

УДК 539.5

## ЭВОЛЮЦИЯ НАНОТВЕРДОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ПРИ НАЛОЖЕНИИ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. Ю. Д. Заворотнев<sup>а</sup>, Г. С. Давдян<sup>б</sup>, В. Н. Варюхин<sup>а</sup>, А. Г. Петренко<sup>а</sup>,  
Е. Ю. Томашевская<sup>с</sup>, Б. Б. Страумал<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, 283048 Россия

<sup>б</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черногловка, 142432 Россия

<sup>с</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, 283048 Россия

\*e-mail: [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 02.03.2024 г.

Принята к публикации 02.03.2024 г.

На основе феноменологической теории в приближении Ландау разработана модель для описания экспериментов по измерению нанотвердости двухкомпонентных растворов на основе титана при наложении кручения под высоким давлением. Определены возможные механизмы появления в эксперименте несимметричности этой величины относительно середины радиуса цилиндрического образца. Дополнительно изучено поведение радиальной и угловой составляющих нанотвердости при наличии точечного дефекта в изучаемом материале.

**Ключевые слова:** кручение под высоким давлением, параметр порядка, теория Ландау, фазовые превращения, крутящий момент.

DOI: 10.31857/S1028096024060066, EDN: DVQFOK

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в промышленности широко применяются титановые сплавы [1–4]. Характеристики этих соединений можно целенаправленно менять с помощью различных легирующих элементов [5–7]. Однако сегодня увеличивается потребность в принципиально новых конструкционных материалах [8–10]. Например, упрочненные жаропрочные сплавы уже не могут в полной мере удовлетворять требованиям авиакосмической техники. Поэтому возникает потребность исследования сплавов с другими возможными добавками. В [11] были измерены нанотвердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) для трех сплавов – Ti–2.5 мас. % Ni, Ti–2 мас. % Cr и Ti–2.2 мас. % Fe, предварительно отожженных в двухфазной области фазовой диаграммы ( $\alpha$ Ti + интерметаллид) и подвергнутых затем кручению под высоким давлением. Титановый сплав с добавлением никеля показал самые высокие значения  $H$  и  $E$ , они изменяются равномерно от центра к краю образца, и после кручения под высоким давлением сплав содержал две фазы –  $\alpha$  и  $\omega$ . Нанотвердость сплава Ti–2.5 мас. % Ni

вдоль радиуса образца по поверхности меняется незначительно – от минимального 4.8 ГПа до максимального значения 5.2 ГПа, как и модуль Юнга (от 121 до 155 ГПа). Максимумы значений  $H$  и  $E$  приходятся на середину радиуса образца. Сплав Ti–2.2 мас. % Fe ведет себя по-другому: наличие в нем четырех фаз –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  и TiFe – приводит к сильному разбросу измеряемых значений  $H$  и  $E$ : от 4.4 до 2.0 ГПа и от 131 до 12 ГПа соответственно. Обработка диаграмм  $P$ – $h$  (здесь  $P$  – величина нагрузки,  $h$  – глубина отпечатка) позволила связать нанотвердость материала с его ползучестью. Однако эта работа носит сугубо экспериментальный характер, и, следовательно, возникает необходимость теоретического осмысления полученных результатов. В настоящей работе поставленная задача рассмотрена с помощью феноменологической теории Ландау.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Теория Ландау показала неплохие результаты при изучении двухкомпонентных растворов на основе меди [12–18] за пределами области упругости. Удовлетворительное согласие с экспе-

риментом было получено при изучении сдвигов фазовых границ при наложении неразрушающего кручения под высоким давлением, изменении параметров решетки, распространении кинка. В указанных работах зависимость момента кручения от числа оборотов аппроксимирована гиперболическим тангенсом. Поскольку в настоящей работе не исследуется зависимость наблюдаемых параметров от момента, соответствующая величина не будет фигурировать явно и будет включена в феноменологические константы. Кроме этого, в потенциал не будут включены инварианты Лифшица, которые ответственны за образование спиральной структуры с вектором распространения по оси  $OZ$ , поскольку рассматриваются эффекты, возникающие в перпендикулярной плоскости  $XOY$ . Как указано выше, это будет распределение параметра порядка по радиусу и углу в плоскости  $XOY$ , а также нанотвердости в идеальном кристалле и в кристалле с одним точечным дефектом.

В [19] отмечено, что двухкомпонентные растворы фактически не являются кристаллами, поскольку они не имеют решеточного строения. Однако, если применить приближение виртуального кристалла [20], то восстанавливается трансляционная инвариантность и можно ввести обобщенный векторный параметр порядка, который характеризует изменение линейных размеров и формы элементарной ячейки виртуальной решетки при некоторых воздействиях. В эксперименте это выражается в изменении межплоскостного расстояния в кристаллической решетке и изменении ее параметров [21, 22]. Следовательно, при рассмотрении поставленной задачи можно применить феноменологическую теорию Ландау. Запишем неравновесный термодинамический потенциал в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_0 = & \gamma_1 \left[ \left( \frac{\partial q(x, y)}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial q(x, y)}{\partial y} \right)^2 \right] + \\ & + \frac{\alpha_1}{2} q^2(x, y) + \frac{\alpha_2}{4} q^4(x, y) + \frac{\alpha_3}{6} q^6(x, y) + \\ & + \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left( x, x + (-1)^i \Delta x, y \right) q^2(x, y) q^2 \left( x + (-1)^i \Delta x, y \right) + \\ & + \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left( x, y, y + (-1)^i \Delta y \right) q^2(x, y) q^2 \left( x, y + (-1)^i \Delta y \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\alpha_i, \gamma_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – феноменологические параметры, слагаемые с производными описывают неоднородности структуры в плоскости  $XOY$ , две последние суммы ответственны за взаимодействие с ближайшими соседями,  $q(x, y)$  – параметр порядка.

В эксперименте, описанном в [11], фактически на образец действуют два вращающих момента, направленных в разные стороны. Эти моменты приводят к разным знакам деформации края и центра образца. В результате, как указано в [11], в случае идеального, без примесей, образца на половине радиуса происходит аннигиляция, и деформация отсутствует. Фактически имеет место антисимметричное относительно невозмущенного состояния распределение параметра порядка и максимальная прочность образца на половине радиуса. Однако присутствие какого-либо дефекта приводит к нарушению симметрии и искажению распределения параметра порядка по радиусу.

Пусть к образцу мгновенно приложены два противоположных момента. Рассмотрим временное распределение параметра порядка по радиусу и углу. Временная зависимость параметра порядка в процессе наложения кручения под высоким давлением описывается с помощью уравнения Ландау–Халатникова в виде:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\gamma_{ij} \frac{\delta \Phi}{\delta q_j}, \quad (i = x, y), \quad (2)$$

где  $\Phi$  – функционал свободной энергии,

$$\frac{\delta \Phi}{\delta q} = \sum_k (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} \frac{\partial \Phi}{\partial \left( \frac{\partial^k q}{\partial z^k} \right)}$$

– функциональная производная,  $t$  – время,  $\gamma_{ij}$  ( $i = x, y$ ) – матрица кинетических коэффициентов, характеризующей скорость релаксации системы в положение равновесия,  $q_i$  – компоненты векторного параметра порядка системы. В дальнейшем будем предполагать, что кинетические коэффициенты  $\gamma_{ij}$  ( $i = x, y$ ) постоянны и для простоты пренебрежем перекрестными эффектами между различными компонентами параметра порядка  $\gamma_{xy} = \gamma_{yx} = 0$ . Параметр порядка представляет собой линейную комбинацию смещений атомов в процессе фазового перехода. В эксперименте это выражается в изменении межплоскостного расстояния в кристаллической решетке и ее параметров [21, 22].

Поскольку при постановке эксперимента использовался цилиндрический образец, рассмотрим задачу в цилиндрической системе координат, после перехода в которую получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} = & -\gamma_{ii} \left( -\gamma_1 \left( \frac{\partial^2 q(r, \varphi)}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial q(r, \varphi)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 q(r, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) + \\ & + \alpha_1 q(r, \varphi) + \alpha_2 (q(r, \varphi))^3 + \alpha_3 (q(r, \varphi))^5 + \\ & + 2 \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left( r, r + (-1)^i \Delta r, \varphi \right) q(r, \varphi) q^2 \left( r + (-1)^i \Delta r, \varphi \right) + \\ & + 2 \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left( r, \varphi, \varphi + (-1)^i \Delta \varphi \right) q(r, \varphi) q^2 \left( r, \varphi, \varphi + (-1)^i \Delta \varphi \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $r, \varphi$  – полярные координаты, характеризующие положение атома,  $\Delta r, \Delta \varphi$  – радиальное и угловое расстояния до ближайших соседей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим две ситуации: идеальный кристалл; кристалл, в котором на некотором расстоянии от центра находится точечный дефект. В первом случае в отсутствие проскальзывания при решении уравнения (3) краевые условия должны быть одинаковыми по модулю и разными по знаку. По аналогии с результатами [13–15] можно предположить, что при разных температурах отжига имеют место разные величины искажений элементарной ячейки. Также при некоторой температуре отжига должно быть стационарное состояние, при котором отсутствует деформация элементарной ячейки, что подтверждают полученные в [3–5] результаты. То есть такое состояние обладает наибольшей нанотвердостью, и при наложении кручения под высоким давлением теоретически никаких изменений не происходит. Отсюда следует вывод, что все графики зависимости нанотвердости от радиуса должны иметь общую точку максимума, соответствующую стационарному состоянию. Результаты вычисления представлены на рис. 1 и качественно показывают распределение параметра порядка по радиусу в различные моменты времени при условии, что имеет место высокая температура отжига и, соответственно, малое начальное искажение. На рис. 2 приведены соответствующие распределения значений нанотвердости  $HP$  по радиусу, которое вычисляли по формуле:

$$HP = R \frac{a}{a + |q|}, \quad (4)$$

где  $a$  – параметр недеформированной решетки,  $q$  – отклонение параметра решетки от идеального, которое фактически совпадает с введенным ранее параметром порядка,  $R$  – несущественный для качественного рассмотрения параметр.

Видно, что в соответствии с приведенными выше рассуждениями в середине радиуса иска-

жения равны нулю (рис. 1). Следовательно, здесь находится и максимум твердости (рис. 2). Однако в конечном состоянии поведение графика  $HP$  отличается от данных эксперимента (рис. 2, [11]). По-видимому, такое расхождение вызвано малым числом измерений. Как известно из статистики, для надежной интерпретации любой кривой необходимо иметь точек измерений на три больше, чем параметров кривой. В частности, прямая линия имеет два параметра. Поэтому для того, чтобы выборка экспериментальных измерений была репрезентативной для надежной интерпретации линейной зависимости, необходимо иметь минимум пять экспериментальных точек. Любая кривая имеет большее число параметров, и, следовательно, необходимо иметь больший объем выборки. В [11] кривая прочности на рис. 2 построена на основе трех точек, что

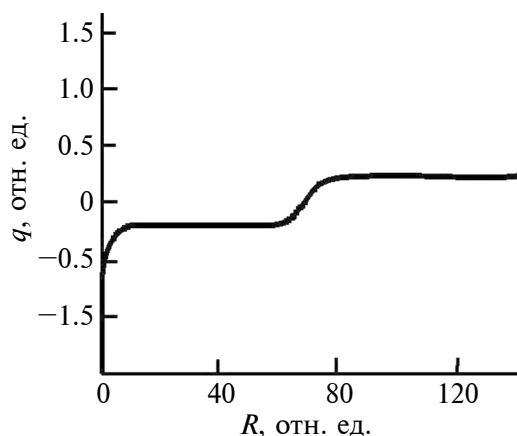


Рис. 1. Конечное по времени распределение параметра порядка по радиусу.

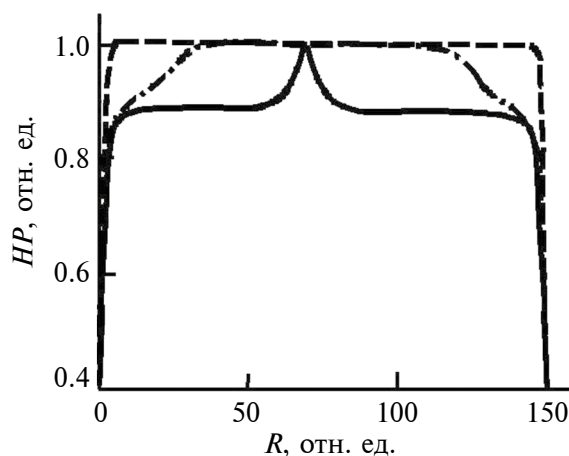


Рис. 2. Распределение твердости образца по радиусу: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальное время, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

явно недостаточно для надежной интерпретации поведения  $HP$ . Еще одной возможной причиной может быть приближение ближайших соседей. В реальном кристалле во взаимодействии участвует большое число атомов. Нельзя исключать и вероятность того, что теория не полна и не учитывает некоторые важные механизмы, влияющие на поведение параметра порядка при кручении.

Представляет интерес исследование поведения параметра порядка и  $HP$  в условиях проскальзывания образца, которое может осуществляться как в центре, так и на краях. В этом случае стационарного состояния можно не достичь. Следует различать два вида проскальзывания: сильное, при котором деформации в центре и на краях одного знака и различны по модулю; слабое, при котором деформации в центре и на краях различны по знаку и по модулю. В случае сильного и слабого проскальзывания графики временной зависимости  $HP$  представлен на рис. 3, 4. В случае сильного проскальзывания на графике зависимости твердости отсутствует центральный пик (рис. 3) и кривая качественно совпадает с соответствующей зависимостью для  $Ti-2.2 \text{ мас. \% Fe}$  (рис. 2, [11]).

На рис. 5 приведена зависимость  $HP$  в случае, когда значения параметра порядка в центре и на краю примерно равны стационарному и меньше, но различны по модулю. Видно, что отсутствует максимум внутри интервала значений радиуса, и кривая качественно соответствует экспериментальной кривой для  $Ti-2 \text{ мас. \% Cr}$  (рис. 2, [11]). В случае, если параметр порядка в центре примерно равен стационарному и больше, чем его значение на краю, появляется локальный максимум (рис. 6), что свидетельствует о достижимости стационарного состояния.

Предположим, что при некотором значении радиуса, не равном середине, и при некотором угле находится точечный дефект, который характеризуется определенным значением параметра порядка. На рис. 7 представлена временная эволюция распределения параметра порядка по радиусу в направлении дефекта. Очевидно, что аномалия вносит существенное возмущение в распределение. В точке нахождения дефекта наблюдается локальный минимум нанопрочности. Также имеет место локальный максимум, что свидетельствует о пересечении стационарного состояния. Представляет интерес распределение нанопрочности по углу в окрестности точки нахождения дефекта. На рис. 8 представлена зависимость параметра порядка по углу, а на рис. 9 – соответствующая зависимость нанопрочности. Видно, что эти зависимости носят осциллирующий характер. Ввиду того, что кривая параметра порядка четыре раза обращается в нуль, имеются четыре симметричные точки максимума нанотвердости (рис. 9).

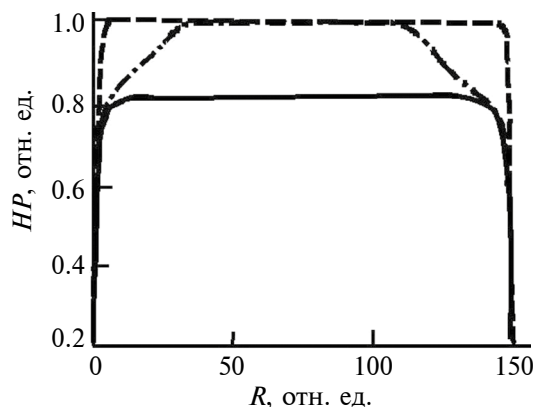


Рис. 3. Распределение твердости образца по радиусу в случае сильного проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

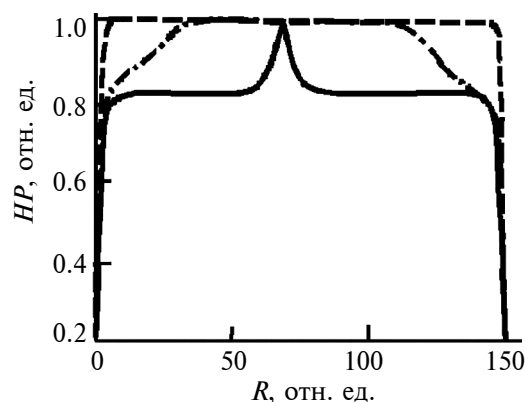


Рис. 4. Распределение твердости образца по радиусу в случае слабого проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

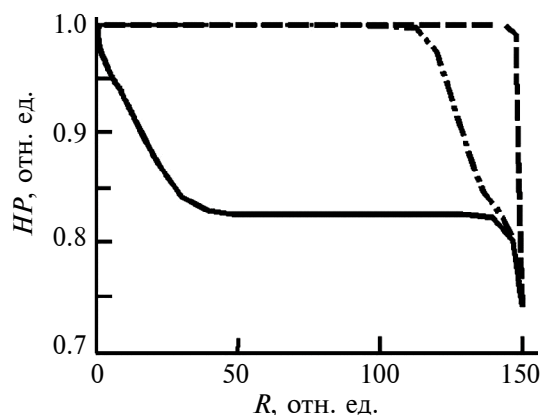
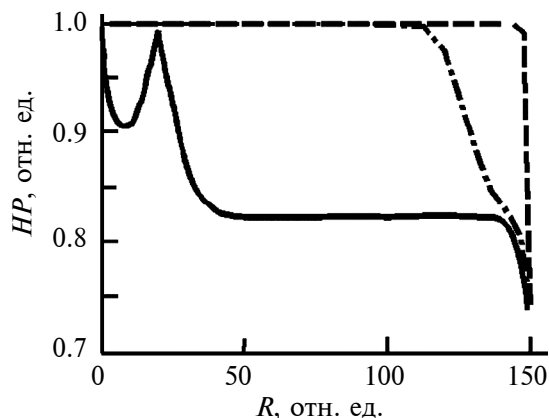
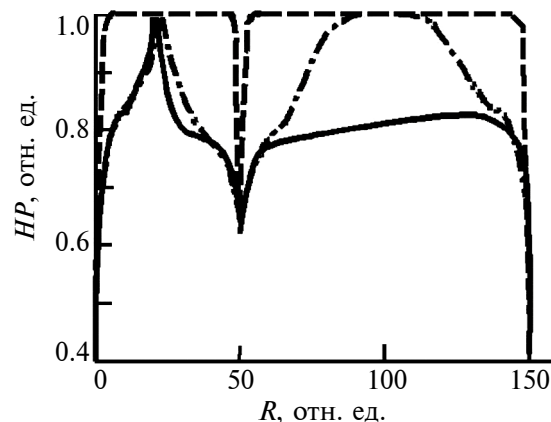


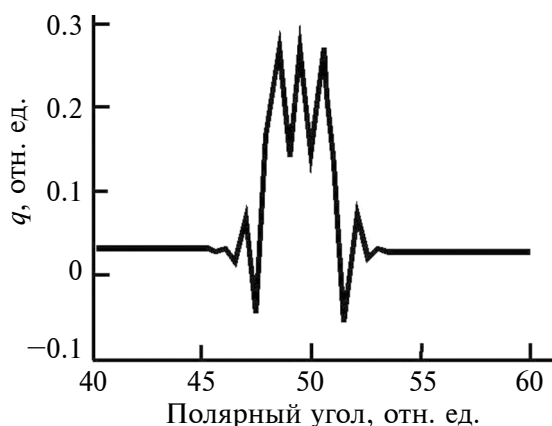
Рис. 5. Распределение твердости образца по радиусу в случае сильного проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно. Параметр порядка в центре меньше стационарного.



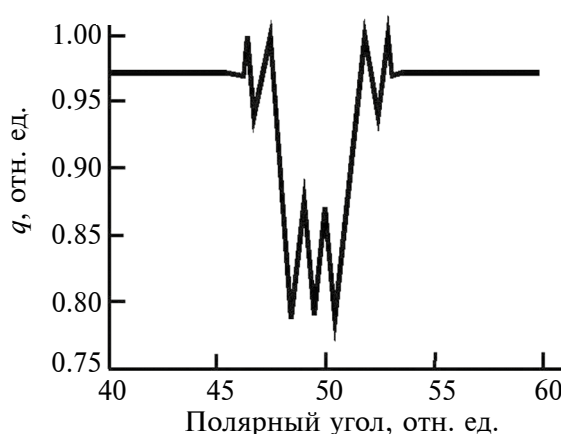
**Рис. 6.** Распределение твердости образца по радиусу в случае слабого проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно. Величины параметра порядка в центре и на краях разных знаков по отношению к стационарному.



**Рис. 7.** Распределение нанотвердости образца по радиусу в направлении дефекта: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.



**Рис. 8.** Распределение параметра порядка по углу в окрестности точки нахождения дефекта.



**Рис. 9.** Распределение нанотвердости по углу в окрестности точки нахождения дефекта.

## ВЫВОДЫ

На основе феноменологической теории в приближении Ландау показано, что в идеальном соединении максимум нанотвердости при кручении под высоким давлением находится в середине радиуса цилиндрического образца.

Предположение о возможности проскальзывания образца на краях и в центре позволило объяснить несимметричность значений нанотвердости относительно середины радиуса и сдвиг максимума нанотвердости.

Наличие в некоторой точке образца точечного дефекта приводит к существенному искажению зависимости радиальной и угловой составляющих нанотвердости. В месте нахождения дефекта имеет место локальный минимум нанотвердости, а в бли-

жайшей окрестности радиальная и угловая компоненты приобретают осциллирующий характер.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2023-609, грант № 13.2251.21.0224).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özyürek D., Tekeli S. // High Temp. Mater. Proc. 2011. V. 30. P. 175. <https://doi.org/0.1515/HTMP.2011.026>
2. Wang M., Lin X., Huang W. // Mater. Technol. 2016. V. 31. P. 90. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000079>

3. Cui C., Hu B.M., Zhao L., Liu S. // Mater. Design. 2011. V. 32. P. 1684. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>
4. Pramanik A., Basak A.K. // Metals. 2023. V. 13. P. 1536. <https://doi.org/10.3390/met13091536>
5. Zhao Z., Ji H., Zhong Y., Han C., Tang X. // Materials. 2022. V. 15. P. 8589. <https://doi.org/10.3390/ma15238589>
6. Hong X.D., Zheng H.R., Liang D. // Mater. Lett. 2021. V. 304. P. 130717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130717>
7. Thomas M., Jackson M. // Scripta Mater. 2012. V. 66. P. 1065. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.02.049>
8. Bolzoni L., Herraiz E., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. // Mater. Design. 2014. V. 60. P. 628. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.019>
9. Marković G., Manojlović V., Ružić J., Sokić M. // Materials. 2023. V. 16. P. 6355. <https://doi.org/10.3390/ma16196355>
10. Dai J., Zhu J., Chen C., Fei Weng F. // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 784. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.212>
11. Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Головин Ю.И., Афоникова Н.С., Пирожкова Т.С., Тюрин А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. Т. 15. № 11. С. 45. <https://doi.org/10.31857/S102809602111008X> (Gornakova A.S., Straumal B.B., Golovin Yu.I., Afonikova N.S., Pirozhkova T.S., Tyurin A.I. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 2021. V. 15. P. 1154. <https://doi.org/10.31857/S102809602111008X>).
12. Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Glezer A.M., Zakharov A.Yu., Tomashevskaya E.Yu. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1658. P. 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012080>
13. Korneva A., Kilmametov A., Zavorotnev Yu., Metlov L., Popova O., Baretzky B. // Mater. Lett. 2021. V. 302. P. 130386. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130386>
14. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Korneva A., Zieba P., Zavorotnev Y., Metlov L., Popova O., Baretzky B. // Crystals. 2021. V. 11. P. 766. <https://doi.org/10.3390/cryst11070766>
15. Заворотнев Ю.Д., Страумал П.Б., Томашевская Е.Ю., Страумал Б.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2024. № 3. С. 3.
16. Straumal P., Zavorotnev Y., Metlov L. Popova O. // Materials. 2022. V. 15. P. 6970. <https://doi.org/10.3390/ma15196970>
17. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Страумал П.Б., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю. // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. С. 1283. <https://doi.org/10.31857/S0015323022600964> (Straumal B.B., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Straumal P.B., Petrenko A.G., Tomashevskaya E.Yu. // Phys. Metal. Metallogr. 2023. V. 123. P. 1208. <https://doi.org/110.1134/S0031918X22601111>)
18. Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Томашевская Е.Ю. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 462. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52186.263>
19. Шубников А.В. // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1956. Т. 85. С. 108.
20. Эрнрейх Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов. М.: Мир, 1979. 200 с.
21. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L., Baretzky B., Kucheev Y.O., Zieba P., Korneva A., Molodov D.A. // Mater. Lett. 2014. V. 118. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.042>
22. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieba P. // Acta Mater. 2020. V. 195. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055>

## Evolution of Nanohardness of Binary Titanium-Based Solutions under High-Pressure Torsion

Yu. D. Zavorotnev<sup>1</sup>, G. C. Davdjan<sup>2</sup>, V. N. Varyukhin<sup>1</sup>, A. G. Petrenko<sup>1</sup>,  
E. Yu. Tomashevskaya<sup>3</sup>, B. B. Straumal<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia

<sup>2</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>3</sup>Tugan-Baranovskii Donetsk National University of Economics and Trade, Donetsk, 283048 Russia

\*e-mail: [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

Based on the phenomenological theory in the Landau approximation, a model has been developed to describe experiments on measuring the nanohardness of binary titanium-based solutions under high pressure torsion. Possible mechanisms for the appearance in the experiment of asymmetry of this quantity relative to the middle of the radius of a cylindrical sample are determined. Additionally, the behavior of the radial and angular components of nanohardness in the presence of a point defect in the material under study has been studied.

**Keywords:** high pressure torsion, order parameter, Landau theory, phase transformations, torsion torque.