слое прутка (б, г).

результате развития статической рекристаллизации [14].

Дальнейшее повышение температуры отжига до 800°C вызывает полную рекристаллизацию холоднодеформированной структуры с образованием равноосных бездефектных зерен аустенита размером 4–6 мкм как в центральной части прутка, так и в подповерхностном слое (рис. 3д, 3е). В результате исчезает структурный градиент, сформированный в процессе предварительной ХРК.

Эволюция текстуры при последеформационных отжигах. Карты распределения ориентировок и обратные полюсные фигуры исследованной стали после отжигов представлены на рис. 4. После отжигов при 600–700°C в центре прутка наблюдается острая текстура $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$ и $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$. С повышением температуры отжига до 800–900°C снижается острота как компоненты $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$, так и компоненты $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$. В свою очередь, в подповерхностном слое прутка во всех случаях наблюдается размытая аксиальная текстура $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$ и $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$, на характеристики которой температура отжига оказывает слабое влияние.

Дополнительно построены зависимости доли зерен с ориентировками $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$ от температуры отжига (рис. 5). Стоит отметить, что

после отжигов при 600 и 700°C доля зерен с ориентировкой $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$ сохраняется на уровне 50–60% в центральной части и на половине радиуса прутка (рис. 5а). При этом в подповерхностном слое доля зерен данной ориентировкой не превышает 16–17%. В свою очередь, отжики при более высоких температурах (800–900°C) сопровождаются выравниванием доли зерен с ориентировкой $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$ по сечению прутка на уровне 17–25%. С другой стороны, для каждой температуры отжига максимальные значения объемной доли кристаллов с ориентировкой $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$ наблюдаются в центре прутка (рис. 5б). После отжигов при температурах 600–800°C по направлению от центра к краю прутка сохраняется исходный градиент текстурной компоненты $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$. Повышение температуры отжига до 900°C приводит к выравниванию доли кристаллов с ориентировкой $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$ по сечению прутка на уровне 11%.

Таким образом, после отжигов при температурах 600–700°C в центральной части прутка сохраняется исходная двойникованная структура, в результате чего объемная доля зерен с ориентировкой $\langle 111 \rangle // \langle 010 \rangle$ не меняется. Стоит отметить, что объемная доля зерен с ориентировкой $\langle 001 \rangle // \langle 010 \rangle$ в данном случае несколько снижается, по-видимо-

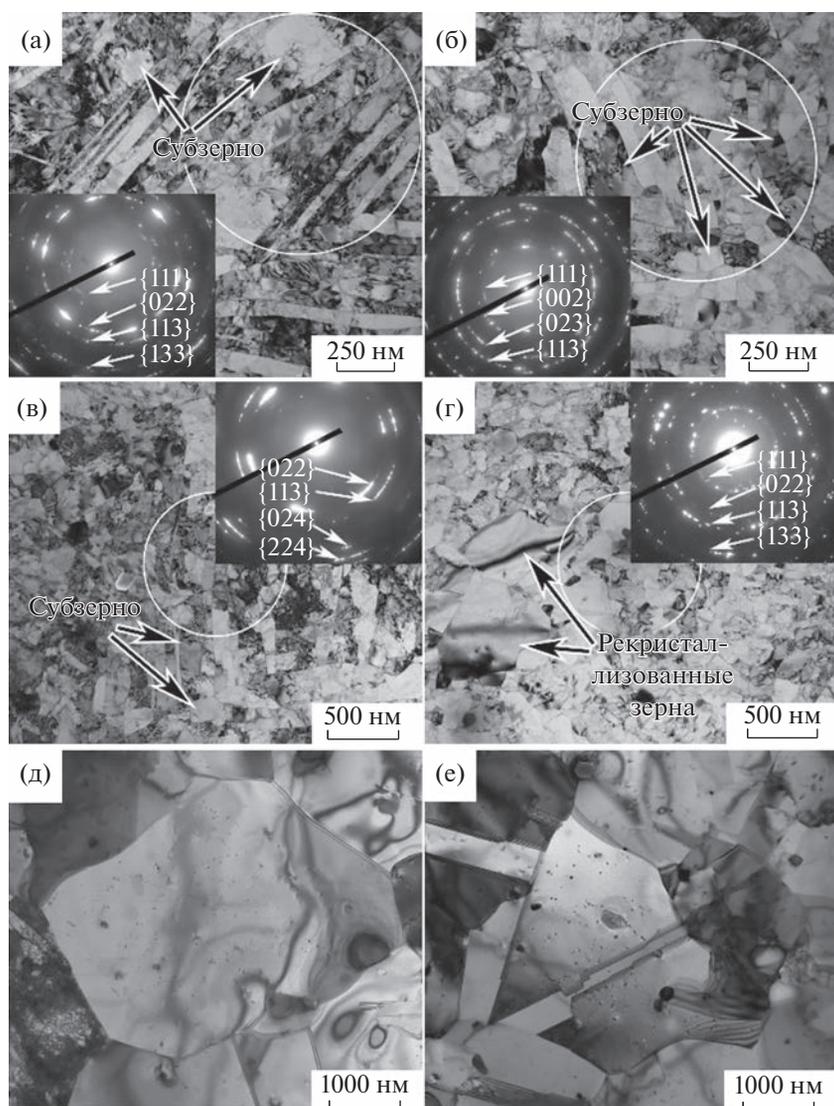


Рис. 3. Результаты исследования методами ПЭМ центра (а, в, д) и подповерхностного слоя (б, г, е) прутка, отожженного при различных температурах: 600°C (а, б), 700°C (в, г) и 800°C (д, е) Дополнительно на 1а–1в приведены микродифракции с участков микроструктуры, ограниченных белой окружностью.

му, из-за перераспределения дислокаций при полигонизации. При повышении температуры отжига до 800 и 900°C процессы статической рекристаллизации приводят к снижению объемной доли зерен с ориентировками $\langle 111 \rangle // (\text{ОП})$ и $\langle 001 \rangle // (\text{ОП})$ соответственно. Более низкая термическая стабильность зерен с ориентировкой $\langle 111 \rangle // (\text{ОП})$ обусловлена накоплением большого количества дефектов при ХРК из-за одновременного развития в них механического двойникования и дислокационного скольжения, по сравнению с $\langle 001 \rangle // (\text{ОП})$ зернами, где имело место преимущественно дислокационное скольжение.

Влияние отжигов на распределение твердости по сечению прутка. Измерение твердости показало, что в исходном состоянии твердость по сечению

прутка распределена неоднородно и колеблется в диапазоне от 350 до 400 *HV* (рис. 6). Максимальные значения твердости наблюдаются в подповерхностном слое прутка с последующим снижением до минимума на половине радиуса и достижением максимума в центральной области. Отжиги при температурах 400–600°C не приводят к значительному изменению уровня и характера распределения твердости по сечению. В свою очередь, после отжига при 700°C твердость исследуемой стали несколько снижается и становится более однородной по сечению (рис. 6). Значения твердости при этом колеблются в диапазоне от 315 до 355 *HV*. Отжиги при 800–900°C сопровождаются понижением и выравниванием твердости по сечению прутка на уровне 165–170 *HV*.

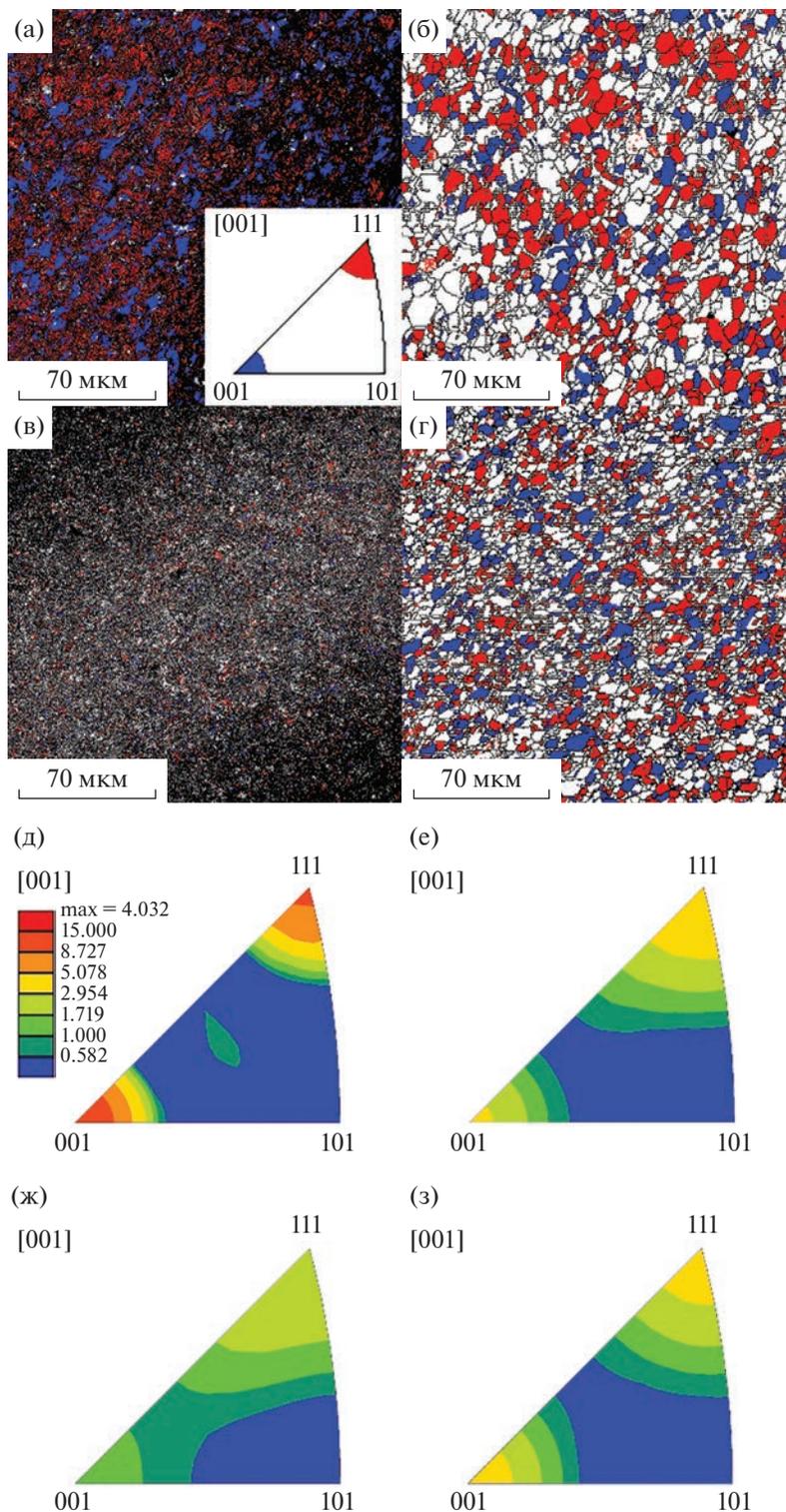


Рис. 4. Карты распределения ориентировок (а–г) и обратные полюсные фигуры (д–з) для центра (а, б, д, е) и подповерхностного слоя прутка (в, г, ж, з), отожженного при разных температурах: 600°C (а, в, д, ж), 900°C (б, г, е, з).

Следует отметить, что неравномерное распределение твердости по сечению прутка вероятно вызвано наличием остаточных напряжений, полученных при ХРК [18, 19]. При этом сжимающие

и растягивающие напряжения были сформированы в центре и в подповерхностных слоях соответственно. Тогда как на половине радиуса сжимающие напряжения полностью компенсируют растя-

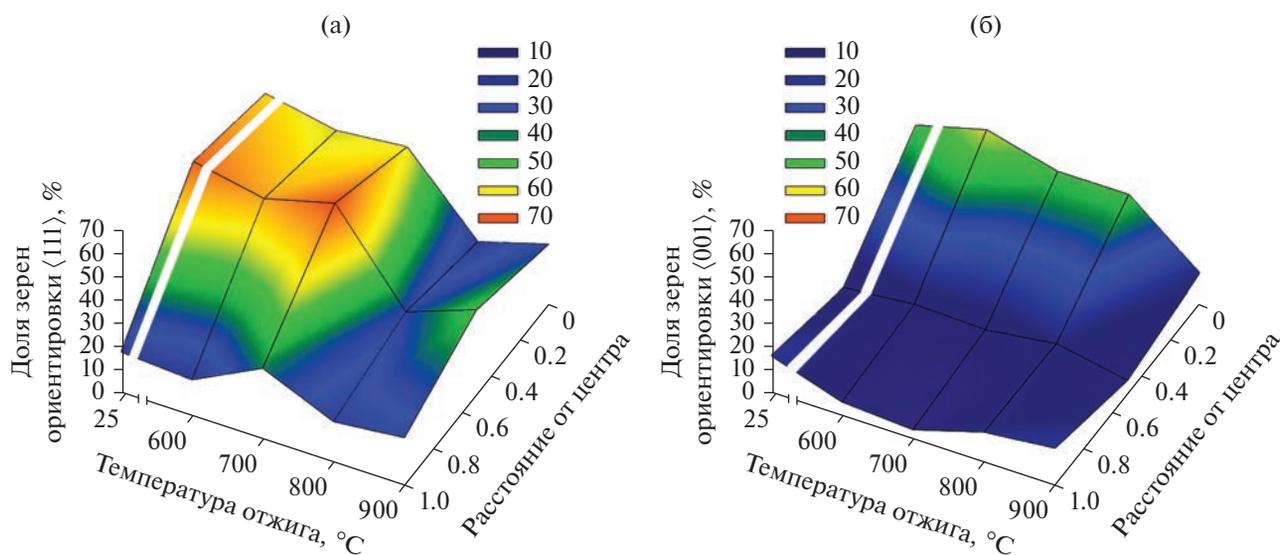


Рис. 5. Влияние температуры отжига на распределение объемной доли зерен с текстурными компонентами $\langle 111 \rangle//\langle OP \rangle$ (а) и $\langle 001 \rangle//\langle OP \rangle$ (б).

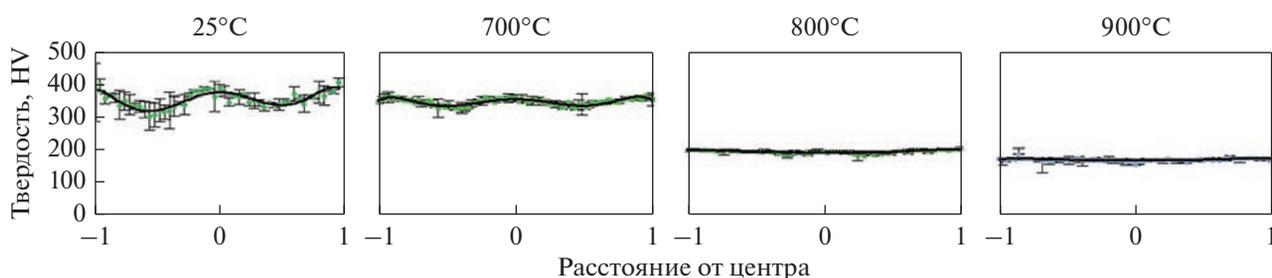


Рис. 6. Распределение твердости по сечению прутка непосредственно после ХПК со степенью 95% и после отжигов при различных температурах.

гивающие, из-за чего здесь наблюдается минимум твердости. При этом очевидно, что остаточные напряжения сохраняется до 700°C , а увеличение температуры отжига до 800°C сопровождается их снятием и выравниванием твердости по сечению.

Влияние отжигов на механические свойства. В исходном состоянии наблюдается типичная для холоднодеформированной аустенитной стали диаграмма растяжения (рис. 7а) с высокими показателями прочности ($\sigma_B = 1217$ МПа; $\sigma_{0.2} = 1077$ МПа) и низкой пластичностью ($\delta = 9.4\%$) (рис. 7б). При этом равномерная деформация составляет 1.7%, а локализованная деформация равна 7.7%. Отжиг при температуре 400°C не приводит к изменению характера диаграммы растяжения, но при этом наблюдается значительное увеличение предела текучести ($\sigma_{0.2}$) до 1381 МПа и предела прочности (σ_B) до 1402 МПа. В то же время относительное удлинение (δ) снижается до 7.4%, а равномерное удлинение δ_{p-e} — до 0.6%. В свою очередь, после отжигов при 500 – 600°C происходит стабилиза-

ция $\sigma_{0.2}$ и σ_B на уровне ~ 1310 – 1350 и 1360 – 1380 МПа соответственно (рис. 7б). При этом характеристики пластичности увеличиваются — рост δ до 10.5%, δ_p остается на уровне 0.6–0.7%. Однако отжиг при 700°C вызывает изменение характера диаграммы растяжения, где появляется протяженный участок деформационного упрочнения $\sim 8.5\%$. При этом происходит снижение прочностных характеристик практически до уровня исходного холоднодеформированного состояния ($\sigma_{0.2}$ до 1027 МПа и σ_B до 1145 МПа) и повышение пластичности (δ до 16.1%).

С одной стороны, увеличение и последующая стабилизация прочности после отжигов в интервале температур 400 – 600°C вероятно является результатом образования сегрегаций легирующих элементов на дислокациях. Как показано в работе [20], формирование зернограницных Mo–Cr–Si-сегрегаций в подобных сталях приводит к повышению критического порога напряжений, необходимого для испускания границей дислокаций,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

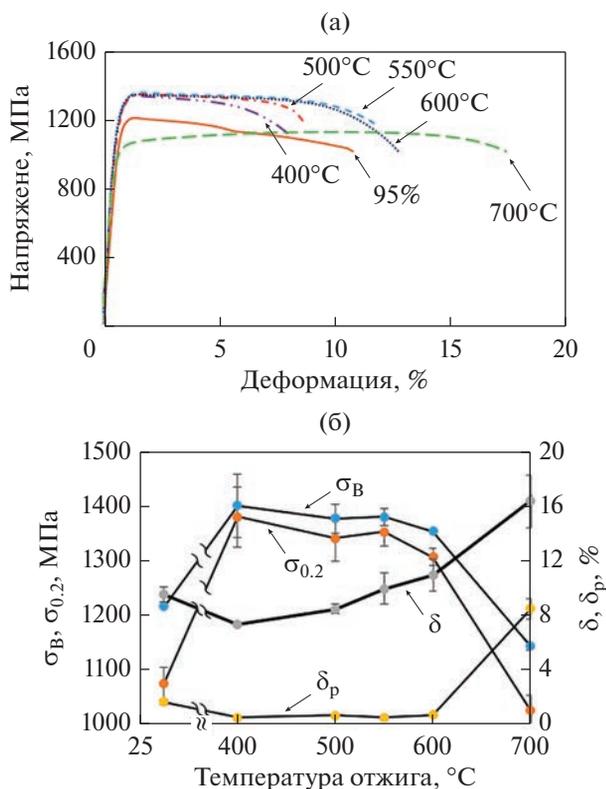


Рис. 7. Кривые напряжение–деформация (а) и графики механических свойств при растяжении (б) исследуемой стали.

в результате чего повышается предел текучести материала. Помимо этого, такие сегрегации закрепляют дислокации, что также приводит к увеличению пороговых напряжений, и, как результат, к повышению прочности. С другой стороны, увеличение пластичности стали при повышении температуры отжига от 400 до 600°C вызвано перераспределением дислокаций по объему материала и получением свободных от дислокаций микрообъемов, что позволяет пластически деформироваться материалу за счет движения дислокаций по очищенным микрообъемам. Стоит отметить, что градиентный характер структуры, когда поверхностные слои исходно наклепаны в большей степени по сравнению с сердцевиной, тоже вносит вклад в получение хорошего сочетания прочности и пластичности за счет перераспределения деформаций и напряжений между центром и более наклепанным краем прутка [10]. Повышение температуры отжига до 700°C вызывает снижение прочности в результате развития статической рекристаллизации в подповерхностных слоях [14], что также сопровождается увеличением пластичности из-за формирования бездефектных аустенитных зерен (рис. 3г).

Исследовано влияние температуры отжига на эволюцию структуры, текстуры и механические свойства исходно холоднодеформированной аустенитной нержавеющей стали 08X16N13M2T. По результатам исследования сформулированы следующие выводы:

1. В процессе отжига при 400–600°C происходит очищение субзерен от дислокаций и фрагментация механических двойников. В свою очередь в подповерхностном слое формируется субзеренная структура. Отжиг при 700°C сопровождается образованием и ростом зародышей рекристаллизации в подповерхностном слое, в то время как в центре прутка формируется субзеренная структура. В результате отжига при 800–900°C протекает полная рекристаллизация исходной деформированной структуры.

2. В процессе холодной радиальнойковки в прутке сформирован градиент двухкомпонентной аксиальной текстуры ($\langle 001 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$), при этом интенсивность текстуры снижается от центра к краю прутка. В результате отжига в интервале температур 600–700°C в центре прутка несколько снижается интенсивность текстуры $\langle 001 \rangle$, в то время как интенсивность текстуры $\langle 111 \rangle$ остается на прежнем уровне. Увеличение температуры отжига до 800 и 900°C приводит к размытию текстурного градиента $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ соответственно.

3. После ХРК со степенью 95% наблюдается неравномерное распределение твердости по сечению прутка. После отжигов при 400–600°C уровень и характер распределения твердости по сечению сохраняется. Повышение температуры отжига до 700°C приводит к снижению уровня твердости. В свою очередь, отжиг при температурах 800–900°C вызывает выравнивание и снижение общего уровня твердости по сечению прутка.

4. Отжиг при температурах 400–600°C приводит к повышению прочности исходно холоднодеформированной стали ($\sigma_{0.2}$ до ~1350 МПа и σ_B до ~1380 МПа). При этом с повышением температуры отжига наблюдается постепенное увеличение относительного удлинения (δ от 7.4 до 10.5%). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 700°C вызывает увеличение пластичности (δ до 16.1%) и снижение характеристик прочности практически до уровня исходного холоднодеформированного состояния ($\sigma_{0.2}$ до 1027 МПа и σ_B до 1145 МПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20–79–10094 <https://rscf.ru/project/20-79-10094/ФГАОУВО> Белгородский государственный национальный исследовательский университет). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ” БелГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chattopadhyay S., Anand G., Chowdhury S.G., Manna I.* Effect of reverse austenitic transformation on mechanical property and associated texture evolution in AISI 316 austenitic stainless steel processed by low temperature rolling and annealing // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2018. V. 734. P. 139–148.
2. *Lu J.S., Lu Q.S., Xue J.* Corrosion Resistance of Three 316 Stainless Steels // *Adv. Mater. Research*. 2014. V. 936. P. 1097–1101.
3. *Panov D., Pertsev A., Smirnov A., Khotinov V., Simonov Y.* Metastable Austenitic Steel Structure and Mechanical Properties Evolution in the Process of Cold Radial Forging // *Materials*. 2019. V. 12. № 13. P. 2058.3.
4. *Saboori A., Aversa A., Marchese G., Biamino S., Lombardi M., Fino P.* Microstructure and mechanical properties of AISI 316L Produced by directed energy deposition-based additive manufacturing: a review // *Appl. Sci*. 2020. V. 10(9). P. 3310.
5. *Wang Q., Zhang M., Yang C., Yang Y., Zhou E., Liu P., Jin D., Xu D., Wu L., Wang F.* Oral microbiota accelerates corrosion of 316L stainless steel for orthodontic applications // *J. Mater. Sci. Techn.* 2022. V. 128. P. 118–132.
6. *Gray G.T., Livescu V., Rigg P.A., Trujillo C.P., Cady C.M., Chen S.R., Carpenter J.S., Lienert T.J., Fensin S.J.* Structure/property (constitutive and spallation response) of additively manufactured 316L stainless steel // *Acta Mater*. 2017. V. 138. P. 140–149.
7. *Yan F.K., Liu G.Z., Tao N.R., Lu K.* Strength and ductility of 316L austenitic stainless steel strengthened by nano-scale twin bundles // *Acta Mater*. 2012. V. 60. P. 1059–1071.
8. *Liu M., Gong W., Zheng R., Li J., Zhang Z., Gao S., Ma C., Tsuji N.* Achieving excellent mechanical properties in type 316 stainless steel by tailoring grain size in homogeneously recovered or recrystallized nanostructures // *Acta Mater*. 2022. V. 226. P. 117629.
9. *Wu Y., Dong X., Yu Q.* An upper bound solution of axial metal flow in cold radial forging process of rods // *Intern. J. Mechan. Sci.* 2014. V. 85. P. 120–129.
10. *Panov D., Chernichenko R., Kudryavtsev E., Klimenko D., Naumov S., Pertsev A.* Effect of Cold Swaging on the Bulk Gradient Structure Formation and Mechanical Properties of a 316-Type Austenitic Stainless Steel // *Materials*. 2022. V. 15. № 7. P. 2464.
11. *Panov D.O., Chernichenko R.S., Naumov S.V., Pertsev A.S., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V., Salishchev G.A.* Excellent strength-toughness synergy in metastable austenitic stainless steel due to gradient structure formation. // *Mater. Letters*. 2021. V. 303. P. 130585.
12. *Panov D.O., Smirnov A.I. and Pertsev A.S.* Formation of Structure in Metastable Austenitic Steel during Cold Plastic Deformation by the Radial Forging Method // *Phys. Met. Metal*. 2019. V. 120. P. 184–190.
13. *Akkuzin S. A., Litovchenko I. Yu.* The Influence of Deformation and Short-Term Hightemperature Annealing on the Microstructure and Mechanical Properties of Austenitic Steel 17Cr–14Ni–3Mo (316 Type) // *Russian Phys. J.* 2019. V. 62. P. 1511–1517.
14. *Abramova M.M., Enikeev N.A., Sauvage X., Etienne A., Radiguet B., Ubyivovk E., Valiev R.Z.* Thermal Stability and Extra-strength of an Ultrafine Grained Stainless Steel Produced by High Pressure Torsion // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. V. 43(1–2). P. 83–88.
15. *Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.П., Кузнецов Р.И., Давыдова Л.С., Сазонова В.А.* Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях // *ФММ*. 1986. Т. 61. Вып. 6. С. 1170–1177.
16. *Глезер А.М. Томчук А.А. Черетаева А.О* Особенности структуры и механических свойств малоуглеродистой стали обработанной в камере Бриджмена деформацией кручения в различных направлениях // *Вестник ТГУ*. 2013. Т. 18. Вып. 4–2. С. 1946–1947.
17. *Karaman I., Sehitoglu H., Chumlyakov Y.I., Maier H.J.* The Deformation of Low-Stacking Fault-Energy Austenitic Steels // *JOM*. 2002. V. 54. P. 31–37.
18. *Singh G., Kalita B., Vishnu Narayanan K.I., Arora U.K., Mahapatra M.M., Jayaganthan R.* Finite element analysis and experimental evaluation of residual stress of Zr-4 alloys processed through swaging // *Metals*. 2020. V. 10. P. 1281.
19. *Panov D., Kudryavtsev E., Naumov S., Klimenko D., Chernichenko R., Mironov V., Stepanov N., Zherebtsov S., Salishchev G., Pertsev A.* Gradient Microstructure and Texture Formation in a Metastable Austenitic Stainless Steel during Cold Rotary Swaging // *Materials*. 2023. V. 16. № 4. P. 1706.
20. *Abramova M.M., Enikeev N.A., Valiev R.Z., Etienne A., Radiguet B., Ivanisenko Y., Sauvage X.* Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel // *Mater. Letters*. 2014. V. 136. P. 349–352.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.389.3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИСТОВ СПЛАВОВ Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er), ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

© 2023 г. М. В. Главатских^а, *, Р. Ю. Барков^а, М. Г. Хомутов^а, А. В. Поздняков^а

^аНИТУ “МИСИС”, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

Исследована структура и свойства прокатанных сплавов Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er), легированных марганцем и модифицированных титаном. По результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожженном при 120–150°C в течение одного часа состоянии сплавы AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiEr имеют высокий предел текучести 417–456 МПа при небольшом относительном удлинении 2–5.2%. Наличие дополнительных дисперсоидообразующих элементов иттрия и эрбия повышает плотность выделения частиц в процессе гомогенизационного отжига, повышая температуру начала рекристаллизации и твердость прокатанных сплавов. После одночасового отжига при 350°C структура сплава AlZnMgCuMnTi полностью рекристаллизована, в то время как в сплавах с иттрием и эрбием рекристаллизация только начинается. После закалки с 465°C и старения при 120°C исследуемые сплавы имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше чем свойства плакированных листов высокопрочного термоупрочняемого сплава Al–Zn–Mg–Cu (B95A) и прутков сплавов AlZn_{4.5}Mg_{1.5}Mn и AlZnMg_{1.5}Mn и находятся на уровне свойств прутков сплава Al–Zn–Mg–Cu (B95).

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, эрбий, иттрий, микроструктура, фазовый состав, старение, растяжение

DOI: 10.31857/S0015323022601283, EDN: WRBZSU

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu (Zn/Mg > 1), имея высокую прочность при комнатной температуре, уступают в литейных характеристиках, коррозионной стойкости и жаропрочности другим алюминиевым сплавам [1–4]. Уменьшение содержания цинка, выравнивание соотношения Zn/Mg при суммарном их количестве около 6% и удаление меди из состава сплава понижает прочность деформируемых полуфабрикатов (σ_b менее 400 МПа), улучшает свариваемость сплавов, повышает их коррозионную стойкость и термическую стабильность [1, 2, 4–8]. Одним из путей повышения технологичности при литье и сварке плавлением и жаропрочности является легирование эвтектикообразующими [5, 9–11] и редкоземельными металлами. В частности, цирконий — один из первых дисперсоидообразующих элементов, приводящий к повышению прочности, а в дополнение, являясь эффективным модификатором зерна, повышает литейные свойства сплавов [12–18]. В результате в сплавах после термомеханической обработки формируется структура, со-

стоящая из легированной матрицы, упрочненной дисперсоидами и продуктами старения, и компактных эвтектических жаропрочных частиц [19–24]. Такая же структура формируется в квазибинарных сплавах Al–Cu–Y и Al–Cu–Er при дополнительном легировании [25–34].

В работе [35] показано, что при легировании иттрием или эрбием сплавов Al–Zn–Mg–Cu–Zr с повышенным содержанием меди и соотношением Zn/Mg близким к одному, улучшаются литейные свойства и стойкость к разупрочнению при перестаривании. Сплавы имеют высокий предел текучести на сжатие при температурах 150–250°C. Дополнительное легирование марганцем приводит к связыванию части меди в нерастворимые фазы кристаллизационного происхождения и небольшому снижению упрочняющего эффекта от старения, а модифицирование титаном частично компенсирует данный эффект [36].

Цель настоящей работы — исследование эволюции свойств в процессе отжига листов сплавов Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er) легированных марганцем и модифицированных титаном.

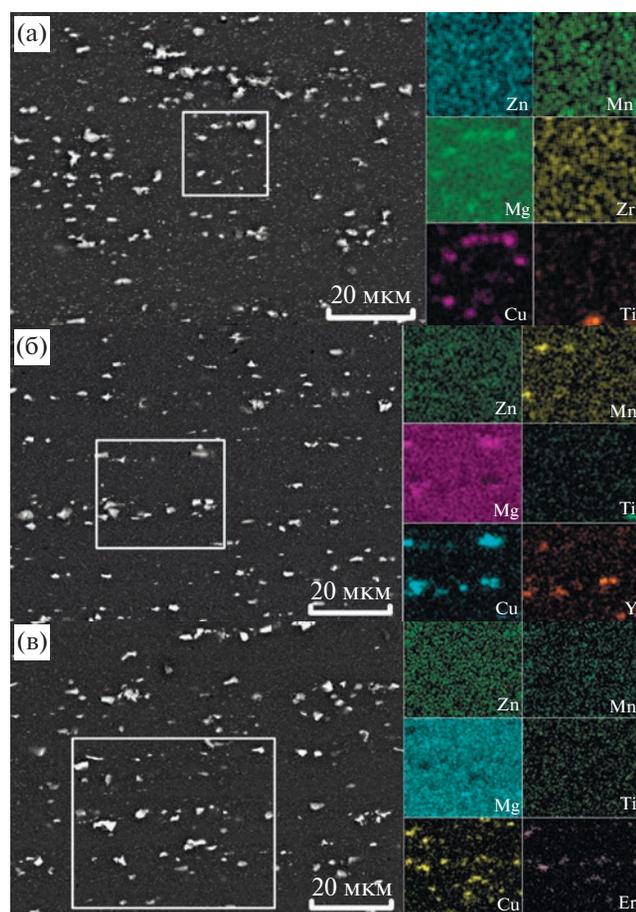


Рис. 1. Микроструктура прокатанных сплавов AlZnMgCuMnTi (а), AlZnMgCuMnTiY (б) и AlZnMgCuMnTiEr (в) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (СЭМ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Слитки сплавов размером $20 \times 40 \times 120$ мм получены литьем в медную водоохлаждаемую изложницу. Сплавы содержат в мас. %: 4.5–4.7Zn; 3.4–3.5Mg; 2.5Cu; 0.7–0.8Mn, 0.2Zr, 0.1Ti (сплав AlZnMgCuMnTi) и 0.4Y (сплав AlZnMgCuMnTiY) или 1Er (сплав AlZnMgCuMnTiEr). Прокатку гомогенизированных при 465°C в течение 3 ч слитков проводили при температуре 440°C с 20 до 2 мм и при комнатной температуре с 2 до 1 мм. Термическую обработку проводили в печах Nabertherm и Snol с вентилятором и точно поддерживая температуру 1°C . Листы сплавов отжигали при 120, 150, 180, 210 и 250°C в течение разного времени и при 150 – 450°C в течение 1 ч. Также проводили отжиг листов при 465°C в течение 15 мин, закалку и старение при 120 и 150°C . Подготовку шлифов для микроструктурных исследований осуществляли на шлифовально-полировальной установке Struers Labopol-5. Микро-

структурные исследования и идентификацию фаз выполняли на световом микроскопе (СМ) Neophot и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энерго-дисперсионного детектора X-Max 80. Зернистую структуру исследовали на СМ и СЭМ с детектором анализа дифракции отраженных электронов (electron backscatter diffraction – EBSD) HKL NordlysMax от компании Oxford Instruments. Твердость измеряли стандартным методом Виккерса на твердомере Wilson/Wolpert 930N при нагрузке в 5 кг. Испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре проводили на установке Zwick/Roell Z250 при скорости деформации $3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микроструктура исследуемых сплавов после прокатки. Марганец приводит к образованию фаз $(\text{Al,Zn})_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ и $(\text{Al,Zn})_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$, титан-первичных кристаллов фаз $\text{Al}_3(\text{Ti,Y})$ и $\text{Al}_3(\text{Ti,Er})$. В сплаве AlZnMgCuMnTiY цинк частично растворяется в фазе $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$, замещая атомы алюминия, а в сплаве AlZnMgCuMnTiEr присутствуют интерметаллиды $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ и Al_3Er . На фоне частиц фаз кристаллизационного происхождения размером 1–2 мкм в алюминиевой матрице равномерно распределены частицы дисперсоидов, образованных в процессе гомогенизации перед закалкой, т.е. гетерогенизации.

После прокатки листы сплавов отжигали при температурах 120 – 250°C . На рис. 2 представлены зависимости твердости от времени отжига при данных температурах. В ходе низкотемпературного отжига при 120 – 150°C могут одновременно протекать два конкурирующих процесса: первый – разупрочнение связанное с возвратом и полигонизацией, второй – старение, после горячей и холодной прокатки. В результате для сплавов AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiY можно отметить незначительный рост твердости. Для сплава же AlZnMgCuMnTiEr разупрочнение перекрывает эффект от старения и твердость снижается на 5–10 HV. Увеличение температуры отжига до 180 – 250°C приводит к полному превалированию полигонизации над старением. В результате, после отжига при 180°C твердость снижается на 12–20 до 130–140 HV. При увеличении температуры до 250°C через час отжига твердость снижается до 110–120 HV и остается стабильной при увеличении времени до 7 ч.

Твердость сплавов достаточно хорошо коррелирует с пределом текучести при испытании на растяжение (табл. 1). По результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожжен-

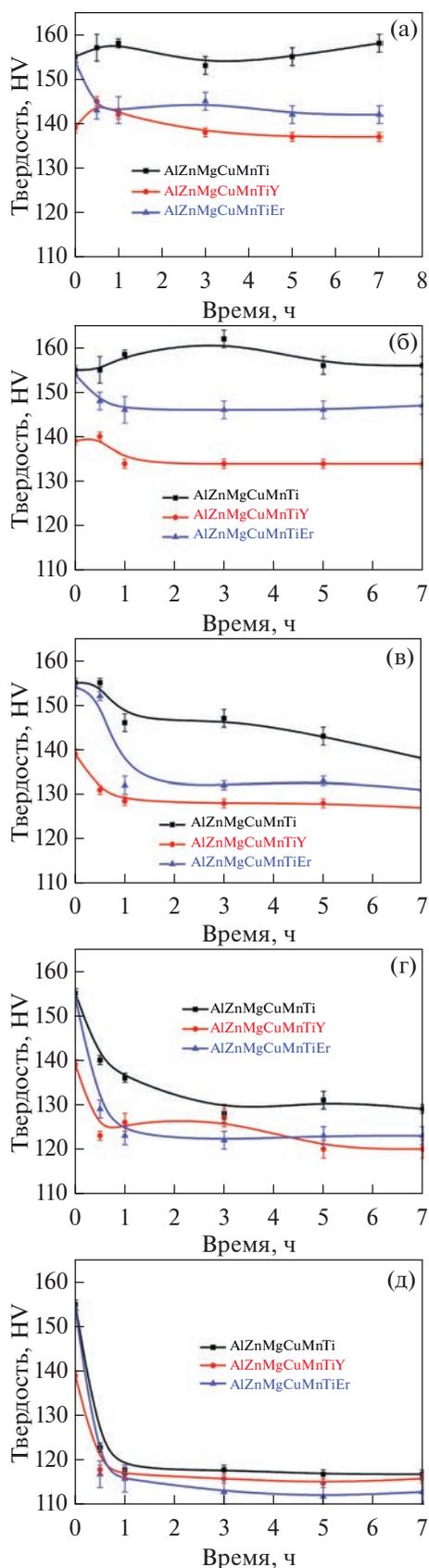


Рис. 2. Зависимости твердости HV от времени отжига листов при разных температурах: а – 120; б – 150; в – 180; г – 210 и д – 250°С.

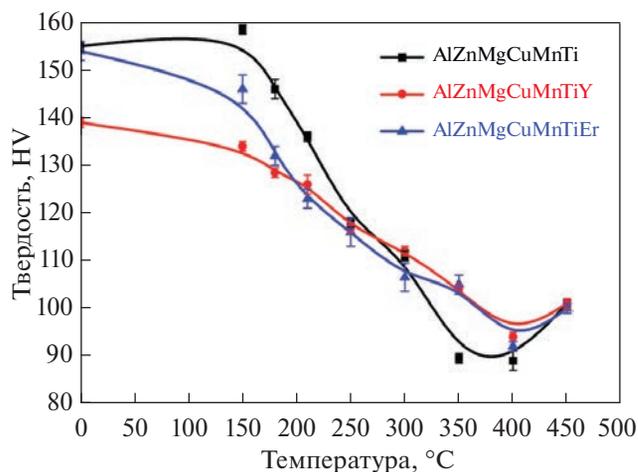


Рис. 3. Зависимости твердости HV от температуры одночасового отжига листов.

ном при 120–150°С в течение одного часа состоянии сплавы AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiEr имеют высокий предел текучести 417–456 МПа при низком относительном удлинении 2–5.2%.

При повышении температуры до 300°С разупрочнение в исследуемых сплавах протекает одинаково (рис. 3), при этом в листах сохраняется нерекристаллизованная структура. В сплаве AlZnMgCuMnTi после одночасового отжига при 350°С структура полностью рекристаллизована со средним размером зерна 10 мкм. В то же время в сплавах с иттрием и эрбием формируется частично рекристаллизованная структура со средним размером зерна 5 мкм (рис. 4б, 4в). Результаты измерения твердости прокатанных сплавов (рис. 3) после отжига при 350°С показывают резкое падение твердости в сплаве AlZnMgCuMnTi в сравнении с дополнительно легированными сплавами, что подтверждают структурные исследования.

Наличие дополнительных диспесоидообразующих элементов иттрия и эрбия повышает плотность выделения частиц в процессе гомогенизационного отжига, повышая температуру начала рекристаллизации. Дальнейшее повышение температуры отжига листов до 400°С практически приводит к выравниванию твердости сплавов. При этом в легированных иттрием и эрбием сплавах наблюдается частично рекристаллизованная структура (рис. 4д, 4е), а твердость этих сплавов несколько выше чем твердость прокатанного сплава AlZnMgCuMnTi (см. рис. 3), в котором структура полностью рекристаллизована (рис. 4г). Часовой отжиг при 450°С существенно не сказывается на зеренной структуре (рис. 4ж–4и). Отжиг в течение 15 мин при температуре гомогенизации 465°С формирует в сплавах однородную рекристаллизованную структуру (рис. 4к–4м).

Таблица 1. Механические свойства на растяжение после прокатки и отжига

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	AlZnMgCuMnTi			AlZnMgCuMnTiY			AlZnMgCuMnTiEr		
Деформированное	497 ± 5	517 ± 1	2 ± 1	423 ± 1	445 ± 2	2.9 ± 0.1	488 ± 3	512 ± 4	1.3 ± 0.1
Отжиг 120°C, 1 ч	456 ± 4	503 ± 3	5.2 ± 0.1	393 ± 2	445 ± 1	3.1 ± 0.3	435 ± 7	475 ± 15	2.7 ± 0.9
Отжиг 150°C, 1 ч	426 ± 1	475 ± 5	2 ± 1	382 ± 1	437 ± 1	3.0 ± 1.0	416 ± 1	471 ± 3	3.1 ± 0.3

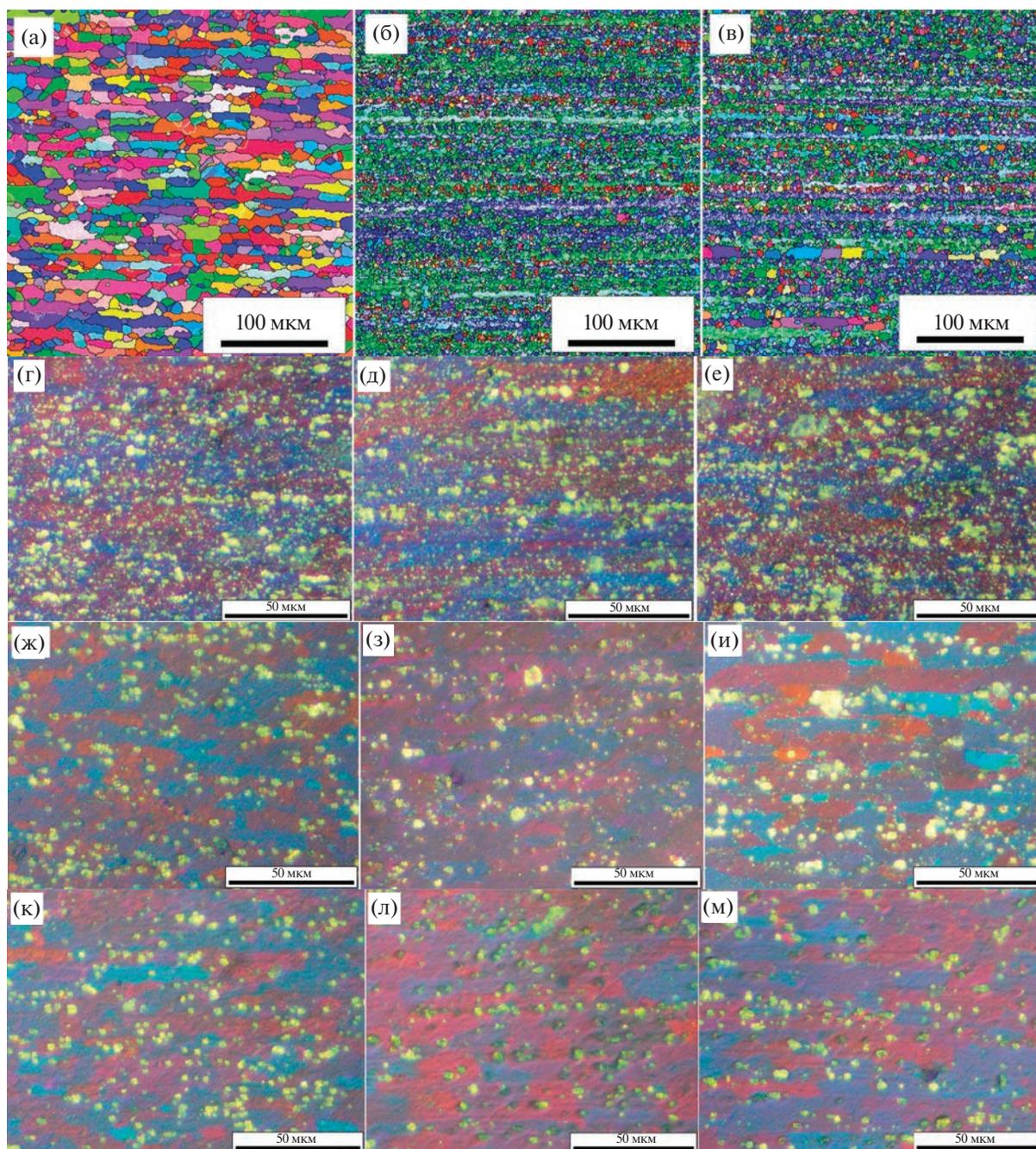


Рис. 4. Зеренная структура прокатанных сплавов после одночасового (а–и) и 15 минутного (к–м) отжига при: а–в – 350°C; г–е – 400°C; ж–и – 450°C; к–м – 465 °C; (а, г, ж, к) – AlZnMgCuMnTi, (б, д, з, л) – AlZnMgCuMnTiY и (в, е, и, м) – AlZnMgCuMnTiEr; (а–в – СЭМ–EBSD, г–м – СМ).

Таблица 2. Механические свойства на растяжение после прокатки, закалки (465°C, 15 мин) и старения

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	AlZnMgCuMnTi			AlZnMgCuMnTiY			AlZnMgCuMnTiEr		
120°C, 16 ч	447 ± 7	538 ± 1	11 ± 1.5	414 ± 8	526 ± 2	10.5 ± 1.5	419 ± 4	522 ± 1	10.5 ± 1.5
150°C, 5 ч	367 ± 7	496 ± 1	11.8 ± 0.7	350 ± 2	475 ± 15	12 ± 1	349 ± 1	492 ± 5	13.8 ± 0.5
150°C, 3 ч	330 ± 10	480 ± 7	12.1 ± 0.1	322 ± 3	480 ± 2	11.5 ± 1.5	325 ± 9	477 ± 7	8 ± 1

После закалки с 465°C листы сплавов старели при температурах 120 и 150°C. При этом после закалки и старения при 120°C исследуемые сплавы имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше чем свойства плакированных листов сплава В95А [8]

и прутков сплавов 1915 и 1925 [37] и находятся на уровне свойств прутков из сплава В95 [37].

ВЫВОДЫ

1. В процессе низкотемпературного отжига листов при 120–150°C после прокатки за счет конкуренции процессов разупрочнения (возврат и полигонизация) и старения для сплавов AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiY отмечено незначительное повышение твердости. Увеличение температуры отжига до 180–250°C приводит к полному превалированию полигонизации над старением. В результате чего после отжига при 180°C твердость снижается на 12–20 до 130–140 HV. По результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожженном при 120–150°C в течение одного часа состоянии сплавы AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiEr имеют высокий предел текучести 417–456 МПа при небольшом относительном удлинении 2–5.2%.

2. В сплаве AlZnMgCuMnTi после одночасового отжига при 350°C структура полностью рекристаллизована, в то время как в сплавах с иттрием и эрбием рекристаллизация только начинается. Наличие дополнительных диспесоидообразующих элементов иттрия и эрбия повышает плотность выделения частиц в процессе гомогенизационного отжига, повышая температуру начала рекристаллизации и твердость прокатанных сплавов.

3. После закалки с 465°C и старения при 120°C исследуемые сплавы имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше, чем свойства плакированных листов сплава В95А и прутков сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне свойств прутков из сплава В95.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10142, <https://rscf.ru/project/22-79-10142>.

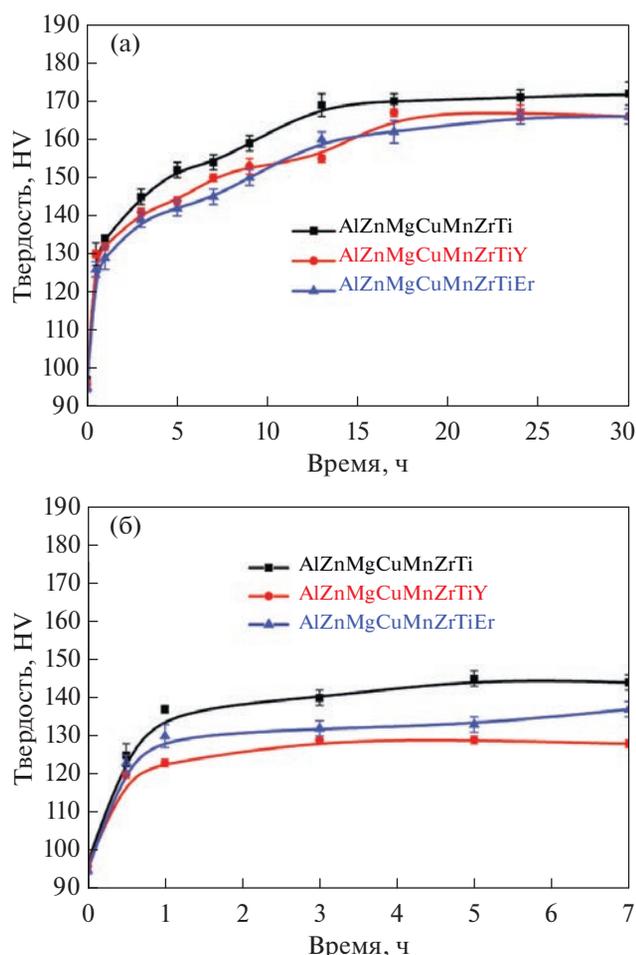


Рис. 5. Зависимости твердости HV от времени старения листов при разных температурах после закалки с 465°C с выдержкой 15 мин: а – 120; б – 150°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerchikova N.S., Fridlyander I.N., Zaitseva N.I., Kirkina N.N. Change in the structure and properties of Al–Zn–Mg alloys // *Met. Sci. & Heat Treat.* 1972. V. 14(3). P. 233–236.
2. Золоторевский В.С. Микростроение и механические свойства литых алюминиевых сплавов / Дисс. док. техн. наук. М.: МИСиС, 1978.
3. Zou Y., Wu X., Tang S., Zhu Q., Song H., Guo M., Cao L. Investigation on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys with various Zn/Mg ratios // *J. Mater. Sci. & Tech.* 2021. V. 85. P. 106–117.
4. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
5. Чеверикин В.В. Влияние эвтектикообразующих элементов на структуру и свойства высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg / Дисс. канд. техн. наук, М.: МИСиС, 2007.
6. Pan Y., Zhang D., Liu H., Zhuang L., Zhang J. Precipitation hardening and intergranular corrosion behavior of novel Al–Mg–Zn(–Cu) alloys // *J. All. & Comp.* 2021. V. 853. P. 157199.
7. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки.
8. ГОСТ 21631–76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. ТУ.
9. Zolotarevskiy V.S., Pozdnyakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for Promising Compositions for Developing New Multiphase Casting Alloys Based on Al–Zn–Mg Matrix Using Thermodynamic Calculations and Mathematical Modeling // *Phys. Met. Metall.* 2014. V. 115. № 3. P. 286–294.
10. Pozdnyakov A.V., Zolotarevskiy V.S., Mamzurina O.I. Determining the hot cracking index of Al–Mg–Zn casting alloys calculated using the effective solidification range // *Int. J. Cast Met. Res.* 2015. V. 28. № 5. P. 318–321.
11. Shurkin P.K., Akopyan T.K., Galkin S.P., Aleshchenko A.S. Effect of Radial Shear Rolling on the Structure and Mechanical Properties of a New-Generation High-Strength Aluminum Alloy Based on the Al–Zn–Mg–Ni–Fe System // *Met. Sci. & Heat Treat.* V. 60. P. 764–769.
12. Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al–0.5 wt % Zr-alloy // *Acta Metall.* 1969. V. 17. P. 269–278.
13. Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al₃Zr phase from an Al–Zr solid solution // *Acta Metall.* 1977. V. 25. P. 1039–1046.
14. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al–Ti and Al–Zr Alloys // *Metall. and Mater. Trans. A.* 2007. V. 38. P. 2552–2563.
15. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов // *Изв. вузов. Цвет. Металл.* 2009. № 4. С. 42–47.
16. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние отжига на электросопротивление и механические свойства холоднодеформированного сплава Al–0.6% (мас.) Zr // *Цвет. Мет.* 2009. № 10. С. 65–68.
17. Souza P.H.L., de Oliveira C.A.S., do Vale Quaresma J.M. Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys // *J. Mater. Res. and Tech.* 2018. V. 7. P. 66–72.
18. Zakharov V.V., Fisenko I.A. Effect of Homogenization on the Structure and Properties of Alloy of the Al–Zn–Mg–Sc–Zr System // *Met. Sci. & Heat Treat.* 2018. V. 60. P. 354–359.
19. Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Pozdnyakov A.V., Portnoy V.K. A high-strength aluminium-based alloy with advanced superplasticity // *J. All. Comp.* 2014. V. 599. P. 139–144.
20. Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Borisov A.A., Yakovtseva O.A., Portnoy V.K. High-strain-rate superplasticity of the Al–Zn–Mg–Cu alloys with Fe and Ni additions // *Phys. Met. Metall.* 2017. V. 118. P. 913–921.
21. Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K. Effect of the solid-solution composition on the superplasticity characteristics of Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Zr Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2014. V. 115. P. 730–735.
22. Petrova A.N., Brodova I.G., Razorenov S.V., Shorokhov E.V., Akopyan T.K. Mechanical Properties of the Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy of Eutectic Type at Different Strain Rates // *Phys. Met. Metall.* 2019. V. 120. P. 1221–1227.
23. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Rasposienko D.Yu., Akopyan T.K. Structural Evolution in the Quenched Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy during Severe Plastic Deformation and Annealing // *Phys. Met. Metall.* 2020. V. 121. P. 899–905.
24. Shirinkina I.G., Brodova I.G. Annealing-Induced Structural–Phase Transformations in an Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy after High Pressure Torsion // *Phys. Met. Metall.* 2020. V. 121. P. 344–351.
25. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // *Mater. Sci. Tech.* 2018. V. 34. №12. P. 1489–1496.
26. Amer S.M., Barkov R.Y., Yakovtseva O.A., Pozdnyakov A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2020. V. 121. № 5. P. 476–482.
27. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Sarsenbaev Zh., Amer S.M. and Prosviryakov A.S. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy // *Phys. Met. Metall.* 2019. V. 120. № 6. P. 614–619.
28. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 758. P. 28–35.
29. Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdnyakov A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy // *Mater. Sci. Tech.* 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.
30. Amer S.M., Mikhaylovskaya A.V., Barkov R.Yu., Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Yakovtseva O.A., Glav-

- atskikh M.V., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Pozdniakov A.V.* Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al–Cu–Er–Zr Alloy // JOM. 2021. V. 73. № 10. P. 3092–3101.
31. *Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V.* Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu–Y–Zr Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 12. P. 1227–1232.
32. *Amer S., Yakovtseva O., Loginova I., Medvedeva S., Prosviryakov Al., Bazlov A., Barkov R., Pozdniakov A.* The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al–Cu–Er–Mn–Zr Alloy // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 5345.
33. *Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V.* Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al–Cu–Y and Al–Cu–Er systems // Phys. Met. Metall. 2021. V. 122. P. 908–914.
34. *Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V.* Structure and properties of new wrought Al–Cu–Y and Al–Cu–Er based alloys // Phys. Met. Metall. 2021. V. 122. P. 915–922.
35. *Glavatskikh M.V., Barkov R.Yu., Khomutov M.G., Pozdniakov A.V.* The Effects of Yttrium and Erbium on the Phase Composition and Aging of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr Alloy with a High Copper Content // Phys. Met. Metall. 2022. V. 123. P. 617–623.
36. ГОСТ 21488–97. Прутки прессованные из алюминиевых сплавов. ТУ.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.5

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Fe–Ni–Zr–Sc ПОСЛЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ

© 2023 г. А. А. Кищик^а, С. А. Аксенов^б, М. С. Кищик^а, Д. О. Демин^б,
А. Ю. Чурюмов^а, А. В. Михайловская^{а, *}

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, МИЭМ,
ул. Таллинская, 34, Москва, 123458 Россия

*e-mail: mihaylovskaya@misis.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

Исследовано влияние всесторонней изотермическойковки (ВИК) на зеренную структуру и параметры частиц вторых фаз кристаллизационного происхождения и дисперсоидов в сплаве Al–4.9Mg–0.9Ni–0.9Fe–0.2Zr–0.1Sc. Методом конечно-элементного моделирования проведен анализ распределения деформаций по объему образца при ковке в закрытом штампе. Предложен метод учета влияния трения и изменения скорости деформации при построении кривых “напряжение–деформация” по результатам ВИК. Увеличение количества циклов ВИК при температуре 350°C привело к уменьшению среднего размера частиц фаз кристаллизационного происхождения в 2 раза и формированию структуры со средним размером зерен 1.3 ± 0.2 мкм, не изменив параметры дисперсоидов. ВИК обеспечивает повышение предела текучести сплава на 60%, предела прочности на 20%.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, всесторонняя изотермическая ковка, зеренная структура, механические свойства, конечно-элементный анализ

DOI: 10.31857/S0015323023600375, EDN: WWSNWC

1. ВВЕДЕНИЕ

Повышение прочности алюминиевых сплавов обеспечит снижение массы конструкций и повышение энергоэффективности транспортной индустрии, поэтому является актуальной задачей промышленности. Формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) рекристаллизованной структуры способно значительно повысить предел текучести сплавов при сохранении или повышении характеристик пластичности и технологичности [1–3]. Самый распространенный метод формирования УМЗ и субмикроструктурной структуры алюминиевых сплавов – интенсивная пластическая деформация (ИПД) [4–7]. В отличие от большинства методов ИПД, всесторонняя изотермическая ковка/осадка (ВИК) позволяет получить массивные образцы в промышленных условиях [8, 9]. ВИК разработана и активно используется для получения УМЗ титановых сплавов [10–14]. Ее эффективность была доказана для сплавов на основе Fe [15, 16], Mg [17–20], Cu [21–23], Al [24–29], металломатричных композиционных

материалов [26, 30, 31], сплавов-интерметаллидов [32] и высокоэнтропийных сплавов [33]. Формирование структуры при высокотемпературной ВИК контролируется статической и динамической/постдинамической рекристаллизацией [34–40]. Стимулирование зарождения новых зерен крупными частицами и ограничение роста зерен дисперсными частицами позволяет управлять структурой через влияние на кинетику рекристаллизации [41, 42]. Повышение однородности структуры и рекристаллизованного объема выявлено в присутствии вторичных частиц β -фазы Al_3Mg_2 в сплаве 1565ч (AA5059), стимулирующих зарождение новых зерен при ВИК [43]. Однако доля вторичных частиц ограничена растворимостью легирующих элементов, а их размер составляет доли микрометра. Частицы кристаллизационного происхождения, плотность распределения и размер которых можно контролировать, меняя состав сплава, скорость кристаллизации и режимы гомогенизационного отжига обеспечивают больше возможностей для управления рекристаллизацией [44–46]. ВИК позволяет

эффективно измельчать частицы и повышать их однородность распределения в матрице [47, 48], способствует фрагментации дисперсоидов Mn-содержащих фаз [49].

Ввиду формирования деформационного дефекта в виде ковочного креста при ВИК для получения однородной структуры в массивной заготовке требуются значительные накопленные деформации, т.е. большое число ковочных операций. Данный недостаток ВИК – результат неравномерного распределения деформации по объему образца вследствие влияния трения. Значение номинальной деформации, рассчитанной на основе значений высот образца до и после осадки, могут значительно отличаться от максимальных и минимальных значений деформации. Применение методов компьютерного моделирования позволяет прогнозировать распределение деформаций по объему образца, обусловленное влиянием трения, и учитывать его при анализе структуры и свойств материала. Цели данной работы заключаются в изучении эволюции структуры и механических свойств, анализе деформационного поведения и разработке имитационной модели осадки с ограничением деформации в одном направлении сложнолегированного сплава системы Al–Mg–Fe–Ni–Zr–Sc. Сплав содержит крупные частицы фазы Al₃FeNi кристаллизационного происхождения, которые должны способствовать повышению однородности структуры по сечению образца и измельчению зерна через стимулирование зарождения новых зерен при рекристаллизации, а также наноразмерные дисперсоиды фазы Al₃(ScZr), которые должны сдерживать рост рекристаллизованных зерен [50–52], что в совокупности должно обеспечить формирование ультрамелкозернистой структуры и рост прочностных характеристик сплава.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав имел следующий состав: Al–4.9Mg–0.9Ni–0.9Fe–0.2Zr–0.1Sc–0.05Si (мас. %) [42]. Слиток размером 100 × 40 × 20 мм³ получали литьем в медную водоохлаждаемую изложницу со скоростью охлаждения при литье ~15°C/с. Для получения сплава использовали Al марки A85, Mg марки Mg95 и лигатуры: Al–10% Fe, Al–20% Ni, Al–5% Zr и Al–2% Sc.

Термическую обработку проводили в печи электросопротивления марки Nabertherm N30/65A с вентилятором с точностью поддержания температуры ±1°C. Гомогенизационный отжиг слитка проводили в две ступени (1) 5 ч при 400°C и (2) 3 ч при 470°C для устранения дендритной ликвации, распада пересыщенного алюминиевого твердого

раствора и сферодизации частиц фаз кристаллизационного происхождения.

Образцы для ВИК выполнены в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами 18 × 9 × 9 мм³. ВИК обеспечивала за одну операцию истинную деформацию (ϵ) 0.8 и за полный цикл смен осей деформации $\epsilon = 2.4$. Деформация шла по двум из трех осей, после каждого прохода образец поворачивали на 90° относительно исходного положения, конечная геометрия образца не менялась. Было проведено до 6 полных циклов всестороннейковки при температуре 350°C с накопленной деформацией до $\Sigma\epsilon = 14.4$. Перед каждым проходом оснастку вместе с образцом подогрели до заданной температуры и выдерживали в течение 5 мин. Температуру на поверхности образца контролировали хромель–алюмелевой термопарой через отверстие в оснастке. Для уменьшения трения использовали графитовую смазку. Для изучения механических свойств ковке подвергли образец размерами 56 × 28 × 28 мм³.

С целью определения уравнений состояния материала была выполнена серия испытаний на сжатие образцов с постоянной скоростью деформации на испытательной машине Gleeble 3800. При осадке образцов с размерами 18 × 9 × 9 мм³ со скоростью 5 мм/мин скорость деформации меняется от 0.0052 до 0.011 с⁻¹. Исходя из этого, были выбраны скорости деформации в испытаниях на Gleeble: 0.005, 0.0075 и 0.01 с⁻¹.

Микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan-VEGA3 LMN с приставкой для энергодисперсионного анализа (X-MAX80, Oxford Instruments) и светового микроскопа (СМ) Axiovert 200MMAT “Carl Zeiss” в поляризованном свете. Образцы готовили путем механической шлифовки и полировки на установке Struers LaboPol, и конечной электролитической полировки в хлорноспиртовом электролите (A2 производства Struers) при напряжении 15–20 В. Для анализа зеренной структуры в поляризованном свете светового микроскопа образцы предварительно подвергали оксидированию в 10%-ном водном растворе HF в H₃BO₄. Средний размер зерна определяли методом случайных секущих, анализируя >300 измерений на состояние. Доверительный интервал среднего значения определяли при доверительной вероятности 95%. Анализ дисперсоидов проводили при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Объектами исследования служили диски диаметром 3 мм, которые утоняли механическим шлифованием до 0.25 мм, а затем до образования отверстия в струе электролита Struers Electrolyte AP1 на установке Struers TenuPol-5 при напряжении 22 В и температуре 0 ± 2°C. Объекты для анализа микроструктуры после ВИК вырезали из центрального сечения

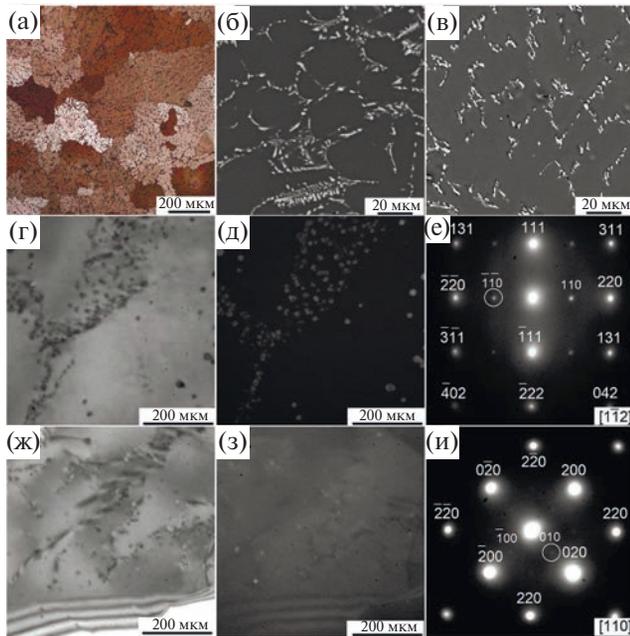


Рис. 1. Структура сплава после литья (а, б), гомогенизационного отжига (в–е) и ВИК с $\Sigma e = 14.4$ (ж–и); а – СМ, б, в СЭМ, г–и – ПЭМ: светлое поле (г, ж), темное поле в рефлексе $L1_2$ -фазы $Al_3(Sc,Zr)$ (д, з), электрограмма (е, и).

образца параллельно направлению последней деформации.

Испытания на одноосное растяжение проводили при комнатной температуре на разрывной машине Zwick Z250 со скоростью деформирования 4 мм/мин. Образцы имели размеры рабочей части $6 \times 1 \text{ мм}^2$ при расчетной длине 15 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Микроструктура сплава после литья и гомогенизационного отжига. Размер зерна в литом состоянии варьировался от 30 до 500 мкм и в среднем составил $200 \pm 20 \text{ мкм}$ (рис. 1а). Микроструктура сплава после литья (рис. 1б) и гомогенизации (рис. 1в) представлена дендритами Al твердого раствора, на периферии дендритных ячеек формировались частицы фазы Al_9FeNi эвтектического происхождения [42]. Объемная доля частиц составила $6.3 \pm 0.5\%$, частицы имели в литом состоянии размер $2.2 \pm 0.5 \text{ мкм}$ с коэффициентом формы (КФ) 0.5. После гомогенизационного отжига частицы Al_9FeNi фрагментировались и сфероидизировались, средний размер составил $1.7 \pm 0.3 \text{ мкм}$ и КФ = 0.7, а также в сплаве наблюдали выделения $L1_2$ -фазы $Al_3(Sc,Zr)$ размером 10–12 нм (рис. 1г, 1д). Дисперсоиды декорируют дислокации и дислокационные стенки, а также выделяются в участках свободных от дислокаций, что говорит о действии двух механизмов зарождения – гетерогенном и

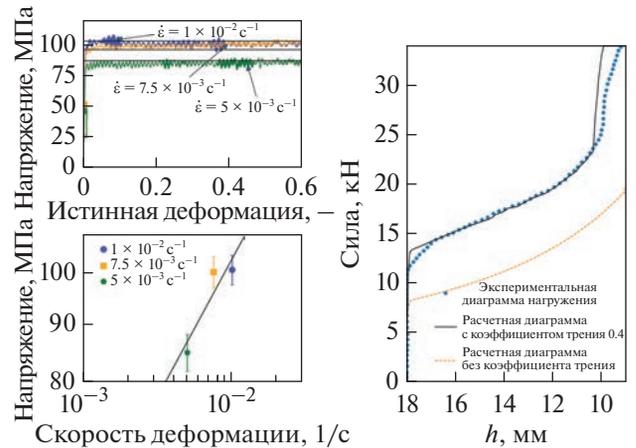


Рис. 2. Результаты испытаний на одноосное сжатие образцов при постоянных скоростях деформации и их аппроксимация уравнением Бэкофена, представленные как зависимости напряжения от деформации (а) и скорости деформации (б); сравнение экспериментальной диаграммы нагружения при ВИК с результатами конечно-элементного моделирования с отсутствием трения и с выбранным коэффициентом трения (в).

гомогенном. Аналогичные особенности зарождения дисперсоидов фазы $L1_2 Al_3(Sc,Zr)$ выявлены в [53, 54].

3.2. Анализ деформационного поведения при ВИК. При анализе процесса ВИК использовали конечно-элементное моделирование процесса деформации образца при ковке в закрытом штампе. Моделирование осуществляли в программном комплексе Abaqus CAE для 1/4 части образца, выбранной из соображений симметрии. Описание деформационного поведения материала осуществляли с помощью уравнения Бэкофена:

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m, \quad (1)$$

где σ – напряжение, $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, K , m – параметры материала. Для определения параметров материала (K и m), результаты испытаний на сжатие с постоянными скоростями деформации (рис. 2а) аппроксимировали с помощью соотношения (1) (рис. 2б). Значения констант материала составили $K = 314$ и $m = 0.24$.

Значение коэффициента трения варьировали от 0.1 до 0.5. По результатам моделирования строили диаграмму нагружения, которую сравнивали с экспериментально измеренными силами, действующими на штамп. В результате многовариантного анализа было выбрано значение коэффициента трения 0.4, обеспечившее наилучшее согласование с экспериментальными данными. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений напряжений приведены на рис. 2в. Перегиб на кривой нагрузка–перемещение и резкий скачок нагрузки после уменьшения высоты образца с 18

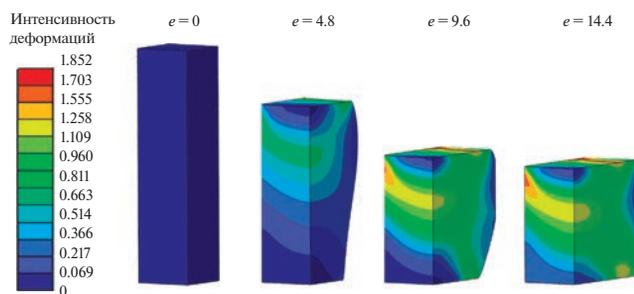


Рис. 3. Распределение накопленных деформаций, формирующиеся в одном проходе ВИК (1/4 образца).

до 10 мм связан с увеличением поверхности трения в результате заполнения металлом углов оснастки. На кривой, полученной при моделировании с нулевым трением, этот перегиб отсутствует. Сравнение кривых, полученных с различными коэффициентами трения, позволяет оценить роль трения в процессе ВИК. Результаты моделирования показали, что до момента касания боковых стенок и начала процесса заполнения углов оснастки влияние трения выражается в увеличении силы, действующей на штамп, на 48%. Таким образом, с целью учета трения при расчете кривых “напряжение–деформация” необходимо умножать измеренные значения силы на коэффициент $k_t = 0.676$, соответствующий коэффициенту трения 0.4.

На рис. 3 изображено распределение интенсивности деформации по объему образца (на примере 1/4 части образца) на различных стадиях процесса по результатам моделирования первого прохода ВИК с выбранным коэффициентом трения ($\mu = 0.4$). Распределение интенсивности деформации несимметрично по высоте – минимальное значение достигается в зоне стесненной деформации, прилегающей к дну штампа, и составляет 0.0697. В зоне стесненной деформации, прилегающей к пуансону, значения выше за счет воздействия трения о боковые стенки штампа. Максимальное значение деформации по центральной линии образца равно 1.3, что превышает номинальное значение деформации на 63%. Максимум распределения деформации наблюдали не в середине образца, как при свободной осадке [55], а верхней трети образца, что является следствием трения о боковые стенки матрицы, нарушающего симметрию распределения деформаций относительно срединной горизонтальной плоскости.

Максимальные по всему объему образца значения интенсивности деформации превышают номинальное значение более чем в два раза и достигаются в верхней части бруска на кромке, кон-

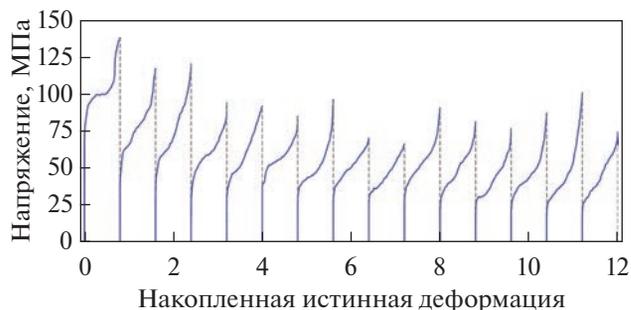


Рис. 4. Зависимости напряжения от деформации для 15 проходов ВИК, рассчитанные с помощью формул (2)–(4).

тактирующей с пуансоном. Полученные распределения необходимо учитывать при анализе кривых деформации и эволюции микроструктуры.

Для расчета кривых напряжение–деформация по экспериментальным диаграммам нагружения использовали следующие формулы:

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{h_0}{h_0 - \delta'} \right); \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{3} k_t F (h_0 - \delta')}{2 V_0} \left(\frac{\sqrt{3} (h_0 - \delta') \dot{\varepsilon}_{\text{ref}}}{2v} \right)^m, \quad (3)$$

где h_0 – начальная высота образца; F – сила, действующая на штамп; V_0 – объем образца; $\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}$ – скорость деформации, для рассчитываемого напряжения (0.0075 c^{-1}); v – скорость движения штампа. Перемещение штампа (δ') рассчитывали с учетом упругой деформации по формуле:

$$\delta' = \delta - \frac{1}{E} F, \quad (4)$$

где E – коэффициент упругости, значение которого определяли посредством линейной аппроксимации участка кривой нагружения для упругой деформации.

Кривые напряжение–деформация для каждого прохода, перестроенные с учетом влияния трения и изменения скорости деформации при осадке в матрицу, продемонстрированы на рис. 4. Уровень напряжения по окончании второй стадии деформации (до перегиба на кривой) снижается с ~ 100 МПа при первой осадке до ~ 30 – 50 МПа при накопленной деформации 4.8 и более. Снижение напряжения обусловлено процессами рекристаллизации в образце, что показано в разделе 3.3.

3.3. Анализ эволюции микроструктуры и механических свойств после ВИК. После 2 циклов ВИК средний размер частиц Al_9FeNi составил 1.3 ± 0.1 мкм при $\text{КФ} = 0.7$ (рис. 5а). С увеличением числа циклов до 4–5 размер частиц уменьшился до 1.1 ± 0.1 мкм

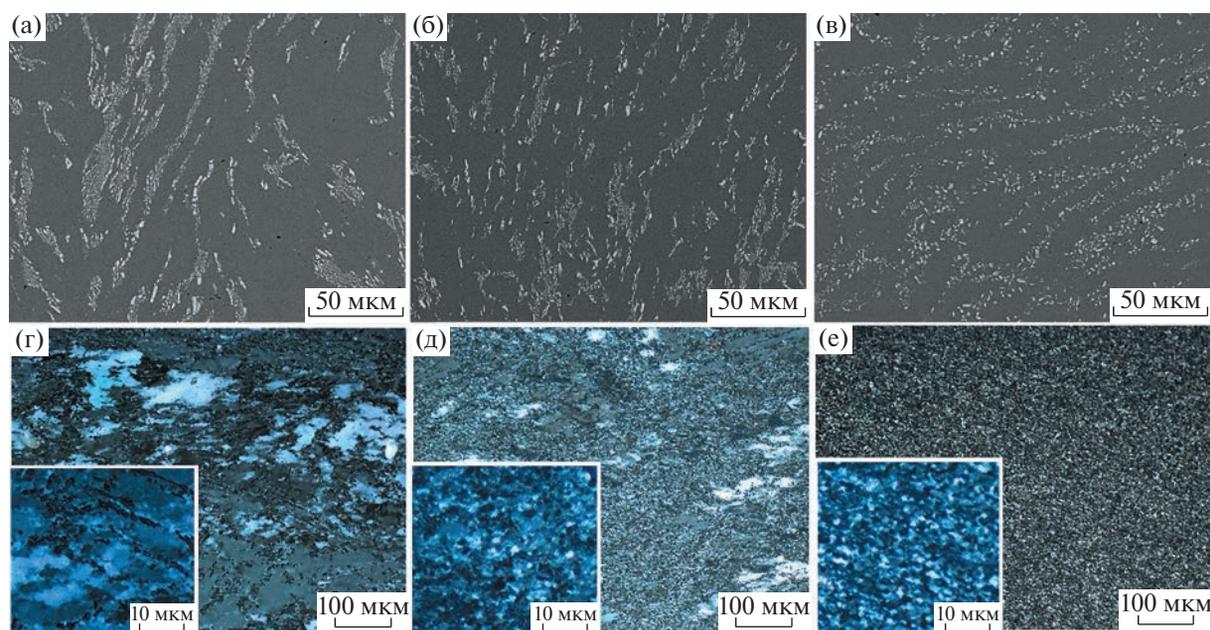


Рис. 5. Микроструктура сплава после всестороннейковки при температуре 350°C: 2 цикла (а, г), 4 цикла (б, д), 5 циклов (в, е): (а–в) СЭМ, (г–е) СМ.

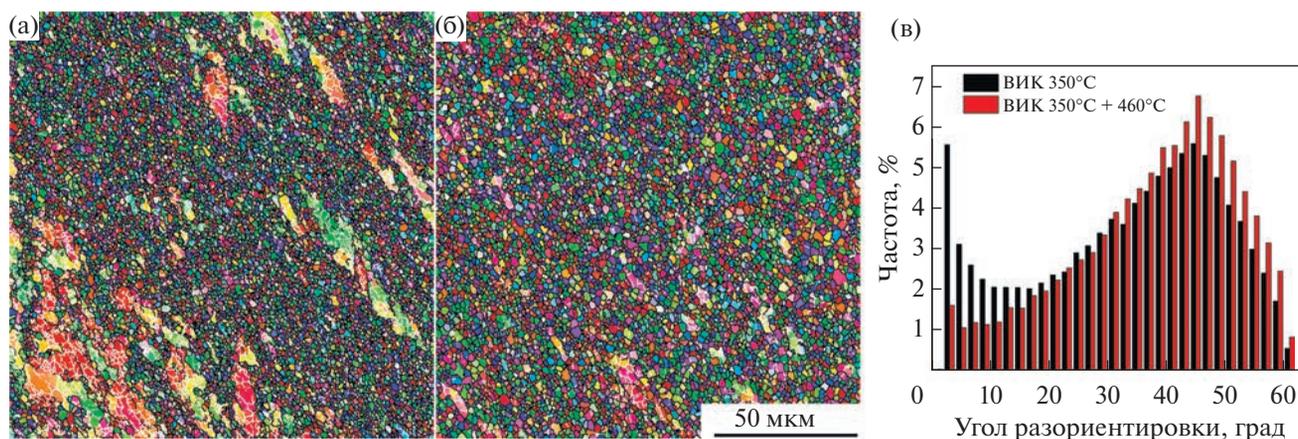


Рис. 6. EBSD-карта (IPF) распределения границ зерен/субзерен после 5 циклов всесторонней и изотермическойковки при температуре 350°C (а) и послековки при температуре 350°C и отжига 460°C (б); гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировки (в).

(рис. 5б, 5в), а КФ увеличился до 0.9, т.е. частицы фрагментировались и сфероидизировались. ВИК не повлияла на параметры дисперсидов $Al_3(Sc, Zr)$ (рис. 1ж–1и), они сохранили средний размер 11 ± 1 нм и $L1_2$ тип структуры. Параметры частиц вторых фаз после ВИК не отличались от параметров частиц в листах сплава, полученных горячей и холодной прокаткой [42].

Средний размер зерна в исходном состоянии перед ВИК составлял 200 мкм (рис. 1а). Накопленная деформация $\Sigma e = 4.8$ привела к образованию новых рекристаллизованных зерен размером 1–2 мкм с объемной долей $10 \pm 3\%$ (рис. 5г). Увели-

чение накопленной деформации до $\Sigma e = 9.6$ обеспечило формирование участков с мелкозернистой структурой и средним размером зерна 2.1 ± 0.5 мкм на $70 \pm 8\%$ объема образца и отдельными вытянутыми зернами размером от 10 до 170 мкм, сохранившими признаки дендритного строения исходной структуры (рис. 5д). При $\Sigma e = 14.4$ формировалась мелкозернистая рекристаллизованная структура со средним размером зерен 1.3 ± 0.2 мкм (субзерен 1.1 ± 0.2 мкм) на $\sim 90\%$ площади центрального продольного сечения образца (рис. 5е и рис. 6а). Соотношение мало/высокоугловых границ составляет 18/82% (рис. 6в). Преобладали

Таблица 1. Механические свойства исследуемого сплава после разных режимов термомеханической обработки (ТМО) в сравнении с другими сплавами на основе системы Al–Mg, подвергнутыми ВИК

Сплав	Режим обработки	Средний размер зерна, мкм	Механические свойства		
			$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al–4.9Mg–0.9Ni–0.9Fe–0.2Zr–0.1Sc (исследуемый сплав)	ВИК 350°C $\Sigma e = 14.4$	1.3	440 ± 5	475 ± 5	7 ± 1
	ВИК 350°C $\Sigma e = 14.4$; отжиг 30 мин при 460°C	1.6	230 ± 5	345 ± 5	24 ± 1
	ТМО; отжиг 30 мин при 460°C [42]	Нерекристаллизованная структура	270 ± 5	385 ± 3	14 ± 2
Al–4.9Mg–1.2Mn–0.1Cr	ВИК 350°C $\Sigma e = 12^*$ [49]	1.7	265 ± 3	400 ± 4	13 ± 1
Al–5.6Mg–0.8Mn–0.7Zn–0.1Cr	ВИК 350°C $\Sigma e = 7.2^*$ [39]	~2 мкм и ~35 мкм**	300 ± 5	405 ± 4	17 ± 1
Al–5Mg–0.2Sc–0.18Mn–0.08Zr (1570C)	ВИК 325°C $\Sigma e = 12$ [61, 62]	2.2	235 ± 5	360 ± 5	38 ± 3
	ВИК 325°C далее 250°C $\Sigma e = 18$ [62]	1.9	260 ± 5	370 ± 4	33 ± 3
	ВИК 250°C далее 175°C, $\Sigma e = 24$ [63]	1.0	315 ± 10	385 ± 10	32 ± 3

* Накопленная деформация пересчитана по используемой в данной работе методике (уравнения (1), (2)).

** Неоднородная зеренная структура с бимодальным распределением зерен по размерам.

зерна, окруженные высокоугловыми границами с углом разориентировки $\geq 15^\circ$, однако присутствовали участки с нерекристаллизованной структурой. Размер крупных зерен на периферии не превышал 30 мкм. Эволюция структуры подтверждает протекание процессов рекристаллизации, которые приводят к снижению напряжения при увеличении накопленной деформации до 4.8. В сплаве Al–Mg–Sc–Zr послековки при более низкой температуре 325°C и $\Sigma e = 8.4$ размер зерна составлял 2 мкм в результате протекания процессов рекристаллизации [36, 51].

Отжиг при 460°C, подвергнутого ВИК образца, привел к уменьшению соотношения мало/высокоугловых границ до 8/92% с формированием практически однородной рекристаллизованной структуры (рис. 6б, 6в). Средний размер рекристаллизованных зерен после отжига увеличился до 1.6 ± 0.2 мкм, субзерен до 1.5 ± 0.2 мкм (рис. 6б), доля малоугловых границ снизилась (рис. 6в). Высокую дисперсность и стабильность рекристаллизованной структуры в исследуемом сплаве можно объяснить совокупным влиянием крупных частиц фазы Al_9FeNi , которые стимулируют зарождение рекристаллизованных зерен [56], и наноразмерных дисперсоидов $L1_2-Al_3(Sc, Zr)$ -фазы, сдерживающих рост рекристаллизованных зерен (эффект Зинера) [57]. Частицы $L1_2-Al_3(Sc, Zr)$ -фазы эффективно сдерживают рекристаллизацию при нагреве холоднокатанных листов данного сплава [42] и ограничивают рост рекристаллизованных зе-

рен, полученных ВИК. В сплаве Al–Mg–Mn–Cr, имеющем близкое содержание магния, несмотря на более крупные, размером ~80 нм, частицы дисперсоидов фазы $Al_6(Mn, Cr)$, средний размер рекристаллизованного зерна после ВИК по аналогичному режиму составил ~1.7 мкм [49], что близко к размеру зерна в исследуемом сплаве. Однако отжиг при 460°C привел к значительному огрублению и росту неоднородности зеренной структуры, в которой наблюдаются признаки аномального роста зерен. Вероятно, в ходе ВИК при пониженной температуре 350°C и значительной накопленной деформации, важную роль при формировании структуры играет магний, который обеспечивает эффективный наклеп, стимулирует рекристаллизацию и ограничивает рост зерен [58]. Во время отжига при более высокой температуре формирование зеренной структуры определяется эффектом Зинера и параметрами дисперсоидов, относительно крупные частицы марганцевистой фазы ожидаемо слабее сдерживают рост зерен, чем дисперсные частицы $L1_2$ -фазы.

Механические свойства исследуемого сплава после ВИК и отжига в сравнении с данными литературы представлены в табл. 1. В состоянии после ВИК сплав имел наибольшие прочностные характеристики, которые достигали уровня свойств термически-упрочняемых алюминиевых сплавов. Повышенную прочность можно объяснить факторами остаточного наклепа в участках с субзеренной структурой в сочетании с ультрамелким

зерном, а также дисперсионным упрочнением. Прочностные характеристики исследуемого сплава выше, чем характеристики полученных в тех же условиях сплавов без Sc, а относительное удлинение ниже, что обусловлено влиянием наноразмерных $L1_2$ -дисперсоидов. Скандий повышает предел текучести благодаря дисперсионному (по механизму Орована) и субструктурному упрочнению, но снижает характеристики пластичности ввиду эффективного закрепления дислокаций $L1_2$ -фазой [59]. Меньшая пластичность в исследуемом сплаве может быть также следствием значительной доли эвтектических частиц.

Отжиг при 460°C привел к снижению прочностных характеристик сплава и росту относительного удлинения с 7 до 24%, что можно объяснить снижением плотности дислокаций ввиду возврата и рекристаллизации. В сравнении с ВИК, традиционная обработка, включающая горячую и холодную прокатку с меньшей суммарной накопленной деформацией, обеспечила сплаву в отожженном состоянии более высокие прочностные характеристики и меньшую пластичность ввиду сохранения нерекристаллизованной структуры после отжига [42]. Благодаря УМЗ-структуре и $L1_2$ -фазе $Al_3(Sc, Zr)$ механические свойства исследуемого сплава выше, чем сплавов системы Al–Mg–Mn–Cr, полученных по аналогичным схемам обработки, в том числе с использованием ВИК [49, 60]. Характеристики прочности исследуемого сплава выше, чем подвергнутого ВИК сплава 1570C (Al–5Mg–0.2Sc–0.18Mn–0.08Zr) с более высоким содержанием Sc [61–63].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано деформационное поведение и эволюция микроструктуры сплава Al–4.9% Mg–0.9% Ni–0.9% Fe–0.2% Zr–0.1% Sc–0.05% Si в процессе всесторонней изотермическойковки (ВИК) при температуре 350°C и накопленной деформации до 14.4 и последующего отжига при 460°C. Определены механические свойства сплава при комнатной температуре.

С использованием метода конечных элементов проведен анализ формоизменения образца при ВИК в закрытом штампе, показавший существенную неоднородность деформации и значительное влияние трения. Предложен способ построения кривых “напряжение–деформация” по диаграммам нагружения, позволяющий учесть влияние трения.

Перед началом ВИК структуру сплава составляли алюминиевый твердый раствор, 6.3% частиц фазы Al_9FeNi размером 1.7 мкм с коэффициентом формы 0.7 и дисперсоиды $L1_2-Al_3(Sc, Zr)$ -фазы размером 10–12 нм. Накопленная деформация

$\Sigma e = 14.4$ обеспечивала формирование однородной структуры со средним размером частиц фазы Al_9FeNi 1.1 мкм и их коэффициентом формы 0.9, при этом параметры частиц $L1_2$ -фазы не менялись. С увеличением накопленной деформации с 4.8 до 9.6 доля рекристаллизованной структуры в центральном поперечном сечении образца увеличилась с 10 до 70%, а при 14.4 достигла 90%.

После ВИК с накопленной деформацией 14.4 средний размер зерен составил 1.3 мкм, доля малоугловых границ 20%. Благодаря ультрамелкозернистой структуре, наноразмерным дисперсоидам $L1_2$ -фазы и субструктурному упрочнению сплав демонстрировал высокие прочностные характеристики, предел текучести 440 МПа, предел прочности 475 МПа при относительном удлинении 7%.

Постдеформационный отжиг при 460°C обеспечил формирование однородной рекристаллизованной структуры с размером зерна 1.6 мкм и долей малоугловых границ субзерен 8%. Благодаря термически стабильной ультрамелкозернистой структуре отжиг после ВИК обеспечивает сочетание повышенных для рекристаллизованного состояния характеристик прочности (предел текучести 230 МПа, предел прочности 345 МПа) при относительном удлинении 24%.

Анализ деформационного поведения и механических свойств выполнен в рамках гранта НШ-1752.2022.4, микроструктурный и конечно-элементный анализ в рамках задач РНФ 17-79-20426. ПЭМ выполнена в Центре коллективного пользования МИСИС “Материаловедение и металлургия”, оснащеном за счет проекта Государственного задания РФ на закупку оборудования № 075-15-2021-696.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim H.W., Kang S.B., Tsuji N., Minamino Y.* Elongation increase in ultra-fine grained Al–Fe–Si alloy sheets // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 1737–1749.
2. *Fritsch S., Wagner M.F.* On the Effect of Natural Aging Prior to Low Temperature ECAP of a High-Strength Aluminum Alloy // *Metals.* 2018. V. 8. P. 63–73.
3. *Nikulin I., Kipelova A., Malopheyev S., Kaibyshev R.* Effect of second phase particles on grain refinement during equal-channel angular pressing of an Al–Mg–Mn alloy // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 487–479.
4. *Valiev R.Z., Langdon T.G.* Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // *Prog. Mater. Sci.* 2006. V. 51. P. 881–981.
5. *Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдииков О.Ш., Михайловская А.В., Маркушев М.В.* Структура алюминиевого сплава Al–Cu–Mg, криопрокатанного с различной степенью // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 7. С. 714–722.

6. *Bhatta L., Pesin A., Zhilyaev A.P., Tandon P., Kong C., Yu H.* Recent Development of Superplasticity in Aluminum Alloys: A Review // *Metals*. 2020. V. 10. P. 77–103.
7. *Kumar N.* Severe Plastic Deformation of Al–Mg–Si Alloys Processed Through Rolling Techniques: A Review // *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2022. V. 11. P. 353–404.
8. *Kumar N., Owolabi G.M., Jayaganthan R.* Al 6082 alloy strengthening through low strain multi-axial forging // *Mater. Charact.* 2019. V. 155. P. 109761.
9. *Noda M., Hirohashi M., Funami K.* Low temperature superplasticity and its deformation mechanism in grain refinement of Al–Mg alloy by multi-axial alternative forging // *J. Japan Inst. Met.* 2003. V. 67. P. 98–105.
10. *Mironov S.Y., Salishchev G.A., Myshlyayev M.M., Pippan R.* Evolution of misorientation distribution during warm ‘abc’ forging of commercial-purity titanium // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 418. P. 257–267.
11. *Zhang Z., Wang T., Lin P.* Effect of forging steps on microstructure evolution and mechanical properties of Ti–6Al–4V alloy during multidirectional isothermal forging // *Procedia Manuf.* 2020. V. 50. P. 817–821.
12. *Nguyen M.T., Le V.T., Le M.H., Nguyen T.A.* Superplastic properties in a Ti₅Al₃Mo_{1.5}V titan alloy processed by multidirectional forging process // *Mater. Lett.* 2022. V. 307. P. 131004.
13. *Ситдиков О.Ш., Автократова Е.В., Атанов Б.И., Маркушев М.В.* Влияние всесторонней изотермическойковки на формирование ультрамелкозернистойструктуры в сплаве 1570С // *Неорганич. материалы*. 2022. V. 58. P. 569–580.
14. *Imayev V.M., Gaisin R.A., Gaisina E.R., Imayev R.M.* Microstructure, processing and mechanical properties of a titanium alloy Ti–20Zr–6.5Al–3.3Mo–0.3Si–0.1B // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 696. P. 137–145.
15. *Sun J., Wang X., Li J., Shu D., Wang S., Peng P., Mao Q., Liu T., Lu X., Li Y., Zhu D., Wang G., Qin W.* Enhanced mechanical properties of ultrafine-lamella 304L stainless steel processed by multidirectional hot forging // *Vacuum*. 2021. V. 187. P. 110116.
16. *Soleymani V., Eghbali B.* Grain Refinement in a Low Carbon Steel Through Multidirectional Forging // *J. Iron Steel Res. Int.* 2012. V. 19. P. 74–78.
17. *Ramesh S., Anne G., Bhat N., Aithal G., Shivananda Nayaka H., Arya S.* Surface modification of multi-directional forged biodegradable Mg–Zn alloy by ball burnishing process: Modeling and analysis using deep neural network // *J. Manuf. Process.* 2021. V. 68. P. 423–434.
18. *Cui J., Yang H., Zhou Y., Tan J., Chen X., Song J., Huang G., Zheng K., Jin Y., Jiang B., Pan F.* Optimizing the microstructures and enhancing the mechanical properties of AZ81 alloy by adding TC4 particles // *Mater. Sci. Eng. A*. 2023. V. 863. P. 144518.
19. *Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Serebryany V.N., Martynenko N.S., Lukyanova E.A., Rokhlin L.L., Birbilis N., Dobatkin S.V., Estrin Y.Z.* Effect of multiaxial deformation on structure, mechanical properties, and corrosion resistance of a Mg–Ca alloy // *J. Magnes. Alloy*. 2022. V. 10. P. 266–280.
20. *Юрченко Н.Ю., Степанов Н.Д., Салищев Г.А., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Рохлин Л.Л., Добаткин С.В.* Изучение закономерностей структурообразования при сжатии для выбора режимов мультисековой деформации сплава системы Mg–Ca // *Металлы*. 2018. Т. 6. С. 38–53.
21. *Zhang S., Wu L., Gu T., Shi Y., Tian X., Li H., Hou H., Zhao Y.* Effect of microstructure on the mechanical properties of ultrafine-grained Cu–Al–Ni alloys processed by deformation and annealing // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 923. P. 166413.
22. *Shahriyari F., Shaeri M.H., Dashti A., Zarei Z., Noghani M.T., Cho J.H., Djavanroodi F.* Evolution of mechanical properties, microstructure and texture and of various brass alloys processed by multi-directional forging // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V. 831. P. 142149.
23. *Zhang R., Li Z., Sheng X., Gao Y., Lei Q.* Grain refinement and mechanical properties improvements in a high strength Cu–Ni–Si alloy during multidirectional forging // *Fusion Eng. Des.* 2020. V. 159. P. 111766.
24. *Ситдиков О.Ш.* Влияние всестороннейковки на формирование мелкозернистой микроструктуры в высокопрочном алюминиевом сплаве // *Письма о матер*. 2013. Т. 3. С. 215–220.
25. *Cherukuri B., Nedkova T.S., Srinivasan R.* A comparison of the properties of SPD-processed AA-6061 by equal-channel angular pressing, multi-axial compressions/forgings and accumulative roll bonding // *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. V. 410–411. P. 394–397.
26. *Wang D., Zhang W., Huang S., Yi Y., He H.* Effect of three-dimensional deformation at different temperatures on microstructure, strength, fracture toughness and corrosion resistance of 7A85 aluminum alloy // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 928. P. 167200.
27. *Das B., Dixit U.S., Panda B.N.* Effects of Multi-axis Forging on Mechanical and Microstructural Properties of AA6061-T6 Aluminum Alloy / *Advances in Forming, Machining and Automation. Select Proceedings of AIMTDR 2021*. Springer, 2022. P. 47–59.
28. *Sitdikov O., Goloborodko A., Sakai T., Miura H., Kaibyshev R.* Grain Refinement in As-Cast 7475 Al Alloy under Hot Multiaxial Deformation // *Mater. Sci. Forum*. 2003. V. 426–432. P. 381–386.
29. *Kumar N., Jayaganthan R., Owolabi G.M.* Grain refinement mechanism in 6082 Al alloy fabricated by cryomultiaxial forging // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V. 833. P. 142518.
30. *Sarath Chandra Reddy G., Manjunath L.H., Manjunath G.K.* Development of Al 6061 MWCNT MMC processed by Multi-Directional Forging // *Mater. Today Proc.* 2022. V. 54. P. 196–198.
31. *Chen Q., Geng H., Zhang H., Li X., Chen G.* Microstructure and mechanical properties of in situ TiB₂–TiAl₃/2024Al composite subjected to multidirectional forging // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 21. P. 2827–2840.
32. *Panov D.O., Sokolovsky V.S., Stepanov N.D., Zherebitsov S.V., Panin P.V., Volokitina E.I., Nochovnaya N.A., Salishchev G.A.* Effect of interlamellar spacing on strength-ductility combination of β-solidi-

- fied γ -TiAl based alloy with fully lamellar structure // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 862. P. 144458.
33. *Kuznetsov A.V., Shaisultanov D.G., Stepanov N., Salishchev G.A., Senkov O.N.* Superplasticity of AlCo-CrCuFeNi High Entropy Alloy // Mater. Sci. Forum. 2012. V. 735. P. 146–151.
 34. *Sitdikov O., Garipova R., Avtokratova E., Mukhametdinova O., Markushev M.* Effect of temperature of isothermal multidirectional forging on microstructure development in the Al-Mg alloy with nano-size aluminides of Sc and Zr // J. Alloys Compd. 2018. V. 746. P. 520–531.
 35. *Sakai T., Miura H., Goloborodko A., Sitdikov O.* Continuous dynamic recrystallization during the transient severe deformation of aluminum alloy 7475 // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 153–162.
 36. *Sitdikov O., Avtokratova E., Markushev M.* Development of Ultrafine Grain Structure in an Al-Mg-Mn-Sc-Zr Alloy During High-Temperature Multidirectional Isothermal Forging // Met. Mater. Int. 2021. V. 27. P. 2743–2755.
 37. *He H., Chen K., Yi Y., You W., Guo Y., Wang B., Tang J., Guo W., Huang S.* Influence of Forging Temperature on the Microstructures and Mechanical Properties of a Multi-Directionally Forged Al-Cu-Li Alloy // Met. Mater. Int. 2022. V. 28. P. 433–447.
 38. *Montazeri-pour M., Parsa M.H., Jafarian H.R., Taieban S.* Microstructural and mechanical properties of AA1100 aluminum processed by multi-axial incremental forging and shearing // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 705–716.
 39. *Kishchik M.S., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Mosleh A.O., AbuShanab W.S., Portnoy V.K.* Effect of multidirectional forging on the grain structure and mechanical properties of the Al-Mg-Mn alloy // Materials. 2018. V. 11. P. 2166.
 40. *Ситдииков О.Ш., Автократова Е.В., Мухаметдинова О.Э., Гарипова Р.Н., Ильясов Р.Р., Маркушев М.В.* Микроструктура, механические свойства и термическая стабильность ультрамелкозернистого Al-Mg-Sc-Zr сплава, полученного всесторонней изотермической ковкой // Materials Physics and Mechanics. 2017. Т. 33. С. 137–151.
 41. *Кищик А.А., Михайловская А.В., Левченко В.С., Портной В.К.* Формирование микроструктуры и сверхпластичность магналиев // ФММ. 2017. Т. 6. № 1. С. 101–108.
 42. *Kishchik A.A., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Rofman O.V., Portnoy V.K.* Al-Mg-Fe-Ni based alloy for high strain rate superplastic forming // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 718. P. 190–197.
 43. *Mikhaylovskaya A.V., Kishchik M.S., Kotov A.D., Tabachkova N.Y.* Grain refinement during isothermal multidirectional forging due to β -phase heterogenization in Al-Mg-based alloys // Mater. Lett. 2022. V. 321. P. 132412.
 44. *Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Y., Ghayoumabadi M.E., Cheverikin V.V., Mikhaylovskaya A.V.* Joint effect of quasicrystalline icosahedral and $L1_2$ -structured phases precipitation on the grain structure and mechanical properties of aluminum-based alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 87. P. 196–206.
 45. *Чурюмов А.Ю., Михайловская А.В., Котов А.Д., Базлов А.И., Портной В.К.* Разработка математических моделей связи показателей сверхпластичности с параметрами структуры алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si // ФММ. 2013. Т. 114. № 3. С. 297–304.
 46. *Mikhaylovskaya A.V., Ryazantseva M.A., Portnoy V.K.* Effect of eutectic particles on the grain size control and the superplasticity of aluminium alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 7306–7309.
 47. *Alemdag Y., Karabiyik S., Mikhaylovskaya A. V., Kishchik M.S., Purcek G.* Effect of multi-directional hot forging process on the microstructure and mechanical properties of Al-Si based alloy containing high amount of Zn and Cu // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 803. P. 140709.
 48. *Wang B., Yi Y., He H., Huang S.* Effects of deformation temperature on second-phase particles and mechanical properties of multidirectionally-forged 2A14 aluminum alloy // J. Alloys Compd. 2021. V. 871. P. 159459.
 49. *Кищик А.А., Михайловская А.В., Кищик М.С., Котов А.Д.* Влияние всесторонней изотермическойковки на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al-Mg-Mn-Cr // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 543–549.
 50. *Forbord B., Hallem H., Ryum N., Marthinsen K.* Precipitation and recrystallisation in Al-Mn-Zr with and without Sc // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 387–389. P. 936–939.
 51. *Sitdikov O., Avtokratova E., Markushev M.* Influence of strain rate on grain refinement in the Al-Mg-Sc-Zr alloy during high-temperature multidirectional isothermal forging // Mater. Charact. 2019. V. 157. P. 109885.
 52. *Chuvil'deev V.N., Gryaznov M.Y., Shotin S.V., Kopylov V.I., Nokhrin A.V., Likhniitskii C.V., Murashov A.A., Bobrov A.A., Tabachkova N.Y., Pirozhnikova O.E.* Investigation of superplasticity and dynamic grain growth in ultrafine-grained Al-0.5% Mg-Sc alloys // J. Alloys Compd. 2021. V. 877. P. 160099.
 53. *Мочуговский А.Г., Барков Р.Ю., Михайловская А.В., Логинова И.С., Яковцева О.А., Поздняков А.В.* Структура и свойства сплавов Al-4.5Mg-0.15Zr с добавкой Er, Y или Yb // ФММ. 2022. Т. 123. № 5. С. 499–506.
 54. *Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Левченко В.С.* Влияние Yb на фазовый состав и механические свойства сплавов Al-Mg-Mn-Zr-Sc и Al-Mg-Cr-Zr-Sc с низкой концентрацией скандия // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 93–98.
 55. *Buckingham R.C., Argyrakis C., Hardy M.C., Biroasca S.* The effect of strain distribution on microstructural developments during forging in a newly developed nickel base superalloy // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 654. P. 317–328.
 56. *Doherty R.D., Hughes D.A., Humphreys F.J., Jonas J.J., Juul Jensen D., Kassner M.E., King W.E., McNelley T.R., McQueen H.J., Rollett A.D.* Current issues in recrystal-

- lization: A review // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 238. P. 219–274.
57. *Manohar P.A., Ferry M., Chandra T.* Five Decades of the Zener Equation // ISIJ Int. 1998. V. 38. C. 913–924.
58. *Buken H., Kozeschnik E.* Modeling Static Recrystallization in Al–Mg Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2021. V. 52. P. 544–552.
59. *Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V.* Comparison of precipitation kinetics and mechanical properties in Zr and Sc-bearing aluminum-based alloys // Mater. Lett. 2020. V. 275. P. 128096.
60. *Mikhaylovskaya A.V., Kishchik A.A., Kotov A.D., Rofman O.V., Tabachkova N.Y.* Precipitation behavior and high strain rate superplasticity in a novel fine-grained aluminum based alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 760. P. 37–46.
61. *Sitdikov O., Avtokratova E., Latypova O., Markushev M.* Structure, strength and superplasticity of ultrafine-grained 1570C aluminum alloy subjected to different thermomechanical processing routes based on severe plastic deformation // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2021. V. 31. P. 887–900.
62. *Sitdikov O.Sh., Avtokratova E.V., Ilyasov R.R., Markushev M.V.* Structure and Mechanical Properties of the Aluminum Alloy 1570C after Multidirectional Forging with Decreasing Temperature and Subsequent Rolling // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1431. P. 012053.
63. *Avtokratova E., Sitdikov O., Markushev M., Linderov M., Merson D., Vinogradov A.* The processing route towards outstanding performance of the severely deformed Al–Mg–Mn–Sc–Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 806. P. 140818.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.71:539.89:539.4

ВЛИЯНИЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al–Ca–Cu

© 2023 г. С. О. Рогачев^{a, b, *}, Е. А. Наумова^a, Н. Ю. Табачкова^a, Д. В. Тен^a,
Р. В. Сундеев^a, М. Ю. Задорожный^c

^aНИТУ МИСИС, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^bИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия

^cМосковский политехнический университет, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, 107023 Россия

*e-mail: csaap@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 13.05.2023 г.

Для улучшения баланса прочности и пластичности сплава Al–6% Ca–8% Cu (мас. %) применена деформация методом кручения под высоким давлением (КВД) с последующим отжигом. Структура сплава в литом состоянии состояла в основном из двух эвтектик [(Al) + AlCaCu] и [(Al) + (Al,Cu)₄Ca + AlCaCu]. КВД с тремя оборотами приводит к формированию преимущественно субмикроструктуры, измельчению эвтектических частиц и их более равномерному распределению в объеме образца, сегрегированию кальция из частиц AlCuCa и (Al,Cu)₄Ca и пересыщению твердого раствора (Al) медью. Такая структура обеспечивает упрочнение сплава в 3.5 раза, но способствует его охрупчиванию. Последующий отжиг при 400°C позволяет достичь хорошего баланса прочности и пластичности сплава.

Ключевые слова: большие пластические деформации, кручение под высоким давлением, алюминиевые сплавы, эвтектика, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600314, **EDN:** WVMRHO

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным способом повышения прочностных свойств алюминия и его сплавов является использование методов больших пластических деформаций (кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование, аккумуляруемая прокатка, ротационная ковка и др.) [1–9]. Однако у такого способа упрочнения есть недостаток – наблюдаемое во многих случаях, наряду с многократным повышением прочности, снижение пластичности материала. Так, в работе [10] деформация методом кручения под высоким давлением обработанного на твердый раствор сплава Al–Cu–Mg привела к 2-кратному повышению прочности, однако образцы при растяжении разрушались в упругой области.

Хорошо известно, что оптимизацией режимов деформационно-термической обработки часто можно улучшить пластичность алюминиевого сплава при сохранении высокой прочности [1].

В последнее время появилось значительное количество исследований алюминиевых сплавов, легированных кальцием [11, 12]. Эти сплавы высокотехнологичны при литье и деформационной обработке, имеют пониженную плотность и вы-

сокую коррозионную стойкость, средние и высокие прочностные свойства. Как правило, структура этих сплавов включает алюминиевый твердый раствор (Al) и большую долю эвтектики [(Al) + Al₄Ca] и/или набор более сложных многокомпонентных высокодисперсных эвтектик. Такие сплавы можно назвать “естественные композиты”. Кроме того, имеется возможность упрочнять алюминиевый твердый раствор (Al) традиционными элементами (Zn, Mg, Cu), поскольку кальций практически нерастворим в алюминии. Ранее было установлено, что цинк и медь растворяются не только в (Al), но и в эвтектической фазе Al₄Ca, образуя соединения (Al,Zn)₄Ca и (Al,Cu)₄Ca. Система Al–Ca–Cu изучалась авторами работы [13]. Представляет интерес исследовать возможность улучшить комплекс механических свойств сплавов этой системы методами больших пластических деформаций, поскольку закалка и старение не дают максимального эффекта из-за перераспределения меди между (Al) и фазой Al₄Ca.

В данной работе метод кручения под высоким давлением с последующим отжигом применен для улучшения баланса прочности и пластичности сплава Al–6% Ca–8% Cu.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования взят экспериментальный алюминиевый сплав Al–6% Ca–8% Cu (мас. %) в исходно литом состоянии.

Деформацию методом кручения под высоким давлением (КВД) осуществляли на установке типа наковальни Бриджмена со стесненной геометрией штампов на образцах диаметрами 9 и 20 мм и исходной толщиной 0.7 и 1.4 мм соответственно, при комнатной температуре и давлении $P = 6$ ГПа. Для образцов диаметром 9 мм число оборотов составило $N = 1; 5$ и 10 , а для образцов диаметром 20 мм – $N = 1; 3$ и 5 .

Электронно-микроскопические исследования проводили на тонких фольгах с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Фольги готовили, утоняя КВД-диски диаметром 20 мм до толщины ~ 100 мкм механическим шлифованием. Далее из утоненного диска с использованием лазерного излучения вырезали пробы диаметром 3 мм и окончательно утоняли их с помощью струйной электрополировки в электролите состава: азотная кислота + метанол. Химический анализ частиц и твердого раствора (Al) проводили с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Размер структурных элементов (кристаллиты, частицы) измеряли по светлопольным изображениям в программе ImageExpert (не менее 100 измерений для образца каждого состояния). Дополнительно структуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN VEGA Compact.

Микротвердость по Виккерсу сплава в литом состоянии и после КВД измеряли с помощью микротвердомера Micromet 5101 при нагрузке 50 г. Для литого образца делали 9 отпечатков индентором случайным образом. Микротвердость образцов после КВД измеряли на двух взаимноперпендикулярных диаметрах нижней полированной поверхности; шаг измерения составил 0.5 и 1 мм для образцов диаметром 9 и 20 мм, соответственно (по три измерения на точку).

Для изучения термической стабильности упрочненного состояния образцы диаметром 20 мм после КВД нагревали в электропечи в интервале температур от 100 до 400°C (с шагом в 50°C и выдержкой 1 ч), охлаждали и измеряли микротвердость в трех зонах образца: на периферии, на середине радиуса и в центре (по 6 измерений на точку).

Для испытаний на растяжение использовали плоские миниатюрные образцы общей длиной 12 мм и длиной рабочей части 5 мм, вырезанные из сплава до и после КВД, причем в последнем случае рабочая часть разрывного образца соответствовала середине радиуса КВД-диска диаметром 20 мм. Испытания проводили с помощью маши-

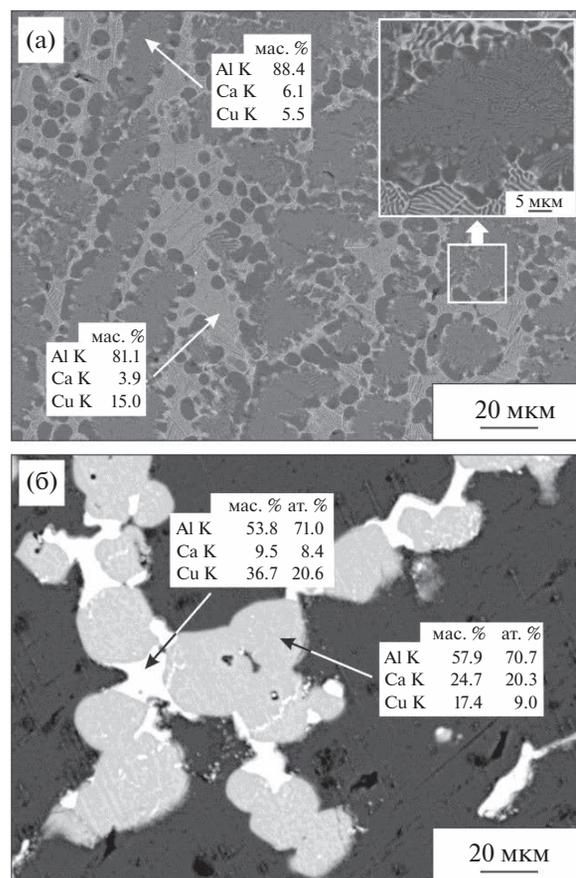


Рис. 1. Микроструктура сплава Al–6% Ca–8% Cu (а) в литом состоянии и (б) после отжига при 580°C, 3 ч (СЭМ).

ны INSTRON 5966 со скоростью растяжения 0.002 с^{-1} . Испытывали по 3 образца на каждое состояние сплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура сплава в литом состоянии показана на рис. 1а. Согласно данным МРСА, она содержит две эвтектики, расположенные в виде чередующихся полос шириной 10–20 мкм: в состав светлой, менее дисперсной эвтектики входит около 4 мас. % Ca и около 15 мас. % Cu, а более тонкая серая эвтектика содержит около 6 мас. % Ca и 5.5 мас. % Cu. Из ранее проведенных работ известно, что медь в Al–Ca сплавах растворяется в соединении Al_4Ca , замещая атомы алюминия. При этом образуется фаза $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$ [13].

Небольшое (около 2 мас. %) количество меди находится в твердом растворе. Учитывая высокое содержание меди в светлой эвтектике можно предположить, что в ней присутствует уже тройное соединение AlCaCu . Серая эвтектика имеет более тонкое строение, поэтому можно предположить,

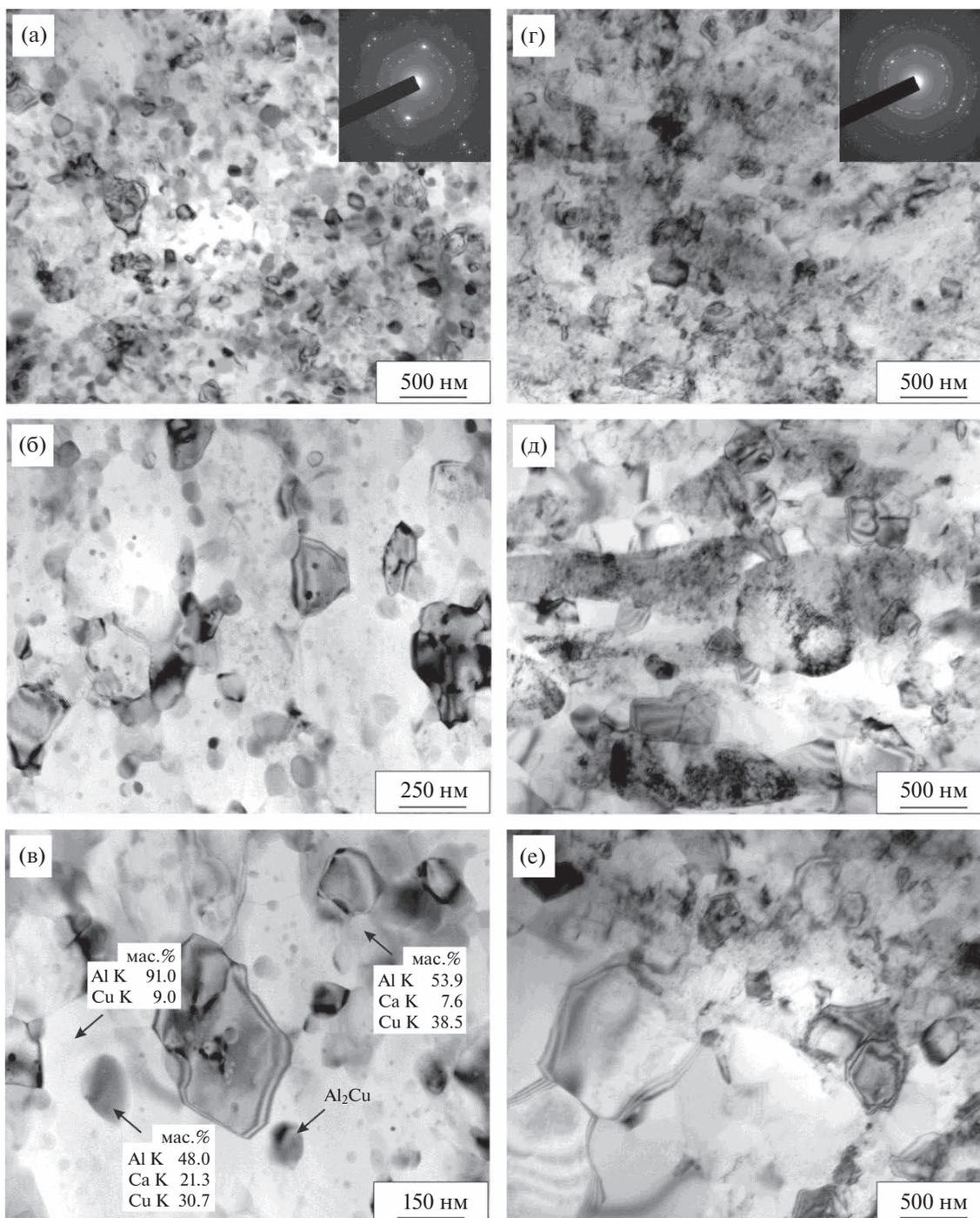


Рис. 2. Микроструктура образца сплава Al–6% Ca–8% Cu диаметром 20 мм после КВД с числом оборотов $N = 3$ (ПЭМ): (а–в) вблизи середины радиуса; (г–е) между серединой радиуса и центром (а–в) при разном увеличении, (г–е) разные участки структуры.

что это тройная эвтектика $[(Al) + (Al,Cu)_4Ca + AlCaCu]$. Кроме этого в структуре сплава присутствовало малое количество фазы Al_2Cu .

Для уточнения состава эвтектики сплав подвергли отжигу при $580^\circ C$, 3 ч с целью укрупнения частиц и получения более равновесного состояния (рис. 1б). Данные МРСА подтвердили наличие фа-

зы $(Al,Cu)_4Ca$, содержащей 24.7 мас. % Ca и 17.4 мас. % Cu и тройного соединения $AlCaCu$, содержащего 9.5 мас. % Ca и 36.7 мас. % Cu.

Микроструктура сплава, полученная в образце диаметром 20 мм после трех оборотов КВД, показана на рис. 2. КВД привело к формированию преимущественно субмикроструктурной структуры

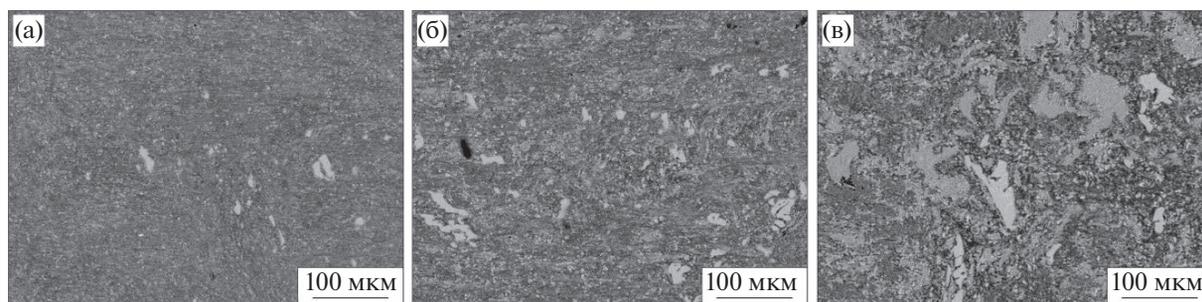


Рис. 3. Микроструктура образца сплава Al–6% Ca–8% Cu диаметром 20 мм после КВД с числом оборотов $N = 3$ (СЭМ): а – периферия; б – середина радиуса; в – центр.

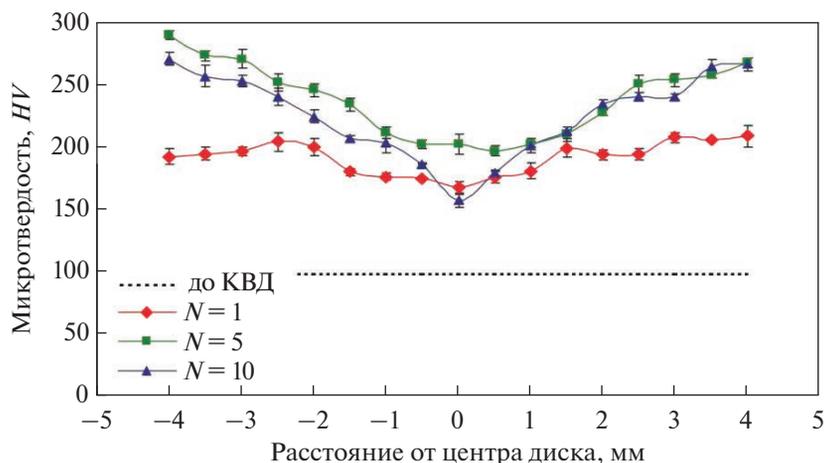


Рис. 4. Распределение значений микротвердости по поверхности образцов сплава Al–6% Ca–8% Cu диаметром 9 мм после КВД.

ры с повышенной плотностью дислокаций. Преобладающий размер кристаллитов составил 100–200 нм, однако встречаются кристаллиты размером до 600–700 нм (рис. 2а–2в). Кроме этого, в результате КВД эвтектические частицы измельчаются и более равномерно распределяются в объеме образца. Размер частиц после КВД лежит в диапазоне от 100 до 10 нм. По данным МРСА присутствуют частицы нескольких типов – частицы тройного соединения AlCuCa с различным соотношением кальция и меди и частицы Al₂Cu. Также наблюдаются полупрозрачные области структуры, которые обогащены кальцием и могут являться местами его сегрегаций. Концентрация меди в твердом растворе (Al) достигает 6–10 мас. %. Таким образом, в процессе КВД происходит перераспределение Cu между твердым раствором (Al) и частицами (Al, Cu)₄Ca и AlCaCu, а также обеднение этих частиц кальцием.

С удалением от периферии диска к его центру структура становится более неоднородной (рис. 2г–2е). Уменьшение дисперсности структуры в направлении от периферии диска к его цен-

тру хорошо видно на СЭМ-изображениях; в центре образца сохраняются большие области неизмельченной эвтектики (рис. 3).

Микротвердость литого сплава составила 98 ± 2 HV. Характер изменения микротвердости с увеличением числа оборотов КВД различен для образцов диаметром 9 и 20 мм. Так, в образцах диаметром 9 мм после КВД с 1-м оборотом значения микротвердости равномерно повышаются до 190 ± 2 HV, т.е. в 2 раза (рис. 4). Увеличение числа оборотов до $N = 5$ приводит к появлению градиента микротвердости на поверхности образца: значения микротвердости монотонно увеличиваются от центра к периферии диска. Максимальные значения на периферии достигают 270 ± 12 HV, что в 2.7 раз выше микротвердости литого сплава. Увеличение числа оборотов до $N = 10$, напротив, вызывает небольшое снижение микротвердости, что ранее наблюдалось и на других сплавах [14].

В образцах диаметром 20 мм после КВД уже с 1-м оборотом образуется градиент микротвердости: значения микротвердости на краях диска повышаются до 240 ± 12 HV, т.е. в 2.5 раза, в то время

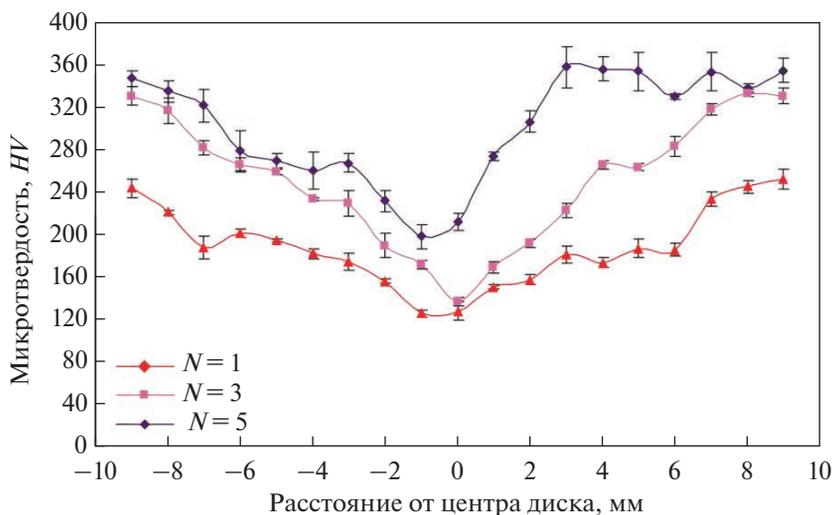


Рис. 5. Распределение значений микротвердости по поверхности образцов сплава Al–6% Ca–8% Si диаметром 20 мм после КВД.

как в центре составляют 130 ± 12 HV (рис. 5). С увеличением числа оборотов до $N = 3$ градиент микротвердости усиливается за счет увеличения микротвердости на периферии – до 327 ± 10 HV. Увеличение числа оборотов до $N = 5$ вызывает повышение микротвердости в центре диска до 211 ± 8 HV, в то время как микротвердость на периферии увеличивается слабо – до 341 ± 12 HV. При этом усиливается неоднородность распределения микротвердости по поверхности диска, что может быть связано с образованием длинных (до 5 мм) трещин в процессе КВД и вызванным этим неоднородным пластическим течением образца. Из-за появления трещин число оборотов для образцов диаметром 20 мм ограничивали $N = 5$. Таким образом, при одинаковом числе оборотов на пе-

риферии образцов диаметром 20 мм микротвердость более высокая по сравнению с образцами диаметром 9 мм.

Упрочненное состояние сплава, достигнутое за счет КВД, сохраняется после отжига при температуре около 150°C (рис. 6). Повышение температуры отжига до 200°C (выдержка 1 ч) вызывает снижение микротвердости на 15–25%. Дальнейшее повышение температуры отжига до 250 – 400°C приводит к монотонному снижению микротвердости.

При этом наименьший темп снижения микротвердости наблюдается в центре диска – в среднем на 4% на каждые 50°C . Темп снижения микротвердости на середине радиуса диска и на его периферии сопоставим – в среднем на 15 и 18% на каждые 50°C соответственно. При всех температурах отжига наибольшая микротвердость сохраняется на периферии диска, наименьшая – в его центре, однако с повышением температуры отжига разница в значениях микротвердости между периферией и центром диска уменьшается. После отжига при 400°C микротвердость в центре диска соответствует микротвердости сплава в литом состоянии, а на периферии – выше на 20%.

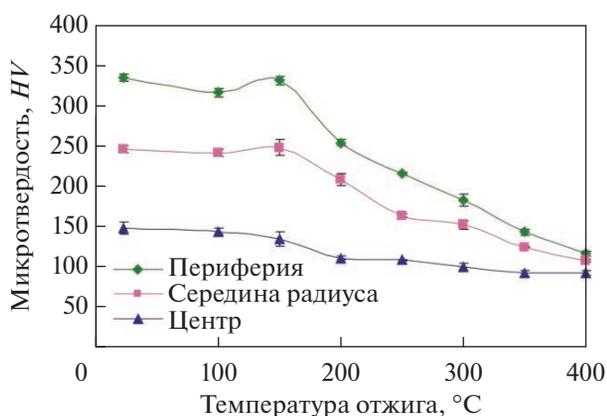


Рис. 6. Изменение микротвердости при нагреве с изохронными выдержками образца сплава Al–6% Ca–8% Si диаметром 20 мм после КВД с числом оборотов $N = 3$.

Микроструктура образца диаметром 20 мм после КВД с числом оборотов $N = 3$ и последующего отжига при 400°C показана на рис. 7. Отжиг приводит к росту кристаллитов в ~ 2.5 раза и уменьшению плотности дислокаций в теле кристаллитов (рис. 7а, 7б). В структуре преобладают большеугловыми границами, размером 350–500 нм, но встречаются и кристаллиты размером до 1 мкм. Кроме этого наблюдается существенное уменьшение количества частиц вторых фаз в структуре за счет их укрупнения и

коалесценции. При этом концентрация меди в твердом растворе (Al) уменьшается до 1–3 мас. %. Преобладающий размер частиц составил 300–500 нм (рис. 7а), но сохраняются и наноразмерные частицы 10–20 нм (рис. 7в).

Механические свойства, полученные при растяжении образцов сплава до и после КВД, приведены в табл. 1.

В исходном литом состоянии пределы текучести и прочности сплава составили 173 и 186 МПа, соответственно, при практически нулевом относительном удлинении.

Разрушение при растяжении образцов после 3-х оборотов КВД происходит еще в упругой области при напряжении около 150 МПа из-за сильного охрупчивания сплава в процессе КВД и образования трещин. Это связано с сильным упрочнением твердого раствора (Al) из-за его пересыщения медью, а также с большой плотностью дисперсных частиц в структуре, которые, с одной стороны, обеспечивают упрочнение сплава по механизму Орована, с другой – сильно уменьшают величину пробега дислокаций, что и приводит к потере пластичности.

Отжиг сплава после КВД с числом оборотов $N = 3$ при температуре 250 и 350°C в течение 1 ч вызывает резкое увеличение прочности сплава – до 490 и 337 МПа соответственно, однако пластичность остается нулевой, и разрушение образцов также происходит в упругой области.

С повышением температуры отжига до 400°C на кривой растяжения появляется область локализованной деформации, относительное удлинение сплава увеличивается в среднем до 4%, при этом пределы текучести и прочности составляют 334 и 345 МПа соответственно, что в 2 раза выше по сравнению с характеристиками сплава в литом состоянии. Это связано с изменением микроструктуры сплава при отжиге. Рост зерна, уменьшение плотности дислокаций и обеднение твердого раствора (Al) медью приводят к снижению прочности. Рост и коалесценция мелких частиц приводит к увеличению расстояния между смежными частицами, что также снижает эффективность упрочнения по механизму Орована, но при этом увеличивает длину пробега дислокаций, что способствует увеличению пластичности.

Несколько больший уровень прочности достигается на сплаве после КВД с числом оборотов $N = 5$ и отжига при 400°C, однако относительное удлинение не превышает 1.5%.

Наибольшая прочность (в 2.5 раза выше по сравнению с прочностью литого сплава) при относительном удлинении около 1% достигается на сплаве после КВД с числом оборотов $N = 1$ и отжига при 250°C.

Таким образом, только сочетание деформации КВД на 3-и оборота с отжигом при 400°C обеспе-

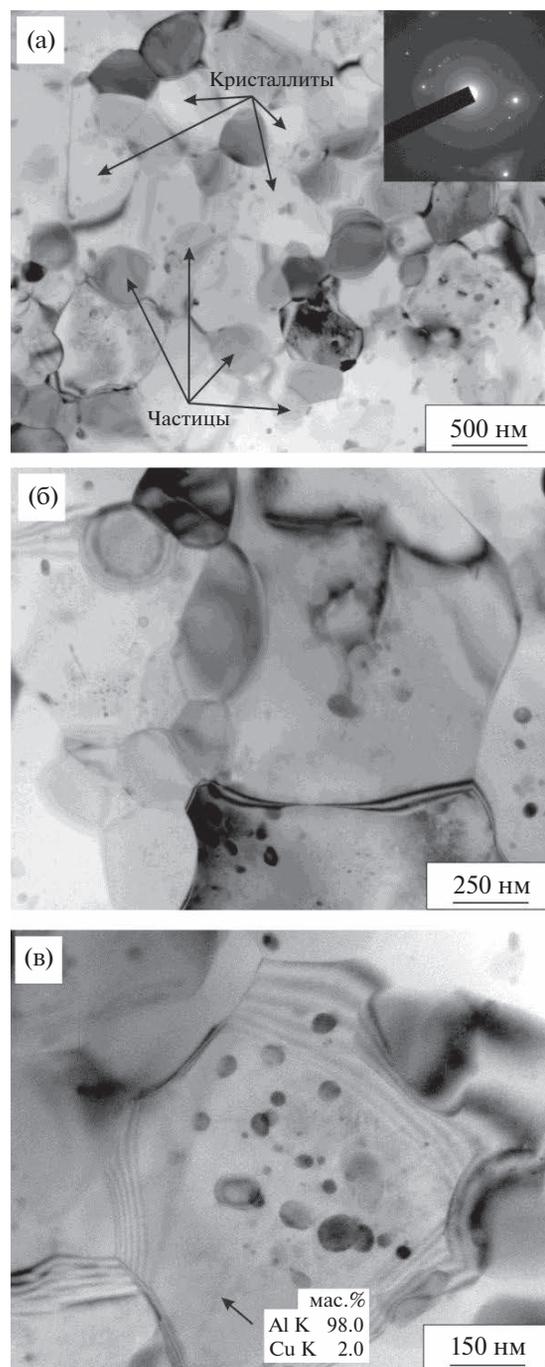


Рис. 7. Микроструктура сплава Al–6% Ca–8% Cu после КВД (середины радиуса образца диаметром 20 мм) с числом оборотов $N = 3$ и последующего отжига при 400°C (ПЭМ) (а–в) при разном увеличении.

чивает сочетание высокой прочности и удовлетворительной пластичности сплава. Можно предположить, что низкая пластичность образца после одного оборота связана с сохранением сильно неоднородной структуры в сплаве, а после 5-ти оборотов – с образованием трещин в образце еще в процессе КВД.

Таблица 1. Механические свойства сплава Al–6% Ca–8% Cu до и после КВД и отжига

Сплав, обработка	Режим отжига	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Литой	Без отжига	173 ± 6	186 ± 5	0
КВД, N = 1	250°C, 1 ч	430 ± 6	484 ± 7	1.0 ± 0.5
КВД, N = 3	Без отжига	–	150 ± 18	0
КВД, N = 3	250°C, 1 ч	–	490 ± 12	0
КВД, N = 3	350°C, 1 ч	–	337 ± 28	0
КВД, N = 3	400°C, 1 ч	334 ± 11	345 ± 14	4 ± 1
КВД, N = 5	400°C, 1 ч	346 ± 9	375 ± 9	1.0 ± 0.5

ВЫВОДЫ

1. В сплаве Al–6% Ca–8% Cu (мас. %) деформация КВД с тремя оборотами приводит к формированию преимущественно субмикроструктурной структуры, измельчению эвтектических частиц и их более равномерному распределению в объеме образца, сегрегированию кальция из частиц AlCuCa и (Al, Cu)₄Ca и пересыщению твердого раствора (Al) медью до 6–10 мас. %.

2. Отжиг после КВД при температуре 400°C (выдержка 1 час) приводит к росту кристаллитов в ~2.5 раза, росту и коалесценции частиц, уменьшению плотности дислокаций в теле кристаллитов и уменьшению концентрации меди в твердом растворе (Al) до 1–3 мас. %.

3. Деформация КВД и отжиг при температуре 400°C позволяет достичь хорошего баланса прочности и пластичности сплава: пределы текучести и прочности сплава составляют 334 и 345 МПа соответственно, что в 2 раза выше по сравнению с характеристиками литого сплава, при относительном удлинении 3–5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Horita Z., Fujinami T., Nemoto M., Langdon T.G. Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys: grain refinement, thermal stability and tensile properties // *Metal. Mater. Trans. A*. 2000. V. 31. P. 691–701.
- Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Пилюгин В.П., Толмачев Т.П. Структура алюминиевого сплава АМЦ после кручения под высоким давлением в жидком азоте // *ФММ*. 2013. Т. 114. № 8. С. 725–730.
- Lanjewar H., Kestens L.A.I., Verleysen P. Damage and strengthening mechanisms in severely deformed commercially pure aluminum: Experiments and modeling // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V. 800. P. 140224.
- Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Хафизова Э.Д., Ганеев А.В., Голубовский Е.Р., Волков М.Е. Прочность и усталость ультрамелкозернистого алюминиевого сплава АК4-1 // *Вестник УГАТУ*. 2012. Т. 16. № 8(53). С. 104–109.
- Leo P., Cerri E., De Marco P.P., Roven H.J. Properties and deformation behaviour of severe plastic deformed aluminium alloys // *J. Mater. Proces. Techn.* 2007. V. 182. P. 207–214.
- Мавлютов А.М., Касаткин И.А., Мурашкин М.Ю., Валцев Р.З., Орлова Т.С. Влияние микроструктуры на физико-механические свойства алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si, наноструктурированного интенсивной пластической деформацией // *ФТТ*. 2015. Т. 57. № 10. С. 1998–2004.
- Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Magurina M.Yu., Sundeev R.V., Veligzhanin A.A. Structure and mechanical properties of Al–Ca-alloys processed by severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 767. P. 138410.
- Кикин П.Ю., Мишакин В.В., Перевезенцев В.Н., Землякова Н.В., Кассина Н.В. Исследование корреляции структурных параметров и механических свойств с акустическими характеристиками ультрамелкозернистого алюминиевого сплава 1421 // *Вопр. материаловедения*. 2008. № 3(55). С. 19–24.
- Yang Y., Nie J., Mao Q., Zhao Y. Improving the combination of electrical conductivity and tensile strength of Al 1070 by rotary swaging deformation // *Results in Physics*. 2019. V. 13. P. 102236.
- Khafizova E., Islamgaliev R. Effect of severe plastic deformation on the structure and mechanical properties of Al–Cu–Mg alloy // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 63. P. 012081.
- Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. Structure, phase composition, and strengthening of cast Al–Ca–Mg–Sc alloys // *Phys. Metal. Metal.* 2016. V. 117. № 2. P. 188–194.
- Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D.Y., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the Al–Ca–Ni–Mn alloy manufactured by laser-powder bed fusion // *Mater. Letters*. 2021. V. 285. P. 129074.
- Летягин Н.В., Шуркин П.К., Нгуен З., Кошмин А.Н. Влияние термомодеформационной обработки на структуру и механические свойства сплава Al₃Ca₁Cu_{1.5}Mn // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 8. С. 873–879.
- Sauvage X., Cuvilly F., Russell A., Edalati K. Understanding the role of Ca segregation on thermal stability, electrical resistivity and mechanical strength of nanostructured aluminum // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V. 798. P. 140108.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

DOI: 10.31857/S001532302396001X, EDN: IJCDHX

Тематика журнала

Тематика журнала “Физика Металлов и Металловедение” охватывает широкий спектр физики конденсированного состояния вещества, связанной с металлами и металловедением и включает следующие рубрики:

• Магнетизм, магнитные материалы и спинтроника

(магнитные фазовые переходы, магнитные структуры, магнитотвердые и магнитомягкие магнитные материалы, магнитные полупроводники, магнетизм неупорядоченных систем, мультиферроики и сегнетоэлектрики, низкоразмерный магнетизм, магнетизм поверхности и интерфейсов, наноматгнетизм, спиновый транспорт, спиновые волны, спиновая релаксация, спиновый резонанс, нейтронное магнитное рассеяние);

• Электронная структура, сильно коррелированные системы и электронный транспорт

(многочастичные методы, теория функционала плотности, модель Хаббарда и родственные модели, тяжелые фермионы, топологические изоляторы, метаматериалы, фазовые переходы металл-изолятор, электронный транспорт, гальваномагнитные явления, оптические свойства, оптическая и рентгеновская спектроскопия, сверхпроводимость и сверхпроводящие материалы);

• Физика поверхности, интерфейсов и наноразмерная физика

(структура поверхности металла, поверхностные зонды, различная спектроскопия, интерфейсы, граница раздела металл-полупроводник, электронная структура поверхности и интерфейсов, динамика поверхности, взаимодействия на поверхностях, мезоскопические системы, микроструктуры, слоистые материалы, наноструктуры, металлические сверхрешетки, фуллерены, графен, нанотрубки, нанокластеры, тонкие пленки, молекулярная электроника, туннелирование и другие явления квантового переноса);

• Структура, фазовые переходы и диффузионные явления

(моно- и поликристаллические металлические материалы, неупорядоченные системы, позиционный и композиционный беспорядок, сплавы,

новые фазы, дефектные структуры, структурные исследования и спектроскопия);

• Механические свойства

(прочность, пластичность, твердость, хрупкость, вязкость, ударопрочность, трибология, эффекты облучения, покрытия, физика высокого давления).

Типы публикуемых работ

• Оригинальные исследования, не публиковавшиеся ранее.

• Обзорные статьи (перед написанием авторы должны представить план статьи в редакционную коллегию).

ПОРЯДОК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РАБОТЫ

• Согласно требованиям издательства ООО “ИКЦ АКАДЕМКНИГА” и РАН с 2020 года статьи в журнал “Физика металлов и металловедение” принимаются только через портал электронной редакционно-издательской системы (РИС). Для отправки статьи Вам необходимо зарегистрироваться как автору через портал РИС по адресу: <https://publish.sciencejournals.ru/login?lang=ru>. Подробные инструкции по работе на портале будут доступны в Вашем личном кабинете.

• Посылаемая в журнал статья должна иметь направление учреждения. Исключение составляют работы, выполненные авторами вне учреждения. В этом случае название учреждения не должно фигурировать в тексте статьи.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ

• Объем оригинальной статьи обычно должен составлять от 4 до 15 журнальных страниц, подготовленных в шаблоне в текстовом редакторе MS Word (https://fmm.imp.uran.ru/FMM_template.doc), включая список литературы, таблицы, рисунки и подписи к ним.

• В Приложении следует указать фамилии авторов в английской транскрипции и предлагаемый перевод названия статьи на английский язык. Здесь же можно указать те термины, при переводе которых на английский язык, по мнению авторов, могут возникнуть затруднения.

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ВАРИАНТА СТАТЬИ

- В состав электронной версии должны входить:

1. Файл, содержащий основной текст статьи с иллюстрациями и таблицами, подготовленный с использованием шаблона. Допускается представление статей в формате TeX или LaTeX, подготовленных в стиле, подобном приведенному в шаблоне.

2. Файлы, содержащие иллюстрации. Допускается использование цветных рисунков. В электронной версии статьи цветные рисунки бесплатны. В печатной версии статьи по умолчанию

цветные рисунки печатаются бесплатно в черно-белом варианте или за дополнительную плату издательству в цветном. Для полутоновых фотографий и штриховых рисунков желательно использовать формат TIFF. Требуемое разрешение для сканируемых штриховых рисунков – 600 точек на дюйм, для сканируемых полутоновых рисунков и фотографий – не менее 300 точек на дюйм. Рисунки, подготовленные в программах векторной графики, следует представлять в формате программы, в которой они сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator, FreeHand, или в формате EPS. Каждый файл должен содержать один рисунок.