

Том 125, Номер 6

ISSN 0015-3230

Июнь 2024



# ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 125, номер 6, 2024

---

---

## Электрические и магнитные свойства

Влияние магнитного поля на фазовые переходы  
антиферромагнитной модели Поттса

*М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев, М. А. Магомедов, М. К. Мазагаева* 637

Электрофизические свойства нержавеющей хромоникелевой стали  
при высоких давлениях и температурах в условиях ступенчатого ударного сжатия

*А. М. Молодец, А. А. Голышев* 646

Электрооптический эффект в гексагональных соединениях  $RFeO_3$

*В. В. Меньшенин, А. П. Носов* 656

---

## Структура, фазовые превращения и диффузия

Влияние двойников отжига на миграцию границ зерен в высокочистой меди

*Н. В. Сахаров, В. Н. Чувильдеев* 662

К вопросу о влиянии нагрева двухфазных легированных латуней  
на особенности морфологии интерметаллидных включений

*А. В. Святкин, А. М. Гнусина, Н. Н. Грызунова* 674

Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура  
в промышленном сплаве  $Ti-6Al-4V$  с глобулярной морфологией  
зерен  $\alpha$ -фазы. Плоскость прокатки

*В. Г. Пушин, Д. Ю. Распосиенко, Ю. Н. Горностырев,  
Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, Е. Б. Марченкова, А. Э. Свирид,  
О. Б. Наймарк, А. Н. Балахнин, В. А. Оборин* 686

Особенности структуры и свойства поверхности стабильной аустенитной стали,  
подвергнутой жидкостной цементации при пониженной температуре

*Р. А. Саврай, П. А. Скорынина, Ю. М. Колобылин* 699

Модификация поверхности  $Zr-Nb$ -сплава лазерной обработкой наносекундной длительности

*А. Н. Петрова, И. Г. Бродова, В. В. Астафьев, Д. Ю. Распосиенко,  
А. О. Курьшев, А. Н. Балахнин, С. В. Уваров, О. Б. Наймарк* 710

Фазово-структурное состояние сплавов  $\tau-MnAl(Ga)$ ,  
полученных при различных скоростях охлаждения

*А. С. Фортуна, Н. М. Вазинский, К. С. Нечаев, Т. А. Морозова,  
М. В. Горшенков, Д. Ю. Карпенков, Е. С. Малютина* 721

Влияние термокинетических условий превращения аустенита  
на структурно-фазовое состояние листового проката из низкоуглеродистой стали

*Ю. В. Хлебникова, И. Л. Яковлева, Л. Ю. Егорова, Т. Р. Суаридзе,  
Н. Л. Черненко, В. В. Рябов, С. В. Коротовская, Е. И. Хлусова* 732

---

## Прочность и пластичность

Расчет предела текучести поликристаллических материалов с гексагональной плотноупакованной решеткой при заданной текстуре

*А. Г. Кесарев*

745

Микроструктура изломов после сжатия в радиальном направлении кольцевых образцов из оболочечной аустенитной стали, облученной до повреждающей дозы более 100 сна

*Р. П. Карагерги, А. В. Козлов, В. Ю. Ярков, В. И. Пастухов, С. В. Барсанова,  
Т. А. Чурюмова, Н. М. Митрофанова, М. В. Леонтьева-Смирнова*

755

Исследование термической стабильности структуры и свойств слитков и тонких проводов из сплавов Al–Zr

*А. В. Комельков, А. В. Нохрин, А. А. Бобров, А. Н. Сысоев*

765

---

---

# Contents

---

---

Vol. 125, No. 6, 2024

---

---

## Electrical and Magnetic Properties

Influence of Magnetic Field on Phase Transitions  
in the Antiferromagnetic Potts Model

*M. K. Ramazanov, A. K. Murtazaev, M. A. Magomedov, and M. K. Mazagaeva* 637

Electrophysical Properties of Stainless Chromium–Nickel Steel at High Pressures  
and Temperatures at Stepwise Shock Compression

*A. M. Molodets and A. A. Golyshev* 646

Electro-Optic Effect in Hexagonal Compounds  $RFeO_3$

*V. V. Menshenin and A. P. Nosov* 656

---

## Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Effect of Annealing Twins on Grain Boundary Migration in High-Purity Copper

*N. V. Sakharov and V. N. Chuvil'deev* 662

On the Effect of Heating of Two-Phase Alloyed Brasses on Morphological Peculiarities  
of Intermetallic Inclusions

*A. V. Svyatkin, A. M. Gnusina, and N. N. Gryzunova* 674

Structural-Phase Transformations and Crystallographic Texture  
in Commercial Ti–6Al–4V Alloy with Globular Morphology  
of  $\alpha$ -Phase Grains: The Rolling Plane

*V. G. Pushin, D. Yu. Rasposienko, Yu. N. Gornostyrev, N. N. Kuranova, V. V. Makarov,  
E. B. Marchenkova, A. E. Svirid, O. B. Naimark, A. N. Balakhnin, and V. A. Oborin* 686

Structure and Surface Properties of Stable Austenitic Steel Subjected  
to Liquid Carburizing at Lowered Temperature

*R. A. Savrai, P. A. Skorynina, and Yu. M. Kolobylin* 699

Surface Modification of Zr–Nb Alloy by Nanosecond Pulse Laser Processing

*A. N. Petrova, I. G. Brodova, V. V. Astafiev, D. Yu. Rasposienko,  
A. O. Kuryshv, A. N. Balakhnin, S. V. Uvarov, and O. B. Naimark* 710

Phase-Structural State of  $\tau$ -MnAl(Ga) Alloys Prepared at Different Cooling Rates

*A. S. Fortuna, N. M. Vazhinskii, K. S. Nechaev, T. A. Morozova,  
M. V. Gorshenkov, D. Yu. Karpenkov, and E. S. Malyutina* 721

Effect of Thermal-Kinetic Conditions of Austenite Transformation  
on the Structural-Phase State of Low-Carbon Steel Sheets

*Yu. V. Khlebnikova, I. L. Yakovleva, L. Yu. Egorova, T. R. Suaridze,  
N. L. Chernenko, V. V. Ryabov, S. V. Korotovskaya, and E. I. Khlusova* 732

---

## Strength and Plasticity

Calculation of the Yield Strength of Polycrystalline Materials with a Hexagonal Close-Packed Lattice at a Given Texture

*A. G. Kesarev*

745

Microstructure of Fracture Surfaces after Radial Compression of Annular Specimens Made of Cladding Austenitic Steel Exposed to Damaging Dose above 100 dpa

*R. P. Karagergi, A. V. Kozlov, V. Yu. Yarkov, V. I. Pastukhov, S. V. Barsanova,  
T. A. Churyumova, N. M. Mitrofanova, and M. V. Leont'eva-Smirnova*

755

Thermal Stability of Microstructure and Properties of Ingots and Fine Wires from Al–Zr Alloys

*A. V. Komelkov, A. V. Nokhrin, A. A. Bobrov, and A. N. Sysoev*

765

---

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

### ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА

© 2024 г. М. К. Рамазанов<sup>а,\*</sup>, А. К. Мургазаев<sup>а</sup>, М. А. Магомедов<sup>а</sup>, М. К. Мазагаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

\*e-mail: sheikh77@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 11.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

На основе репличного обменного алгоритма метода Монте-Карло проведено исследование влияния внешнего магнитного поля на фазовые переходы и термодинамические свойства двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q=4$  на гексагональной решетке. Исследования проведены в интервале значений внешнего магнитного поля  $0.0 \leq h \leq 10.0$ . Магнитное поле измеряется в относительных единицах обменного взаимодействия ближайших соседей  $|J_1|$ . Получены магнитные структуры основного состояния и проведен анализ характера фазовых переходов в рассмотренном интервале поля. Установлено, что в интервалах  $0.0 \leq h \leq 3.0$  и  $6.0 \leq h \leq 6.5$  наблюдается фазовый переход первого рода. Показано, что при значениях внешнего магнитного поля  $h = 3.5$  и  $5.5$  система является фрустрированной, а в интервалах магнитного поля  $4.0 \leq h \leq 5.0$  и  $7.0 \leq h \leq 8.5$  система находится вблизи режима фрустраций. Обнаружено, что сильные магнитные поля ( $h \geq 9.0$ ) подавляют фазовый переход в системе.

*Ключевые слова:* модель Поттса, метод Монте-Карло, фазовый переход, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0015323024060016, EDN: WRQFEQ

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время хорошо известно, что эффекты фрустраций играют важную роль в магнитных системах. Экспериментальные [1, 2], теоретические [3–5] и численные [5, 6] исследования позволили установить, что магнитные системы с фрустрациями во многом проявляют свойства, отличные от соответствующих нефрустрированных систем. Это отличие отражается прежде всего в богатом разнообразии фаз и фазовых переходов (ФП), что обусловлено сильным вырождением и высокой чувствительностью фрустрированных систем к различного рода возмущающим факторам [6–9]. К возмущающим факторам можно отнести внешнее магнитное поле, спин-спиновые обменные взаимодействия, в том числе и следующих за ближайшими соседями, немагнитные примеси, наведенную или структурную анизотропию, тепловые и квантовые флуктуации и др. Изучение влияния внешних возмущающих факторов на ФП и термодинамические свойства магнитных спиновых систем является одной из принципиальных задач физики конденсированного

состояния. Это обусловлено тем, что различные классы искусственных магнитных материалов (сверхтонкие магнитные пленки, различные многослойные магнитные системы, нанопроволоки, системы магнитных наночастиц и нанокластеров и др.) демонстрируют широкий спектр необычных физических свойств при учете внешних факторов [10–13]. Так, например, в нанослоях магнитных металлов наведенная одноосная анизотропия может во много раз превышать величину магнитокристаллической анизотропии, а также приводить к образованию уникальных пространственно-неоднородных состояний и вызывать необычные ориентационные эффекты. В ряде таких систем влияние наведенной анизотропии носит конкурирующий характер, что приводит к сложным процессам намагничивания, особенно при отклонении магнитного поля от симметричных направлений [14–16].

Для изучения ФП, магнитных и термодинамических свойств в магнитных спиновых системах успешно используются спиновые решеточные модели, одной из них является модель Поттса [17]. Научный интерес обусловлен тем, что модель Поттса служит основой теоретиче-

ского описания широкого круга физических свойств и магнитных явлений в физике конденсированных сред. К числу таких сред относятся некоторые классы адсорбированных газов на графите, сложные анизотропные ферромагнетики кубической структуры, различные многослойные магнитные системы, спиновые стекла, многокомпонентные сплавы и жидкие смеси. На основе модели Поттса с различным числом состояний спина могут быть описаны структурные ФП во многих материалах [18, 19]. В качестве примера веществ, описываемых моделью Поттса и обладающих структурой гексагональной решетки, можно привести адсорбированные пленки: адсорбированные атомы водорода (2×2)–2H/Ni(111) на поверхности никеля Ni(111) размещаются в узлах гексагональной решетки [20]. В таких адсорбированных структурах ФП описываются классом универсальности двумерных моделей Поттса с  $q = 4$  [21].

Ферромагнитная модель Поттса к настоящему моменту времени достаточно хорошо изучена благодаря ее универсальности [21–28]. Для этой модели установлено, что в интервале величины взаимодействия вторых соседей  $0.0 \leq |J_2/J_1| \leq 0.2$  наблюдается ФП второго рода, близкий к первому роду, в интервале  $0.7 \leq |J_2/J_1| \leq 1.0$  наблюдается ФП первого рода, а в интервале  $0.3 \leq |J_2/J_1| \leq 0.6$  наблюдается сильное вырождение основного состояния, и система становится фрустрированной [27]. Обнаружено, что при  $|J_2/J_1| = 1$  внешнее магнитное поле приводит к смене ФП первого рода на ФП второго рода [24]. Для случая, когда  $|J_2/J_1| = 0.5$  и данная модель является фрустрированной, показано, что внешнее магнитное поле подавляет фрустрации и в системе наблюдается ФП первого рода. Кроме того, было показано, что сильное магнитное поле снимает вырождение основного состояния и подавляет фазовый переход в системе [28].

В отличие от ферромагнитной модели, физические свойства антиферромагнитной модели Поттса сильно зависят от микроскопической структуры решетки. Отсутствие универсальности, вероятно, является основной причиной того, что наше понимание антиферромагнитной модели Поттса менее развито, чем понимание ее ферромагнитных аналогов.

В связи с этим нами в данной работе изучается влияние внешнего магнитного поля на характер ФП, магнитные и термодинамические свойства двумерной четырехвершинной антиферромагнитной модели Поттса на гексагональной решетке методом Монте-Карло (МК). При учете обменных взаимодействий ближайших и следующих за ближайшими соседями эта модель становится фрустрированной. Для модели Пот-

тса с фрустрациями существует совсем немного надежно установленных фактов. Работ, посвященных изучению влияния внешнего магнитного поля на ФП, магнитные и термодинамические свойства антиферромагнитной четырехвершинной модели Поттса, практически нет.

## МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Гамильтониан модели Поттса с учетом взаимодействия первых и вторых соседей, а также внешнего магнитного поля имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} H = & -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle, i \neq j} (S_i \cdot S_j) - \\ & -J_2 \sum_{\langle i,k \rangle, i \neq k} (S_i \cdot S_k) - h \sum_i S_i = \\ = & -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle, i \neq j} \cos \theta_{i,j} - \\ & -J_2 \sum_{\langle i,k \rangle, i \neq k} \cos \theta_{i,k} - h \sum_i S_i, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $J_1 < 0$  и  $J_2 < 0$  – параметры обменных антиферромагнитных взаимодействий для ближайших и следующих за ближайшими соседями,  $\theta_{i,j}$ ,  $\theta_{i,k}$  – углы между взаимодействующими спинами  $S_i - S_j$  и  $S_i - S_k$ ,  $h$  – величина магнитного поля в единицах  $|J_1|$ . В данном исследовании рассматривается случай, когда  $|J_2/J_1| = 1$ . Такой выбор приводит систему в область конкурирующих обменных взаимодействий и позволяет обнаружить режим существования фрустраций.

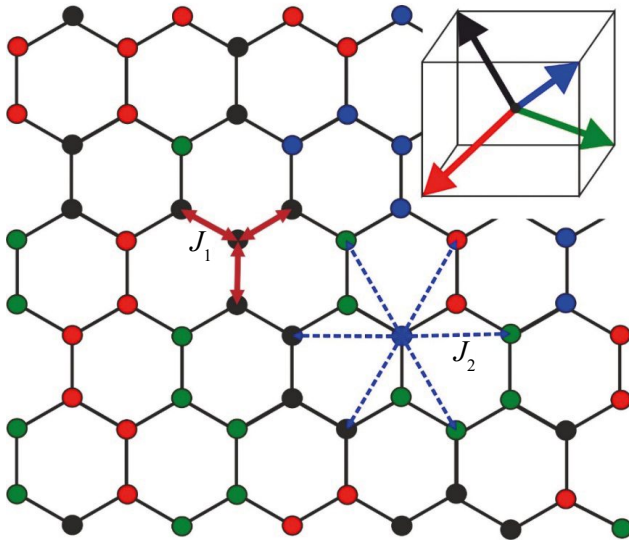
Внешнее магнитное поле направлено вдоль одного из возможных четырех спиновых направлений модели, его величину меняли в интервале  $0.0 \leq h \leq 10.0$  с шагом 0.1.

Схематическое описание исследуемой модели представлено на рис. 1. Как видно из рисунка, каждый спин имеет три ближайших (сплошные жирные линии красного цвета) и шесть следующих за ближайшими (пунктирные линии синего цвета) соседа. Спины, обозначенные кружками одного и того же цвета, имеют одинаковое направление. На вставке к рисунку для каждого из четырех возможных направлений спина приведено соответствующее цветовое представление.

Направления спинов заданы таким образом, что выполняется равенство:

$$\begin{aligned} \theta_{i,j} = & \begin{cases} 0, & \text{если } S_i = S_j, \\ 109.47^\circ, & \text{если } S_i \neq S_j, \end{cases} \\ \cos \theta_{i,j} = & \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j \\ -1/3, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно условию (2), для двух спинов  $S_i$  и  $S_j$  энергия парного обменного взаимодействия



**Рис. 1.** Модель Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке. На вставке для каждого из четырех возможных направлений спина приведено соответствующее цветное представление.

$E_{ij} = -J_1$ , если  $S_i = S_j$ . В случае, когда  $S_i \neq S_j$ , энергия  $E_{ij} = J_1/3$ . Таким образом, энергия парного взаимодействия спинов равна одному значению при их одинаковом направлении, и принимает другое значение при несовпадении направлений спинов. Для модели Поттса с  $q = 4$  в трехмерном пространстве такое возможно только при такой ориентации спинов, как показано на вставке рис. 1.

В последние годы такие системы успешно изучаются на основе метода МК [28–31]. Одним из наиболее эффективных для исследования спиновых систем с фрустрациями является репличный обменный алгоритм [32].

Репличный обменный алгоритм был использован нами в следующем виде:

1. Одновременно моделируются  $N$  реплик  $X_1, X_2, \dots, X_N$  с температурами  $T_1, T_2, \dots, T_N$ .
2. После выполнения одного МК-шага/спин для всех реплик производится обмен данными между парой соседних реплик  $X_i$  и  $X_{i+1}$  в соответствии со схемой Метрополиса с вероятностью

$$w(X_i \rightarrow X_{i+1}) = \begin{cases} 1, & \text{при } \Delta \leq 0 \\ \exp(-\Delta), & \text{при } \Delta > 0 \end{cases}$$

где  $\Delta = -(U_i - U_{i+1}) \cdot (1/T_i - 1/T_{i+1})$ ,  $U_i$  и  $U_{i+1}$  – внутренние энергии реплик,  $T$  – температура (здесь и далее температура дана в единицах  $|J_1|/k_B$ ).

Для вывода системы в состояние термодинамического равновесия отсекали участок длиной  $\tau_0 = 4 \cdot 10^5$  шагов МК на спин, что в несколько раз больше длины неравновесного участка. Усред-

нение термодинамических параметров проводили вдоль марковской цепи длиной до  $\tau = 100\tau_0$  шагов МК на спин. Расчеты проводили для систем с периодическими граничными условиями и линейными размерами  $L \times L = N$ ,  $L = 12-60$ , где  $L$  – линейный размер решетки,  $N$  – количество спинов в системе. Отметим, что выбранные значения  $L$  в данной модели достаточны для получения физически верных результатов и оптимальны.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Примеры магнитных структур основного состояния при разных значениях магнитного поля представлены на рис. 2. Эти структуры получены путем анализа спиновых конфигураций для реплики с наименьшей температурой ( $k_B T/|J_1|=0.01$ ) и выбора среди них конфигурации с наименьшей энергией, достигнутой в ходе моделирования. Количество спиновых конфигураций в основном состоянии без магнитного поля составляет примерно  $\exp(9.96782) = 21329$  для системы с линейными размерами  $L = 12$ . С увеличением линейных размеров системы число конфигураций существенно увеличивается. Если к системе приложить магнитное поле, вырождение по спину будет снято и число конфигураций уменьшится. Для значений поля  $h \geq 9.0$  остается только одна конфигурация. Анализ полученных спиновых конфигураций основного состояния показывает, что они имеют однотипное упорядочение для данного интервала величины поля, т. е. конфигурации эквивалентны при одних и тех же параметрах модели. Здесь приведены только некоторые из возможных магнитных структур основного состояния, соответствующие определенному интервалу магнитного поля. На рис. 2 спины, имеющие одинаковое направление, обозначены кружками одного и того же цвета. Магнитное поле направлено вдоль спина, обозначенного черным цветом.

Магнитные структуры данной модели в отсутствие поля более подробно рассмотрены в работе [21], где было обнаружено частичное упорядочение по шести спином. Как видно на рис. 2а, спины образуют страйповую структуру по шести спином. Такой тип магнитного упорядочения сохраняется в интервале полей  $0.0 \leq h < 2.5$  (рис. 2а). Это обусловлено тем, что магнитные моменты в антиферромагнетике ощущают на себе воздействие обменных сил значительно сильнее, чем влияние наведенного внешнего магнитного поля. Малой величины наведенного внешнего магнитного поля недостаточно для изменения спиновой конфигурации. В



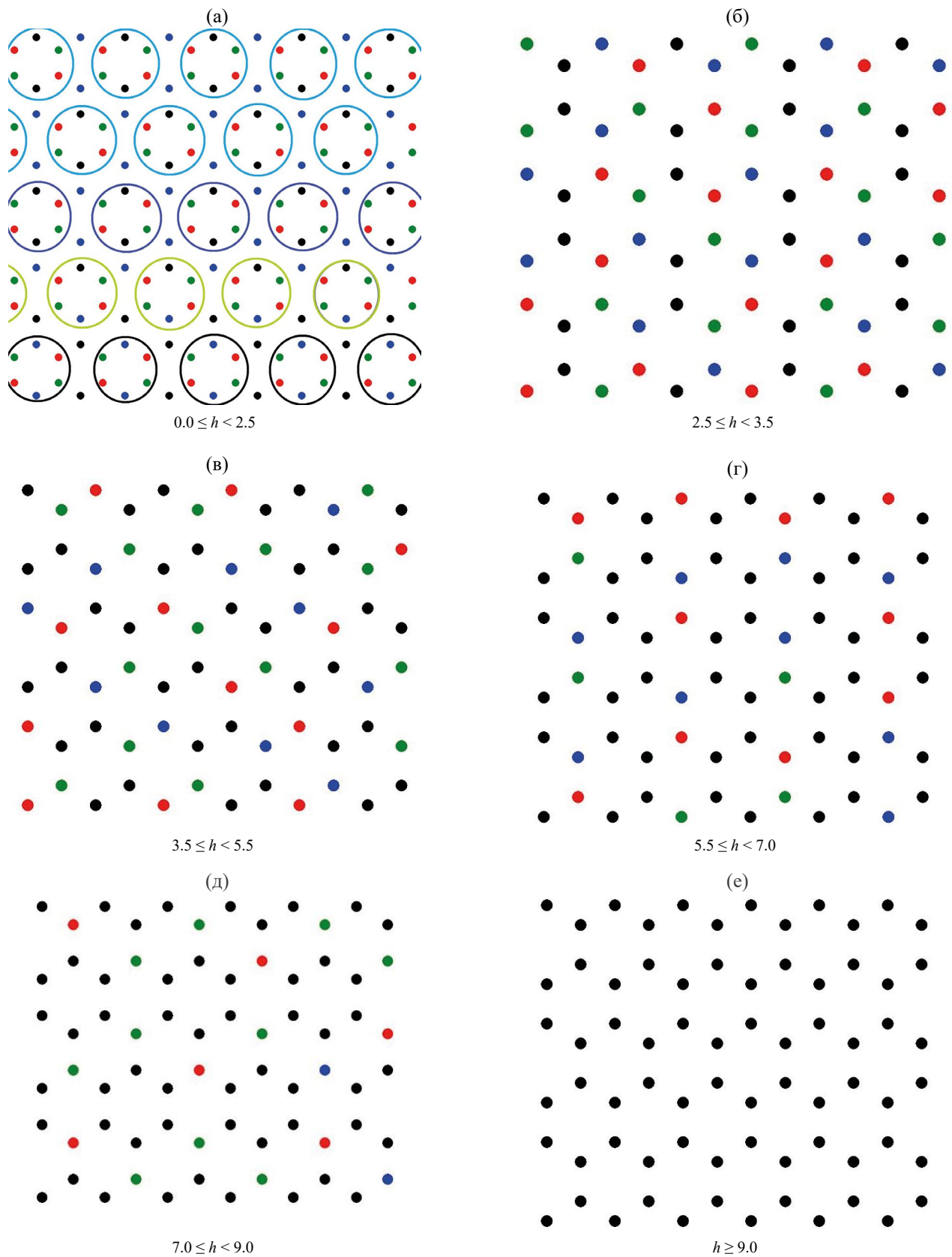


Рис. 2. Примеры магнитных структур основного состояния.

интервале полей  $2.5 \leq h < 3.5$  (рис. 2б) в системе наблюдается частичное упорядочение (спины черного цвета выстраиваются в полосы), а в интервале  $3.5 \leq h < 5.5$  (рис. 2в) магнитное поле нарушает частичное упорядочение. В интервале  $5.5 \leq h < 7.0$  (рис. 2г) наблюдается магнитное состояние, при котором спины выстраиваются в полосовую структуру (стриповое упорядочение). В интервале  $7.0 \leq h < 9.0$  (рис. 2д) магнитное поле меняет тип упорядочения. Это связано с увеличением числа спинов, ориентированных вдоль внешнего магнитного поля. Дальнейший рост поля  $h \geq 9.0$  (рис. 2е) приводит к упорядочению всех спинов в системе вдоль направления внешнего магнитного поля. Анализ полученных магнитных структур показывает, что внешнее магнитное поле приводит к изменению типа магнитного упорядочения.

Намагниченность системы вычисляли по формуле:

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i, \quad (3)$$

где  $S_i$  – трехкомпонентный единичный вектор  $S_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ .

На рис. 3 представлены графики зависимости намагниченности  $m$  от температуры для разных значений магнитного поля. В отсутствие поля, в связи с тем, что спины подрешеток направлены антипараллельно другу, намагниченность системы в низкотемпературной области близка к нулю. При этом нулевое значение намагниченности сохраняется в интервале полей  $0.0 \leq h < 2.5$ .

При увеличении магнитного поля намагниченность в низкотемпературной области увеличивается. Это объясняется тем, что магнитное поле выстраивает спины вдоль своего направления и в системе возникает только частичный порядок. С ростом величины магнитного поля увеличивается число спинов, которые выстраиваются вдоль направления внешнего магнитного поля и намагниченность в низкотемпературной области растет. При значениях поля  $h = 10.0$  в низкотемпературной области намагниченность  $m = 1.0$ . Это свидетельствует о том, что все спины в системе выстроились вдоль направления внешнего магнитного поля и система становится полностью упорядоченной.

Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости  $C$  нами использовали выражение [33]:

$$C = (NK^2) (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2), \quad (4)$$

где  $K = |J_1| / k_B T$ ,  $U$  – внутренняя энергия.

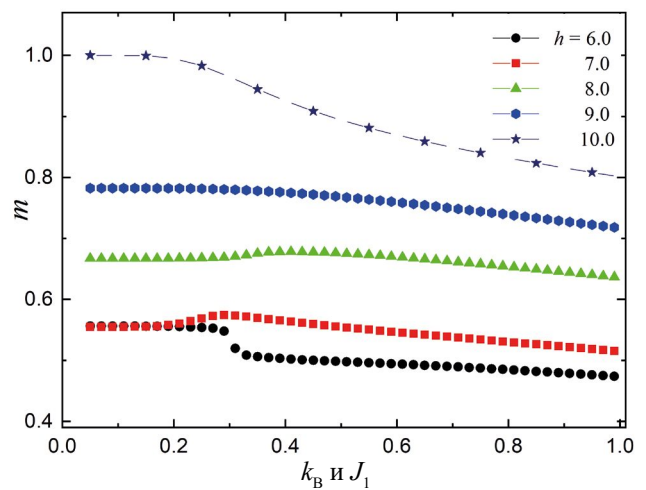
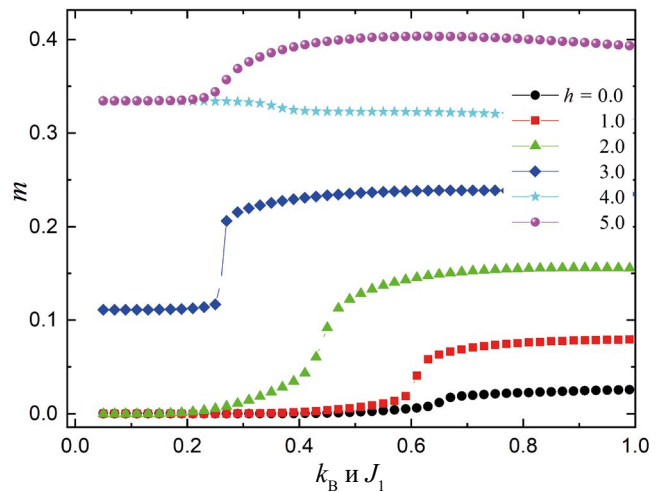


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности  $m$ .

Температурные зависимости теплоемкости  $C$  для различных значений магнитного поля для системы с линейными размерами  $L = 48$  представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что в интервалах  $0.0 \leq h \leq 3.0$  и  $6.0 \leq h \leq 6.5$  вблизи критической области наблюдаются хорошо выраженные максимумы теплоемкости.

Для каждого из значений поля максимум теплоемкости соответствует смене одного типа упорядочения на другой. Дальнейшее повышение температуры (при достаточно больших температурах) приводит к полному разрушению упорядочения, система становится парамагнитной и намагниченность становится близкой нулю. Однако данный переход в парамагнитное состояние из-за наличия магнитного поля становится размытым, резкого скачка теплоемкости не происходит.

Отметим, что при  $0.0 \leq h \leq 3.0$  максимумы теплоемкости смещаются в сторону низких температур, а в интервале  $6.0 \leq h \leq 6.5$  – в сторону вы-

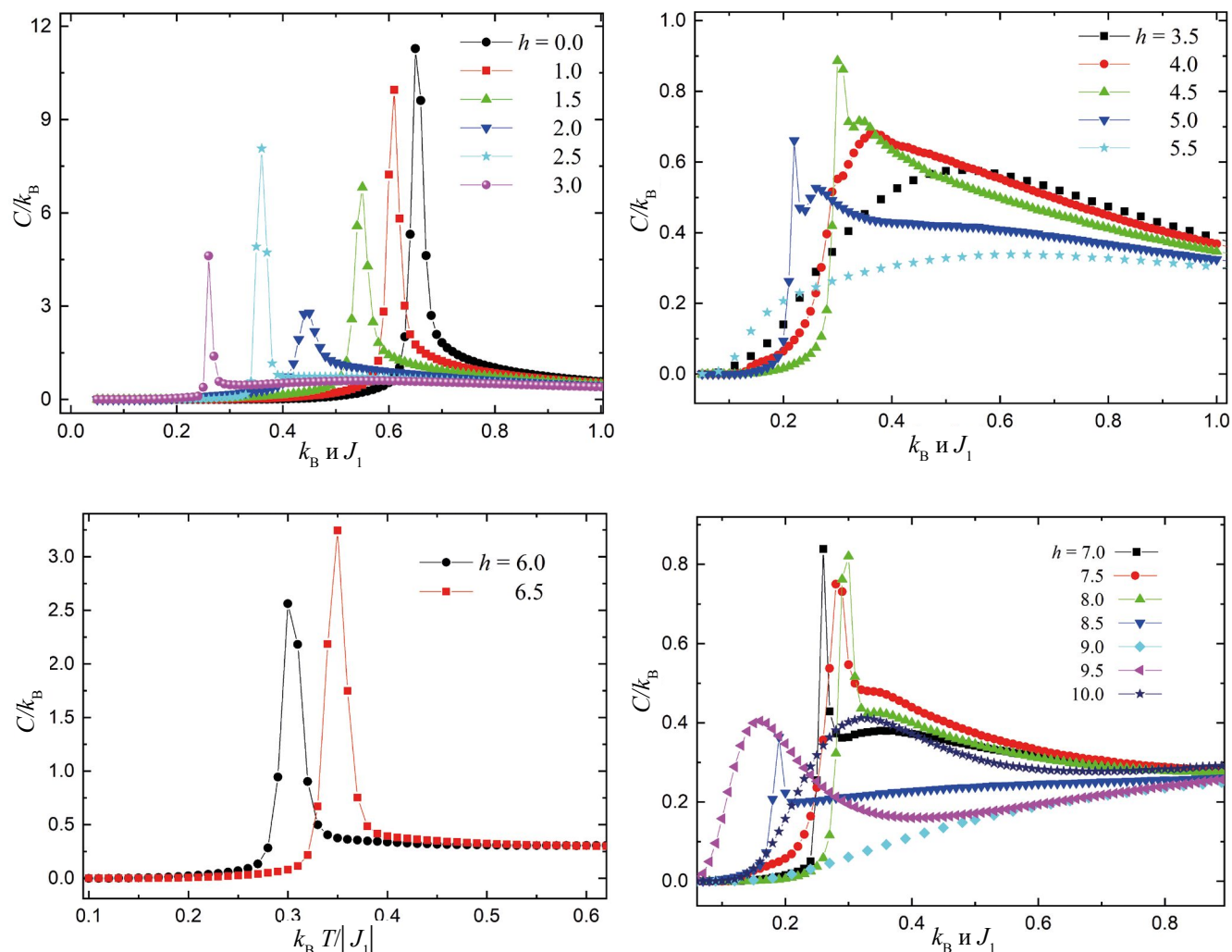


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости  $C$ .

соких температур. Сильная конкуренция между обменными взаимодействиями и наведенным магнитным полем приводит к сильным флуктуациям, что сопровождается изменением температуры максимума теплоемкости. Для значений магнитного поля  $h = 3.5$  и  $5.5$  на температурной зависимости теплоемкости наблюдаются куполообразные максимумы. В интервалах магнитного поля  $4.0 \leq h \leq 5.0$  и  $7.0 \leq h \leq 8.5$  температурная зависимость теплоемкости имеет особую структуру – резкий пик на фоне куполообразного максимума, т. е. наблюдается так называемое расщепление теплоемкости. Такую картину наблюдали для фрустрированных спиновых систем [34]. Аналогичное поведение теплоемкости было обнаружено в модели Изинга с фрустрациями на декорированных решетках [35, 36]. Можно предположить, что такое поведение теплоемкости связано с изменением структуры магнитного

упорядочения и появлением частично упорядоченного магнитного состояния.

Анализ полученных в данной работе данных позволяет предположить, что при значениях магнитного поля  $h = 3.5$  и  $5.5$  система становится фрустрированной (находится в режиме фрустраций), а в интервалах магнитного поля  $4.0 \leq h \leq 5.0$  и  $7.0 \leq h \leq 8.5$  система находится вблизи режима фрустраций. В сильных магнитных полях отсутствуют ярко выраженные максимумы теплоемкости. Такое поведение теплоемкости свидетельствует о том, что сильное магнитное поле приводит к подавлению ФП.

На рис. 5 приведен график зависимости намагниченности  $m$  от магнитного поля  $h$  в низкотемпературной области, где мы наблюдаем ступенчатую зависимость намагниченности.

Для изучения рода ФП нами использован гистограммный метод анализа данных метода МК

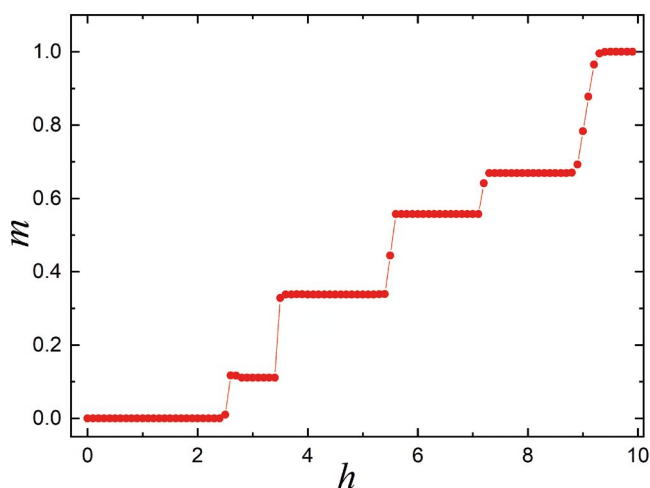


Рис. 5. Зависимость намагниченности  $m$  от магнитного поля  $h$  при температуре  $k_B T/|J_1|=0.01$ .

[37, 38]. Этот метод позволяет надежно определить род ФП. Методика подробно описана в работе [39]. Полученные на основе гистограммного анализа данных результаты показывают, что в интервалах поля  $0.0 \leq h \leq 3.0$  и  $6.0 \leq h \leq 6.5$  в данной модели наблюдается ФП первого рода. Это продемонстрировано на рис. 6, где представлены гистограммы распределения энергии для системы с линейными размерами  $L = 60$  для значений  $h = 2.0$  и  $h = 6.0$ . Графики построены при различных температурах близких к критической температуре.

Из рис. 6 видно, что зависимость вероятности  $P(E)$  от энергии  $E$  демонстрирует два хорошо выраженных максимума, которые свидетельствуют в пользу ФП первого рода. Наличие двойного пика на гистограммах распределения энергии является достаточным условием для

ФП первого рода. Аналогичное поведение наблюдается для всех значений поля в интервалах  $0.0 \leq h \leq 3.0$  и  $6.0 \leq h \leq 6.5$ . Таким образом, результаты данной работы показывают, что внешнее магнитное поле не приводит к смене рода ФП, но приводит к возникновению фрустраций в исследуемой модели. В аналогичной ферромагнитной модели было обнаружено, что приложение слабого внешнего магнитного поля приводит к смене ФП первого рода на ФП второго рода [24]. В отсутствие поля в данной модели наблюдается упорядочение по шести спином решетки. Такой тип упорядочения сохраняется в интервале поля  $0.0 \leq h \leq 2.5$ .

С увеличением внешнего магнитного поля, спины выстраиваются вдоль его направления, что приводит к изменению типа упорядочения.

В зависимости от величины внешнего магнитного поля в данной модели наблюдаются шесть различных типов упорядочения. Этим объясняется образование шести плато намагниченности. Каждому плато соответствует определенный тип упорядочения (см. рис. 2). При значениях поля  $h \geq 9.0$  вдоль направления внешнего магнитного поля выстраиваются все спины, и система выходит на плато насыщения. Для сравнения, в аналогичной ферромагнитной модели были обнаружены только три плато в зависимости намагниченности от магнитного поля [24]. Это говорит о том, что антиферромагнитная модель Поттса отличается большим разнообразием типов магнитного упорядочения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния магнитного поля на фазовые переходы, магнитные и термодинами-

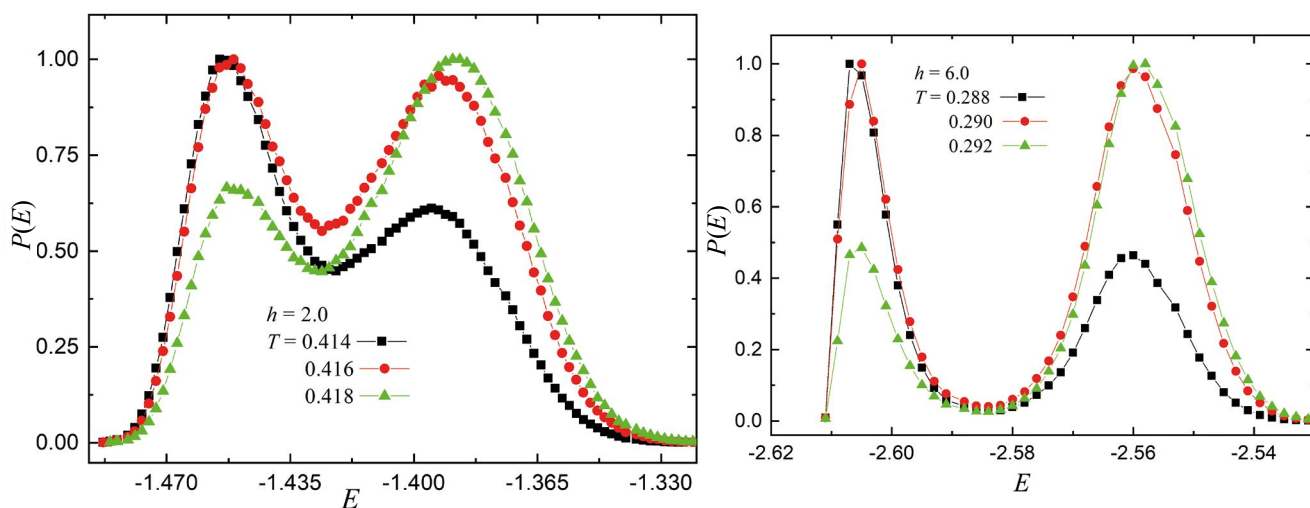


Рис. 6. Гистограммы распределения энергии для различных  $h$ .

ческие свойства двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке выполнено с использованием репличного обменного алгоритма метода Монте-Карло.

Получены магнитные структуры основного состояния в широком интервале значений магнитного поля. Показано, что в зависимости от величины внешнего магнитного поля в данной модели наблюдаются шесть различных типов упорядочения. Это подтверждается наличием шести плато на зависимости намагниченности от величины магнитного поля.

На основе гистограммного метода проведен анализ характера фазовых переходов. Обнаружено, что интервалах магнитного поля  $0.0 \leq h \leq 3.0$  и  $6.0 \leq h \leq 6.5$  реализуется фазовый переход первого рода. При значениях внешнего магнитного поля  $h = 3.5$  и  $5.5$  система является фрустрированной, а в интервалах магнитного поля  $4.0 \leq h \leq 5.0$  и  $7.0 \leq h \leq 8.5$  система находится вблизи режима фрустраций. Показано, что при  $h \geq 9.0$  магнитное поле подавляет фазовый переход в системе.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haseda T., Wada N., Hata M., Amaya K.* Spin ordering in a triangular X-Y antiferromagnet: CsFeCl<sub>3</sub> and RbFeCl<sub>3</sub> // *Physica B+C*. 1981. V. 108. P. 841–842.
2. *Wada N., Ubukoshi K., Hirakawa K.* Incommensurate magnetic phase transitions in the triangular XY-like antiferromagnet RbFeCl<sub>3</sub> // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1981. V. 51. P. 2833–2839.
3. *Shiba H.* Quantization of magnetic excitation continuum due to interchain coupling in nearly one-dimensional Ising-like antiferromagnets // *Prog. Theor. Phys.* 1980. V. 64. P. 466–478.
4. *Kuburagi M., Toneyawa T., Kanamori J.* Magnetic phase diagram for the triangular Ising lattice with antiferromagnetic nearest-neighbor and ferromagnetic next-nearest-neighbor interactions // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1982. V. 51. P. 3857–3867.
5. *Itakura M.* Monte Carlo Renormalization group study of the Heisenberg and the XY antiferromagnet on the stacked triangular lattice and the chiral  $\phi^4$  model // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2003. V. 72. P. 74–82.
6. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К.* Фазовые переходы в фрустрированных моделях Изинга // *ФТТ*. 2023. Т. 65. С. 1455–1475.
7. *Dotsenko V.S.* Critical phenomena and quenched disorder // *Phys. Usp.* 1995. V. 38. P. 457–496.
8. *Korshunov S.E.* Phase transitions in two-dimensional systems with continuous degeneracy // *Phys. Usp.* 2006. V. 49. P. 225–262.
9. *Diep H.T.* Frustrated Spin Systems. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004. 624 p.
10. *Malakis A., Kalozoumis P., Tyraskis N.* Monte Carlo studies of the square Ising model with next-nearest-neighbor interactions // *Eur. Phys. J. B*. 2006. V. 50. P. 63–67.
11. *Сосин С.С., Прозорова Л.А., Смирнов А.И.* Новые магнитные состояния в кристаллах // *УФН*. 2005. Т. 175. С. 92–99.
12. *Murayama K., Ozeki Yu.* Dynamical scaling analysis of symmetry breaking for the antiferromagnetic triangular Heisenberg model in a uniform magnetic field // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 184427-1–184427-11.
13. *Гехт Р.С.* Магнитные состояния и фазовые переходы во фрустрированных антиферромагнетиках с треугольной решеткой // *УФН*. 1989. Т. 159. С. 261–296.
14. *Johnson M.T., Bloemen P.J.H., Broeder F.J.A., den de Vries J.J.* Magnetic anisotropy in metallic multilayers // *Rep. Prog. Phys.* 1996. V. 59. P. 1409–1458.
15. *Poulopoulos P., Baberschke K.* Magnetism in thin films // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11. P. 9495–9515.
16. *De Jonge W.J.M., Bloemen P.G.H., den Broeder F.J.A.* Ultrathin Magnetic Structures. Berlin: Springer, 1994. V. 1. 350 p.
17. *Wu F.Y.* The Potts model // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. P. 235–268.
18. *Wu F.Y.* Potts model of magnetism // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. P. 2421–2425.
19. *Schwenger L., Budde K., Voges C., Pfnur H.* Effect of random quenched impurities on the critical behavior of a four-state Potts system in two dimensions: An experimental study // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 296–299.
20. *Budde K., Schwenger L., Voges C., Pfnur H.* Effect of oxygen impurities on the critical properties of the  $(2 \times 2)$ -2HfNi(111) order-disorder phase transition // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. P. 9275–9282.
21. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Мазгаева М.К., Магомедов М.А.* Фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке // *ФММ*. 2021. Т. 122. Вып. 5. С. 460–465.
22. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Мазгаева М.К., Магомедов М.А.* Фазовые переходы и термодинамические свойства модели Поттса с числом состояний спина  $q=4$  на гексагональной решетке // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 156. Вып. 3. С. 502–506.
23. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазгаева М.К.* Исследование фазовых переходов и термодинамических свойств модели Поттса с  $q=4$  на гексагональной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 3. С. 442–446.
24. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазгаева М.К.* Фазовые переходы и магнитные свойства модели Поттса с числом состояний спи-

- на  $q = 4$  на гексагональной решетке в слабых магнитных полях // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. Вып. 11–12. С. 762–767.
25. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К., Джамалудинов М.Р.* Исследование влияния слабых магнитных полей на термодинамические свойства модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 237–240.
  26. *Фадеева М.А., Шур Л.Н.* Моделирование четырехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке методом Ванга-Ландау с контролируемой точностью // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. С. 909–916.
  27. *Муртазаев А.К., Мазагаева М.К., Рамазанов М.К., Магомедов М.А., Муртазаева А.А.* Фазовая диаграмма модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке // ФТТ. 2021. Т. 63. Вып. 5. С. 622–627.
  28. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К.* Фазовые переходы фрустрированной четырехвершинной модели Поттса на гексагональной решетке в магнитном поле // ФММ. 2023. Т. 124. Вып. 5. С. 339–346.
  29. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К.* Фазовые переходы и критические свойства в антиферромагнитной модели Гейзенберга на слоистой кубической решетке // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 2. С. 72–77.
  30. *Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Рамазанов М.К.* Фазовая диаграмма и структура основного состояния антиферромагнитной модели Изинга на объемно-центрированной кубической решетке // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 265–269.
  31. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К., Муртазаева А.А.* Исследование влияния сильных магнитных полей на фазовые переходы фрустрированной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  // ФММ. 2022. Т. 123. Вып. 3. С. 313–319.
  32. *Mitsutake A., Sugita Y., Okamoto Y.* Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers // Biopolymers (Peptide Science). 2001. V. 60. P. 96–123.
  33. *Peczak P., Ferrenberg A.M., and Landau D.P.* High-accuracy Monte Carlo study of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087–6093.
  34. *Proshkin A.I., Kassin-Ogly F.A.* Frustration and Phase Transitions in Ising Model on Decorated Square Lattice // Phys. Met. Metal. 2019. V. 120. P. 1366–1372.
  35. *Kassin-Ogly F.A., Proshkin A.I.* Ising Model on Planar Decorated Lattices. Frustrations and Their Influence on Phase Transitions // Physics of Metals and Metallography. 2019. V. 120. P. 1359–1365.
  36. *Kassin-Ogly F.A., Proshkin A.I.* Frustrations and Ordering in Magnetic Systems of Various Dimensions // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 1090–1097.
  37. *Wang F., Landau D.P.* Determining the density of states for classical statistical models: a random walk algorithm to produce a flat histogram // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 056101(16).
  38. *Wang F., Landau D.P.* Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2050–2053.
  39. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К.* Фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Гейзенберга на кубической решетке // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. Вып. 9. С. 610–614.

## INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON PHASE TRANSITIONS IN THE ANTIFERROMAGNETIC POTTS MODEL

**M. K. Ramazanov<sup>1,\*</sup>, A. K. Murtazaev<sup>1</sup>, M. A. Magomedov<sup>1</sup>, and M. K. Mazagaeva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
Makhachkala, 367003 Russia*

*\*e-mail: sheikh77@mail.ru*

Based on the replica exchange algorithm of the Monte Carlo method, the influence of an external magnetic field on phase transitions and thermodynamic properties of the two-dimensional antiferromagnetic Potts model with the number of spin states  $q = 4$  on a hexagonal lattice was studied. The studies were conducted in the range of external magnetic field values of  $0.0 \leq h \leq 10.0$ . The magnetic field is measured in relative units of exchange interaction between nearest neighbors  $|J_1|$ . The magnetic structures of the ground state were obtained, and the nature of phase transitions in the considered field range was analyzed. It has been established that in the intervals  $0.0 \leq h \leq 3.0$  and  $6.0 \leq h \leq 6.5$  a first-order phase transition is observed. It is shown that at the external magnetic field values  $h = 3.5$  and  $5.5$ , the system is frustrated, and in the magnetic field intervals  $4.0 \leq h \leq 5.0$  and  $7.0 \leq h \leq 8.5$ , the system approaches the frustration regime. It was found that strong magnetic fields ( $h \geq 9.0$ ) suppress the phase transition in the system.

**Keywords:** Potts model, Monte Carlo method, phase transition, magnetic field

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 53.092+537.312.9

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ В УСЛОВИЯХ СТУПЕНЧАТОГО УДАРНОГО СЖАТИЯ

© 2024 г. А. М. Молодец<sup>а</sup>\*, А. А. Гольшев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
пр. акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: molodets@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.07.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Измерено электросопротивление образцов нержавеющей стали 12Х18Н10Т в процессе их сжатия и разогрева при ступенчатом ударном сжатии. Выполнено математическое моделирование полученных экспериментальных результатов. Моделирование позволило перейти к удельным величинам и реконструировать объемно-температурную зависимость удельного электросопротивления стали при высоких давлениях 25–65 ГПа и температурах 350–950 К. Найдены полуэмпирические закономерности, позволяющие для стали 12Х18Н10Т прогнозировать суммарный эффект уменьшения удельного электросопротивления стали при сжатии и его увеличения при разогреве. Полученные результаты по электросопротивлению ударно сжатой и разогретой стали сопоставлены с литературными экспериментальными данными, полученными при атмосферном давлении и высоких температурах.

**Ключевые слова:** сталь, сталь 18-8, электропроводность, высокие давления, уравнения состояния ударные волны, математическое моделирование, гидрокод

**DOI:** 10.31857/S0015323024060021, **EDN:** WRHLOJ

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Нержавеющие аустенитные стали используются в качестве конструкционных и функциональных сплавов в важных отраслях машиностроения. В частности, в атомной промышленности они применяются в конструкциях тепловыделяющих сборок, функционирующих в активной зоне атомных реакторов при высоких температурах [1]. В связи с этим изучению разнообразных, в том числе электрофизических, свойств аустенитных нержавеющей сталей при высоких температурах посвящен ряд работ. Температурная зависимость электросопротивления аустенитных сталей в диапазоне нескольких сотен градусов исследована в работах [2–5], посвященных материаловедению термоядерных реакторов. Данные по удельному электросопротивлению аустенитных сталей при тысячеградусных температурах приведены в справочниках [6] и в современной литературе [7].

В процитированных работах экспериментальные данные по удельному электросопротивлению

стали 12Х18Н10Т (далее 18/10Т) представляются явными функциями только температуры. Зависимость электросопротивления от объема в этих функциях содержится неявно. Однако в научной литературе имеются работы, где предлагаются определяющие полуэмпирические соотношения для объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления металлов в виде явной функции двух переменных – температуры и объема. Так, например, в работах [8, 9] предложены определяющие соотношения, для учета объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления железа в условиях высоких температур и давлений (уменьшений объема).

Публикации, в которых предпринимали бы попытки выявить объемно-температурную зависимость электросопротивления стали 18/10Т, в доступной литературе не обнаружены. Вместе с этим представляется, что такие исследования целесообразны как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Прикладная це-

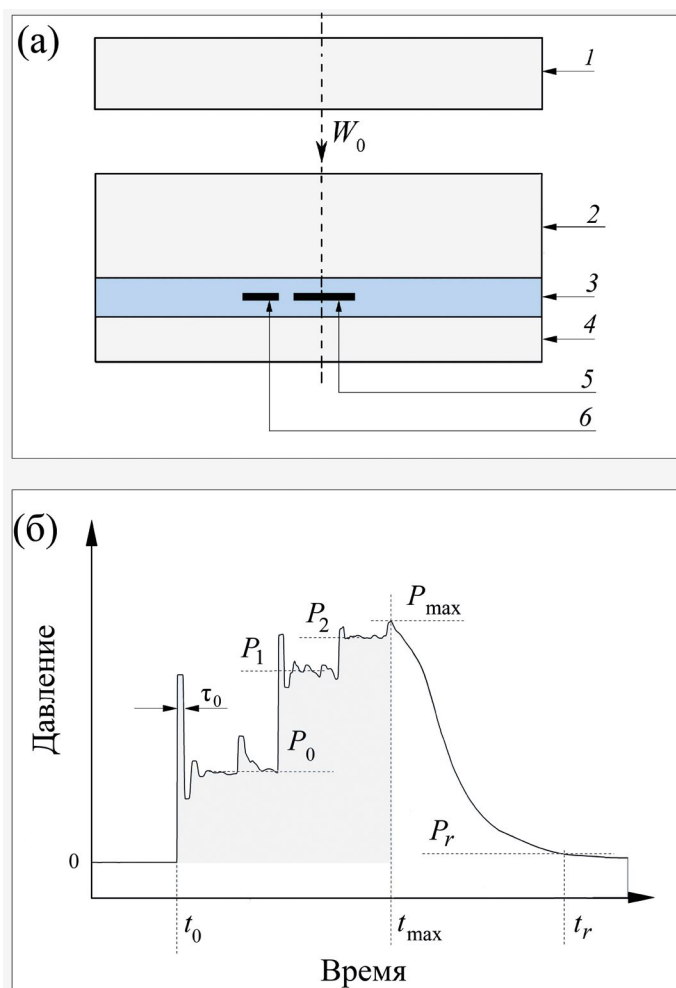
лесообразность связана с рисками аварийного воздействия, которое сопровождается как разогревом, так и сжатием-растяжением конструкций, содержащих сталь 18/10Т. С физической точки зрения сведения об объемно-температурной зависимости электро- и теплофизических свойств этой стали важны в задачах моделирования тепловых процессов при импульсных нагрузках, например, импульсном лазерном воздействии [10].

В этом контексте цель данной работы заключалась в экспериментально-расчетной реконструкции объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления стали 18/10Т в

протяженной области высоких давлений и температур. В работе использована техника и методические приемы [9] измерения электросопротивления сжатых и разогретых металлических образцов в условиях ступенчато-циклического ударного сжатия.

## 2. ГЕНЕРАТОР СТУПЕНЧАТО-ЦИКЛИЧЕСКОГО УДАРНОГО СЖАТИЯ

В экспериментах использовали генератор, схема которого приведена на рис. 1а. Плоский металлический ударник 1 соударяется со слоистой мишенью 2–4, состоящей из двух “жест-



**Рис. 1.** Генератор ступенчатого ударного нагружения (а) и схематический профиль (зависимость от времени) давления в исследуемом образце при измерении его электросопротивления (б). (а): 1 – дискообразный стальной (сталь 18/10Т) ударник толщиной 3.50(5) мм, разогнанный взрывным устройством до скорости  $W_0=2.6(1)$  км/с; 2 – стальная (сталь 18/10Т) пластина толщиной  $H_{01}=3.85(5)$  мм; 3 – изолирующий материал (тефлоновые пленки, склеенные вакуумной смазкой) толщиной 2.40(1) мм; 4 – стальная (сталь 18/10Т) пластина толщиной 1.85 мм; 5 – исследуемый образец стали 18/10Т толщиной  $h_0=0.55(5)$  мм; 6 – чувствительный элемент манганинового датчика давления толщиной 0.055(5) мм (5 и 6 изготовлены в виде ленты шириной  $q \approx 1.0$  мм и расположены в одной плоскости); (б):  $t_0$  – момент входа первой ударной волны в исследуемый образец, остальные обозначения пояснены в тексте.



ких” пластин 2 и 4 и зажатого между ними “мягкого” слоя-изолятора (тефлона) 3. Исследуемый лентообразный стальной образец 5 и лентообразный манганиновый датчик 6 располагаются в середине слоя 3.

После соударения в пластине 2 формируется однократный ударно-волновой импульс, фронт которого в слое 3 приобретает ступенчатую форму в виде увеличения давления  $P_0, P_1, P_2$  (рис. 1б). Эта трансформация обусловливается реверберацией волн сжатия в “мягком” тефлоне 3 между двумя “жесткими” стальными пластинами 2 и 4. Поочередный приход каждой ступени  $P_0, P_1, P_2$  на датчики 5 и 6 также стимулирует в них реверберации затухающих волн сжатия и разгрузки. Этот процесс иллюстрируется в виде высокочастотной циклической составляющей давления на фронтах ступеней  $P_0, P_1, P_2$  на рис. 1б. Фаза ступенчатого ударного сжатия заканчивается достижением в момент  $t_{\max}$  максимального давления  $P_{\max}$ . Затем до момента  $t_r$  происходит плавное уменьшение давления до близких к нулевому значению  $P_r$ , обусловленному приходом волн разгрузки со свободной поверхности пластины 4.

Отметим, что полупериод циклической составляющей  $\tau_0$  на фронтах ступеней  $P_0, P_1, P_2$  составляет величину порядка  $\tau_0 \sim h_0/C_0$ , где  $h_0$  – толщина датчика,  $C_0$  – скорость звука в материале датчика, что при типичных для металла значениях  $h_0 \sim 0.05$  мм и  $C_0 \approx 5$  мм/мкс дает  $\tau \approx 0.01$  мкс.

Соотношение диаметра плоского участка ударников, толщин пластин и размеров образцов подбирается так, чтобы обеспечить одноосное напряженное состояние образца в течение полезного времени регистрации электросопротивления образцов. Максимальные значения давления  $P_{\max}$  и температуры  $T_{\max}$  в стальном образце, полученные расчетным путем, составили  $P_{\max} = 65(1)$  ГПа и  $T_{\max} = 950(10)$  К.

Таким образом, рассмотренный генератор ступенчатого ударного сжатия стимулирует в исследуемом образце 5 специфический режим нагружения, состоящий из ступенчато-циклической фазы сжатия до давлений  $P_{\max}$  и последующей фазы плавного уменьшения давления. Номиналы используемой в данной работе экспериментальной сборки указаны в подписи к рис. 1а. В качестве погрешностей номиналов указаны максимальные отклонения в четырех идентичных экспериментах.

Применительно к стали 18/10Т взято определяющее соотношение для удельного электросопротивления металла  $\rho = \rho(T, V)$  в виде явной функции и температуры  $T$  и объема  $V$  из работы [9]:

$$\rho = \rho_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^\alpha \left( \frac{V}{V_0} \right)^{n/3} \left( \frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^{-2n}. \quad (1)$$

Здесь  $\rho_0$  – удельное электросопротивление при нулевом давлении, комнатной температуре  $T_0$  и удельном объеме  $V_0$ . Параметр  $\alpha$  характеризует температурную зависимость электросопротивления конкретного металла. Параметры  $\alpha$  и  $n$  предназначены соответственно для индивидуальной характеристики температурной и объемной зависимости удельного электросопротивления металла. Константы  $v_0$  и  $V_0$  одновременно являются параметрами, задающими объемную зависимость характеристической температуры металла (см. формулы (4) и (5) Приложения).

Для стали 18/10Т значения  $v_0 = 15.785$  см<sup>3</sup>/моль и  $V_0 = 6.85$  см<sup>3</sup>/моль взяты из работы [11]. Измеренное значение  $\rho_0$  для стали 18/10Т составило 71.5(3) мкОм·см. Оставшиеся два определяющих параметра  $\alpha$  и  $n$  являются подгоночными. Согласно [9] их значения могут быть определены на основе измерений электросопротивления ударно-сжатых образцов металла и математического моделирования эксперимента, опирающегося на уравнения состояния исследуемого металла. Следующие разделы статьи содержат экспериментальные результаты и результаты моделирования электрофизических свойств стали 18/10Т.

### 3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ УДАРНОСЖАТЫХ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ 18/10Т

С использованием генератора (рис. 1а) выполнена серия одинаковых взрывных экспериментов с образцами стали 18/10Т. Ленточные стальные образцы 5 изготавливали из предварительно отожженной фольги толщиной 60 мкм. Фольгу выдерживали в течение часа при температуре 1050°С в вакууме и затем плавно охлаждали до нормальной температуры, что в целом обеспечивало образование аустенитной структуры без феррита. Как отмечено выше, измеренное значение удельного электросопротивления материала исследуемых образцов стали 18/10Т составило  $\rho_0 = 71.5(3)$  мкОм·см.

Измерения электросопротивлений образца 5 и манганинового датчика 6 проведены с использованием мостов Уитстона, включенных последовательно в цепи многоканального импульсного источника тока 3А. В ударно-волновых экспериментах электрический сигнал в виде изменения электрического напряжения  $\Delta U(t)$  возникал при разбалансировке моста за счет изменения омического сопротивления чувствительных элементов. Профили  $\Delta U(t)$  измеряли высокочастотным осциллографом Tektro-

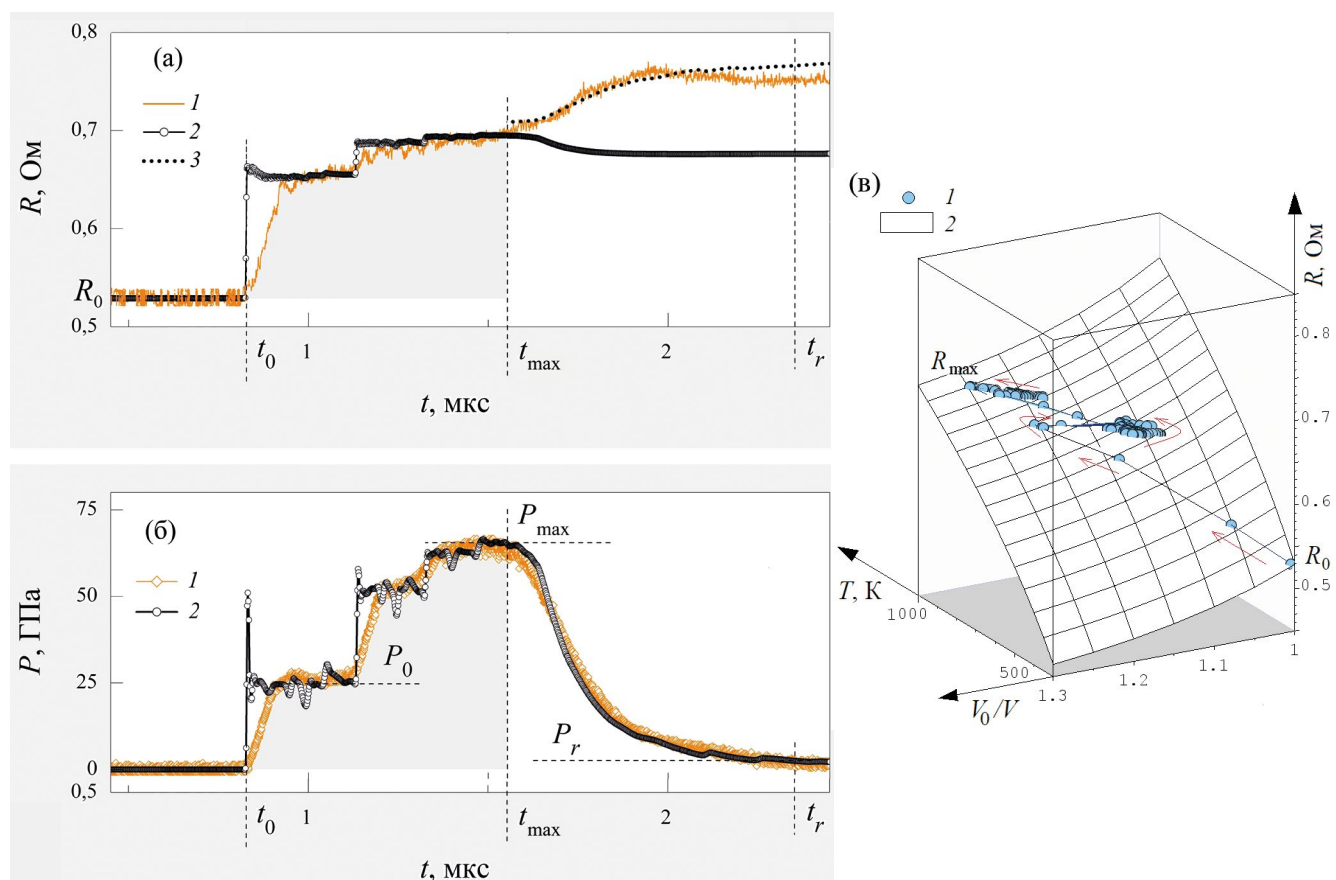
пих DPO4104B. Первичные сигналы напряжения  $\Delta U(t)$  преобразовывали в изменение электросопротивления  $\Delta R(t)$  и в конечном счете в профили (зависимости от времени  $t$ ) электросопротивления  $R(t)=R_0+\Delta R(t)$ , где  $R_0$  – начальное сопротивление образцов. На рис. 2а представлен экспериментальный профиль 1 сопротивления  $R(t)$  стального образца. Этот профиль является совпадающим в пределах 3% с профилями, полученными в четырех идентичных экспериментах.

Профили  $R(t)$  манганинового датчика преобразовывали в профили давления  $P(t)$  с использованием калибровочной зависимости  $P=P(R)$  из [14]. На рис. 2б цифрой 1 обозначен результат преобразования  $R(t)$  манганина в профиль давления.

Как отмечено выше, манганиновый датчик имеет такую же толщину и располагается в одной и той же плоскости, что и образец. Поэтому его электросопротивление изменяется синхронно с изменением электросопротивления образца, а первичный сигнал манганинового датчика, будучи пересчитанным в давление, может служить достоверной оценкой амплитуд ступеней ударного сжатия и разгрузки в стальном образце.

Что же касается давления и температуры в стальном образце, то в дальнейшем эти параметры рассчитывали в рамках гидрокода (см. следующий раздел статьи), использующего авторские уравнения состояния. Максимальная расчетная температура образца составила  $T_{max}=950(10)$  К. Рассчитанный профиль  $P(t)$  стального образца показан графиком 2 на рис. 2б. Отметим, что расчетный профиль 2 содержит все особенности схематического профиля давления рис. 1б.

Наряду с профилями давления и сопротивления  $R(t)$  в гидрокоде рассчитывали профили температуры  $T(t)$  и удельного объема  $V(t)$  стали. Исключение времени из этих профилей позволяло реконструировать пространственную кри-



**Рис. 2.** Экспериментальные и модельные профили электросопротивления и давления. (а): 1 – экспериментальный профиль электросопротивления  $R=R(t)$  исследуемого образца стали 18/10Г; 2 – модельный профиль  $R_m=R_m(t)$  в стальном образце для сжатия; 3 – модельный профиль  $R_m=R_m(t)$  в стальном образце для разгрузки. (б): 1 – профиль давления, полученный в результате обработки показаний манганинового датчика; 2 – модельный профиль давления в стальном образце (смысл обозначений  $t_0, t_{max}, t_r, P_0, P_{max}, P_r$  тот же, что и на рис. 1б). (в): 1 – фазовая траектория образца  $R_0-R_{max}$  в координатах температура  $T$ , сжатие  $V_0/V$ , электросопротивление  $R$ , стрелками указана последовательность состояний во времени; 2 – поверхность (2).

вую  $R=R(T, V)$  – так называемую фазовую траекторию в координатах  $\{R, T, V\}$ , которая показана точками 1 на рис. 2в.

Таким образом, в результате ударно-волновых экспериментов измерено электросопротивление образцов стали 18/10Т во время ступенчато-циклического ударного сжатия до давлений  $P_{\max}=65(1)$  ГПа и температур  $T_{\max}=950(10)$  К.

#### 4. РЕКОНСТРУКЦИЯ ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ СТАЛИ 18/10Т

Моделирование термодинамического состояния и электрических свойств стальных образцов в проведенных экспериментах выполняли в программе СТАГ для ЭВМ [12]. Эта программа позволяет рассчитывать волновые взаимодействия в пластинчатой сборке рис. 1а и термодинамические состояния для каждой пластины при ее одномерном ударном нагружении. Поскольку ширина  $q \approx 1$  мм используемого стального образца на порядок больше его толщины  $h_0 \approx 0.05$  мм, то в одномерном гидрокоде образец представляли пластиной с начальной толщиной  $h_0$ .

В программе СТАГ задается скорость, материал и толщина ударника, а также параметры уравнений состояния материалов и толщины каждой пластины. Для стали 18/10Т использовали представленное в Приложении в виде формулы (4) и поясняющих соотношений (5)–(8).

Выходными данными программы являются модельные профили давления  $P=P(t)$ , температуры  $T=T(t)$  и объема  $V=V(t)$  для серединной частицы образца. Здесь же с использованием профилей температуры и объема рассчитывается и модельный профиль электросопротивления образца  $R_m=R_m(t)$  как

$$R_m = R_0 \left( \frac{\rho(T, V)}{\rho_0} \right) \left( \frac{V_0}{V} \right) \quad (2)$$

или с учетом (1)

$$R_m = R_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^\alpha \left( \frac{V}{V_0} \right)^{n/3} \left( \frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^{-2n} \left( \frac{V_0}{V} \right), \quad (3)$$

где начальное сопротивление образца  $R_0$  измерено перед экспериментом. Последний множитель в (3) учитывает изменение толщины образца при одномерном сжатии.

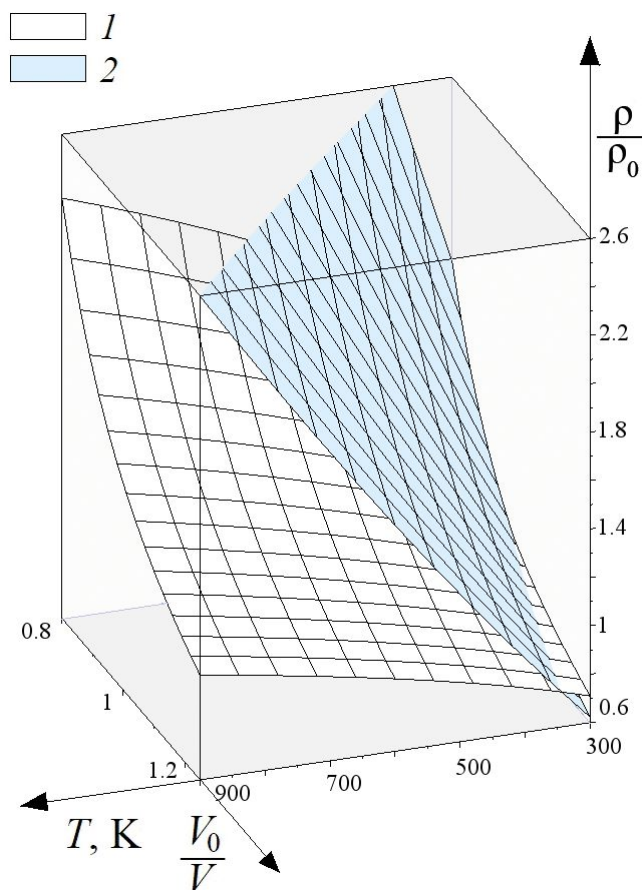
Соотношение (3) было использовано для реконструкции объемно-температурной зависимости электросопротивления стали 18/10Т

путем нахождения параметров  $\alpha$  и  $n$ , исходя из условия наилучшего совпадения модельного профиля  $R_m=R_m(t)$  (3) и экспериментального профиля  $R=R(t)$ . Определенные этим способом комплект параметров  $\alpha$  и  $n$  из (1) оказались следующими:  $\alpha=0.34(1)$ ,  $n=0.95(10)$ . Соответствующий модельный профиль  $R_m=R_m(t)$  показан графиком 2 на рис. 2а. Как видно, при сжатии в интервале времен  $t_0 < t < t_{\max}$  экспериментальный 1 и модельный 2 профили удовлетворительно согласуются между собой.

Однако в разгрузке при  $t_{\max} < t < t_r$  модельный профиль 1 прогнозирует заниженную величину электросопротивления по сравнению с экспериментом 2. Этот факт требует для разгрузки иные значения параметров  $\rho_0$ ,  $\alpha$ ,  $n$ . Для их нахождения было также использовано соотношение (3) с тем отличием, что заранее заданным полагали значение  $\alpha=0.34$ , а подгоночными считали параметры  $\rho_0=\rho_{0h}$  и  $n_h$ . Как и выше, эти параметры определяли из условия наилучшего совпадения модельного профиля  $R_m=R_m(t)$  (3) и экспериментального профиля  $R=R(t)$  при  $t_{\max} < t < t_r$ . На рис. 2а графиком 3 показан модельный профиль электросопротивления (3) с оптимальными параметрами для разгрузки:  $\rho_{0h}=80.7$  мкОм×см,  $\alpha=0.34(1)$ ,  $n_h=1.25(1)$ . Как видно, здесь при разгрузке в интервале времен  $t_{\max} < t < t_r$  экспериментальный 1 и модельный 3 профили  $R(t)$  удовлетворительно согласуются между собой.

Найденные значения параметров  $\alpha$  и  $n$  задают определенный характер изменения удельного электросопротивления (1). Действительно, при данном значении  $\alpha$  первый множитель в (1) является возрастающей функцией температуры. В то же время найденное значение  $n$  задает убывающую функцию сжатия в виде произведения двух последних множителей (1). Таким образом, величина удельного электросопротивления аустенитной нержавеющей стали при высоких давлениях и температурах определяется двумя конкурирующими факторами – сжатием и температурой. Сжатие приводит к уменьшению удельного электросопротивления, в то время как разогрев – к его росту. Для обоих факторов найдены полуэмпирические закономерности, позволяющие прогнозировать суммарный эффект.

Количественные характеристики найденных закономерностей при сжатии представлены на рис. 3 в виде графика (поверхности 1) соотношения (1) с комплектом определяющих параметров  $\rho_0=71.5$  мкОм×см,  $\alpha=0.34(1)$ ,  $n=0.95(10)$ . Для удобства обсуждения поверхность 1 представлена в координатах температура  $T$  – обратный от-



**Рис. 3.** Объемно-температурная зависимость удельного электросопротивления в координатах  $\rho$  – температура  $T$  – сжатие ( $V_0/V$ ). 1 – сталь 18/10Т, 2 – поверхность (1) с параметрами для  $\epsilon$ -Fe из [9]. Параллельные кривые на поверхностях представляют собой изотермы и изоchoры удельного электросопротивления.

носительный объем  $V_0/V$  – относительное удельное электросопротивление  $\rho/\rho_0$ .

### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отметим, что прототипом используемого соотношения (1) является модель объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления металла  $\rho = \rho(T, V)$  из работы [8]. Поэтому физический смысл параметров  $\rho_0$ ,  $\alpha$  и  $n$  в формуле (1) аналогичен таковым из [8] и заключается в следующем. Параметр  $\alpha$  определяет температурную зависимость  $\rho$ . Значение  $\alpha=1$  соответствует высокотемпературному соотноше-

нию Блоха–Грюнайзена. Величина параметра  $n$  отражает объемную зависимость  $\rho$  и характеризует механизмы рассеяния электронов в металлах. Согласно [8]  $n=2$  соотносится с газом свободных электронов, значение  $n=3$  характерно для s-d-рассеяния, для описания электрон-фононного рассеяния ожидается  $n=5$ .

В работе [8] отмечено, что модель позволяет сделать обоснованные предположения о механизме проводимости металла. В этой логике обсудим индивидуальные величины  $\alpha$ ,  $n$  для стали 18/10Т и  $\alpha$ -железа, которые приведены в табл. 1.

Как видно, величины  $\alpha$  стали и железа по-разному отклоняются от линейной температурной зависимости, соответствующей значению  $\alpha=1$ . Если для железа, где  $\alpha>1$  (и следовательно,  $T^\alpha - T > 0$ ), ожидается положительное отклонение температурной зависимости электросопротивления  $\rho = \rho(T)$  от случая  $\alpha=1$ , то для стали с  $\alpha < 1$  ожидается  $T^\alpha - T < 0$ , то есть отрицательное отклонение  $\rho = \rho(T)$ .

Соотношение (1) в сочетании с уравнением состояния в форме (4) (см. Приложение) позволяют детально проиллюстрировать этот вывод и дополнительно рассмотреть, например, влияние давления на температурную зависимость электросопротивления металла. Действительно, поскольку соотношение (1) и уравнения состояния представляют собой гладкие непрерывные функции, то оказывается возможным сравнительно легко выполнять прогностические расчеты электро- и теплофизических свойств исследуемых металлов и сравнить модельные расчеты с экспериментом. Так, на рис. 3 представлены поверхности (1) для 18/10Т и  $\epsilon$ -железа в координатах температура  $T$  – обратный относительный объем  $V_0/V$  – относительное удельное электросопротивление  $\rho/\rho_0$ . Частные производные этих поверхностей в сочетании с уравнениями состояния позволяют вычислять, например, изобары температурных зависимостей электросопротивления  $\rho_p = \rho(T)_p$  или изобары температурных зависимостей температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭС)  $\eta_p = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$  при различном постоянном давлении  $P$ .

Наконец, остановимся на четырехкратном различии показателя степени температурной за-

**Таблица 1.** Определяющие параметры объемно-температурной зависимости (1) удельного электросопротивления стали 12Х18Н10Т (18/10Т) и  $\alpha$ -железа

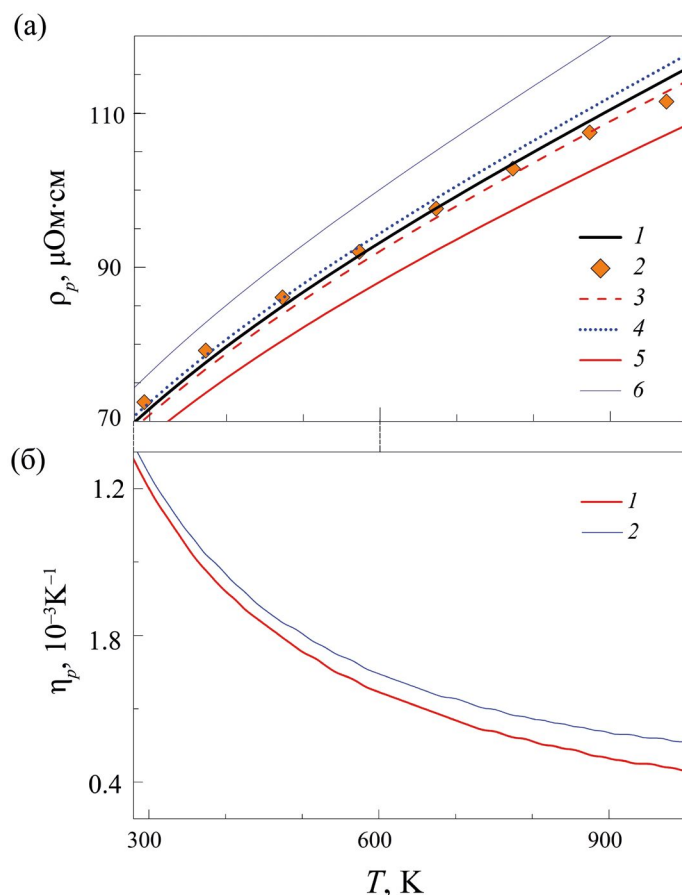
Металл	$\alpha$	$n$	$r_0$ , мкОм×см	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$v_0$ , см <sup>3</sup> /моль
18/10Т	0.34(1)	0.95(10)	71.5	6.85	15.785
$\alpha$ -Fe [15]	1.30(1)	1.77(2)	14.4	7.093	21.092

висимости  $\alpha$  в стали и в чистом железе. Вообще говоря, существенное уменьшение величины  $\alpha$  в металлах говорит об изменении механизмов, определяющих электропроводность. Однако представляется, что полноценное сопоставление  $\alpha$ , принадлежащего чистому ОЦК-железу и высоколегированному ГЦК-сплаву, каковым является сталь 12Х18Н10Т, затруднительно. Вместе с этим возможно, что существенное уменьшение  $\alpha$  в сталях является тенденцией, обусловленной увеличением степени легирования сплава. В рамках методических приемов данной статьи это предположение может быть экспериментально проверено на сплаве с различным содержанием единственного легирующего элемента, например, на кремнистом железе. Значительное уменьшение величины  $\alpha$  в этом случае будет свидетельствовать в пользу существенного вклада примесного рассеяния электронов проводимости на атомах легирующего элемента.

Отметим, что значения переменной  $(V_0/V) < 1$  ориентировочно соответствуют уменьшенным по сравнению с  $V_0$  объемам, т. е. сжатию под действием положительных давлений, а значения  $(V_0/V) > 1$  соответствуют увеличенному объему, то есть растяжению под действием отрицательных давлений и высоких температур.

Рассчитанные высокотемпературные изобары  $\rho_p$  и  $\eta_p$  приведены на рис. 4. На рис. 4а видно, что модельная атмосферная изобара 1 качественно и количественно совпадает с экспериментом 2 из [6]. Т. е. оказывается, что обсуждаемая модель адекватна не только для динамических условий, заведомо сопровождающихся наклепом, но и в статических условиях нагрева без деформации. Этот вывод позволяет предположить, что вклад дефектообразования в изменение электропроводности стали при динамическом нагружении незначителен.

На рис. 4а показаны расчетные высокотемпературные изобары 3, 4, 5, 6 удельного электро-



**Рис. 4.** Зависимость удельного электросопротивления  $\rho = \rho(T, P)$  (а) и ТКЭС  $\eta = \eta(T, P)$  (б) стали 12Х18Н10Т от температуры и давления. а: 1 – модельная атмосферная изобара удельного электросопротивления; 2 – справочная атмосферная изобара удельного электросопротивления из [6]; 3 – расчетная изобара  $\rho$  при давлении  $P = +1$  ГПа; 4 – расчетная изобара  $\rho$  при давлении  $P = -1$  ГПа; 5 – расчетная изобара  $\rho$  при давлении  $P = +5$  ГПа; 6 – расчетная изобара  $\rho$  при давлении  $P = -5$  ГПа; б: 1 – изобара  $\eta$  при давлении  $P = +5$  ГПа; 2 – изобара  $\eta$  при давлении  $P = -5$  ГПа.

сопротивления при давлениях соответственно 1 ГПа, -1 ГПа, 5 ГПа, -5 ГПа. Как видно, сжатие приводит к уменьшению, а растяжение - к увеличению электросопротивления. Видно также, что различия удельного электросопротивления стали 18/10Т при растяжении и сжатии в диапазоне от -1 ГПа до +1 ГПа находятся на уровне  $\approx \pm 1\%$  при температурах 300–950 К. В диапазоне от -5 ГПа до +5 ГПа изменения удельного электросопротивления достигают  $\approx \pm 10\%$  при температуре 950 К.

На рис. 46 представлено влияние давления на температурную зависимость ТКЭС стали 18/10Т. Как видно, здесь сжатие также приводит к понижению величины  $\eta$ . Эффект увеличивается с температурой и на уровне 950 К различия ТКЭС оказываются на уровне 9% при изменении давления от -5 ГПа до +5 ГПа.

Обсудим величину коэффициента  $n$  из (1) для стали 18/10Т. Как отмечено в табл. 1, эта величина почти вдвое меньше соответствующего значения для железа и находится на уровне единицы. Возможно, что уменьшение параметра  $\alpha$  или  $n$  является тенденцией при переходе от чистых металлов к сплавам.

Обсудим возможную причину различия модельных профилей электросопротивления стали для сжатия и разгрузки в ударно-волновых экспериментах. Известно, что понижение температуры ударного сжатия стали 18/10Т стимулирует превращение метастабильного аустенита в мартенсит (см. ссылки в [13]). Поэтому можно предположить, что во время ступенчато-циклической фазы сжатия происходит частичное превращение метастабильного аустенита в мартенсит, что приводит к увеличению электросопротивления сплава.

Это предположение согласуется с повышенным по сравнению с  $\rho_0$  значением параметра  $\rho_{0h}$ , которое близко к значению удельного электросопротивления стали X18H9, испытавшей деформацию с частичным превращением аустенита в мартенсит [5].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электросопротивления образцов нержавеющей стали 12X18H10Т в процессе их сжатия и разогрева при ступенчато-циклическом ударном сжатии и последующей разгрузки. Выполнено математическое моделирование полученных экспериментальных результатов в рамках гидрокода, опирающегося на авторские уравнения состояния этого сплава.

Реконструирована объемно-температурная зависимость удельного электросопротивления

стали при давлениях 25–65 ГПа и температурах 350–950 К.

Показано, что величина удельного электросопротивления аустенитной нержавеющей стали при высоких давлениях и температурах определяется двумя конкурирующими факторами - сжатием и температурой. Сжатие приводит к уменьшению удельного электросопротивления, в то время как разогрев приводит к росту удельного электросопротивления этого сплава. Для обоих факторов найдены полуэмпирические закономерности, позволяющие прогнозировать суммарный эффект.

Показано, что модельное соотношение для объемно-температурной зависимости удельного электросопротивления стали 12X18H10Т адекватно эксперименту не только при ударном сжатии, но и вдоль атмосферной изобары при температурах до 950 К.

Результаты получены в рамках договора №17706413348210001380/226/3866-Д “Экспериментальное исследование перспективных конструкционных материалов, кинетики взрывчатых превращений, свойств плазмы и численное моделирование нестационарных газодинамических процессов в интересах задач атомной энергетики. Этап 2022”, выполняемого в рамках Комплексной программы “Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года”, а также в рамках Госзадания №АААА-А19-119071190040-5.

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СТАЛИ 12X18H10Т

Важной составляющей полученных экспериментально-расчетных результатов являются уравнения состояния исследованного сплава. В этом приложении приведен формульный вид базовых выражений термического уравнения состояния (зависимости давления  $P=P(V, T)$  от объема  $V$  и температуры  $T$ ) стали 12X18H10Т. В обозначениях работы [11] термическое уравнение состояния имеет следующий вид:

$$P = 3R\Theta \frac{\gamma}{V} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta / T) - 1} \right) + P_x, \quad (4)$$

где  $R$  - удельная газовая постоянная, ключевые функции  $\Theta = \Theta(V)$ ,  $\gamma = \gamma(V)$  и  $P_x = P_x(V)$  являются алгебраическими функциями объема. Характе-

ристическая температура  $\Theta = \Theta(V)$  выражается как

$$\Theta = \Theta_0 \left( \frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

где

$$v_0 = V_0 \left( 1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right). \quad (6)$$

В (6) параметр  $\Theta_0$  – начальное значение характеристической температуры  $\Theta_0 = \Theta(V_0)$  при начальном удельном объеме  $V_0$  и начальной комнатной температуре  $T_0 = 298.15$  К и начальном атмосферном давлении. Параметр  $v_0$  (6) выражается через  $V_0$  и термодинамический параметр Грюнайзена  $\gamma_0 = \gamma_0(V_0, T_0)$ . Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена  $\gamma = \gamma(V)$  и потенциального давления  $P_x = P_x(V)$  имеет вид:

$$\gamma = - \frac{d \ln}{d \ln V} = \frac{2}{3} + \frac{2V}{v_0 - V}; \quad (7)$$

$$P_x = 3C_1 x^{1/3} \left( -\frac{1}{5} x^{-2} + 2x^{-1} + 6 - x + \frac{1}{7} x^2 \right) + C_2. \quad (8)$$

В уравнении (8) переменная  $x = V / v_x$  представляет собой удельный объем  $V$ , нормированный на параметр  $v_x$ . Используемый комплект параметров  $\Theta_0, V_0, v_0, v_x, C_1, C_2$  вместе с формульной массой  $M_f = 53.94$  г/моль для стали 12Х18Н10Т приведен в [11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмелев В.Д., Драгунов Ю.Г., Денисов В.П., Васильчиков И.Н. Активные зоны ВВЭР для атомных электростанций. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 220 с.
2. Арбузов В.Л., Гоцицкий Б.Н., Данилов С.Е., Залужный А.Г., Зуев Ю.Н., Карькин А.Е., Пархоменко В.Д., Сагарадзе В.В. Накопление и отжиг радиационных дефектов и влияние водорода на них в аустенитной стали 16Cr15Ni3Mo1Ti при низкотемпературном нейтронном и электронном облучении // ФММ. 2016. Т. 117. № 1. С. 94–104.
3. Данилов С.Е., Арбузов В.Л. Структурные изменения при термических и радиационных воздействиях в нержавеющей стали, легированной титаном // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1200–1203.
4. Терещенко Н.А., Шабашов В.А., Уваров А.И. Особенности низкотемпературных фазовых превращений в азотсодержащих сталях на Cr–Mn основе // ФММ. 2010. Т. 109. № 5. С. 464–473.
5. Максимкин О.П., Нургули Е.Е. Изменения электросопротивления и намагниченности необлученной и облученной нейтронами стали Х18Н9 в процессах деформации и отжигов // Вестник НЯЦ РК. 2018. Вып. 1. С. 61–68.
6. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. Марочник сталей и сплавов. М.: Книга по требованию, 2012. 640 с.
7. Протасов Е.А., Петровский В.Н., Миронов В.Д. Аномальная электропроводность и намагниченность в сплавах системы Fe–Cr–Ni аустенитно-мартенситного класса // Журнал технич. физики. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 202–205.
8. Seagle C.T., Cottrell E., Fei Y., Hummer D.R., and Prakapenka V.B. Electrical and thermal transport properties of iron and iron-silicon alloy at high pressure // Geophys. Res. Lett. 2013. V. 40. P. 5377–5381.
9. Молодец А.М., Голышев А.А. Электросопротивление  $\epsilon$ -Fe при высоких давлениях ступенчатого ударного сжатия // Физика Земли. 2023. № 4. С. 39–52.
10. Проскураков В.И., Родионов И.В., Кошуро В.А., Перинская И.В., Куц Л.Е. Моделирование тепловых процессов в поверхностном слое нержавеющей хромоникелевой стали при лазерном импульсном легировании // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19. № 2. С. 243–257.
11. Молодец А.М. Температурная зависимость откольной прочности и уравнение состояния аустенитной хромоникелевой стали 18-10 // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 10. С. 1992–1997.
12. Ким В.В., Молодец А.М. Программа для расчета волновых взаимодействий и термодинамического состояния многослойных мишеней при одномерном ударном нагружении СТАГ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016616914. 22 июня 2016.
13. Молодец А.М., Фомичев А.Ю. Кинетические особенности откола, осложненного фазовым переходом в метастабильном материале // Химич. физика. 1997. Т. 16. № 11. С. 124–132.
14. Голышев А.А., Молодец А.М. Электросопротивление полимерной изоляции в мегабарном диапазоне давлений ударного сжатия // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 2. С. 106–112.
15. Молодец А.М., Голышев А.А. Объемно-температурная зависимость электро- и теплофизических свойств  $\alpha$ -железа при высоких давлениях и температурах // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. Вып. 9. С. 1403–1408.

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF STAINLESS CHROMIUM–NICKEL STEEL AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES AT STEPWISE SHOCK COMPRESSION

A. M. Molodets<sup>1,\*</sup> and A. A. Golyshev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: molodets@icp.ac.ru*

The electrical resistance of 12X18H10T stainless steel specimens was measured in the course of compression and heating under stepwise shock compression. A mathematical simulation of the obtained experimental data was conducted. The simulation allowed switching to specific values and reconstructing the volume–temperature dependence of the electrical resistivity of steel at high pressures of 25–65 GPa and temperatures of 350–950 K. Semi-empirical regularities were identified that permit the prediction of the total effect of a decrease in the specific electrical resistivity of 12X18H10T steel upon compression and its increase upon heating. The outcomes of the electrical resistivity tests on shock-compressed and heated steel are evaluated in comparison with the existing literature data on similar experiments conducted under atmospheric pressure and high temperatures.

*Keywords:* steel, steel 18/10T, electrical conductivity, high pressures, equations of state, shock waves, mathematical simulation, hydrocode



## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.632

### ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $RFeO_3$

© 2024 г. В. В. Меньшенин<sup>а, \*</sup>, А. П. Носов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: menshenin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

В пленках соединений  $RFeO_3$  ( $R=Y, Lu, Yb$ ), обладающих гексагональной симметрией, исследован линейный электрооптический эффект. Найдено общее уравнение для оптической индикатрисы пленки при произвольной ориентации внешнего электрического поля. Для частного случая ориентации внешнего электрического поля вдоль оси  $[010]$  определено уравнение индикатрисы в главных осях, а также главные показатели преломления. Получены две новые оптические оси в присутствии электрического поля. Установлено, что при распространении света вдоль направления  $[100]$  в пленке распространяются две изонормальные моды, для которых найдены коэффициенты преломления. Рассчитан фазовый сдвиг, связанный с распространением этих мод и обусловленный наличием электрического поля. Сдвиг линейен по электрическому полю, то есть реализуется эффект Покельса.

*Ключевые слова:* гексагональные пленки, электрооптический эффект, эффект Покельса

**DOI:** 10.31857/S0015323024060036, **EDN:** WREXVM

#### ВВЕДЕНИЕ

Объемные кристаллы соединений  $RFeO_3$  ( $R$ -редкоземельный элемент,  $Y$ ) имеют орторомбическую структуру с пространственной симметрией  $Pbnm$  ( $D_{2h}^{16}$ ) [1]. Эта группа содержит пространственную инверсию, поэтому указанные соединения не могут обладать спонтанной электрической поляризацией. Известно, однако, что для манганитов  $RMnO_3$  имеется два класса соединений. К первому классу относятся манганиты с орторомбической симметрией. Второй класс соединений  $RMnO_3$  ( $R=Ho-Lu, Y$ ) обладает гексагональной структурой. Эти манганиты являются сегнетоэлектриками [1]. Появление электрической поляризации становится возможным благодаря исчезновению как аб плоскости отражения, так и поворотов  $MnO_5$  бипирамид, что приводит к появлению гексагональной симметрии, описываемой группой  $P6_3cm$  [1]. Поэтому естественным образом возникает идея синтезировать соединения типа  $RFeO_3$ , которые обладали бы гексагональной кристаллической структурой. Установлено [1–4], что гексагональными структурами обладают эпитаксиальные тонкие пленки соединений  $YbFeO_3$ ,  $LuFeO_3$ ,  $YFeO_3$ . Гексагональную структуру пленок этих соединений экспериментально удается полу-

чить, когда в качестве подложки используется сапфир. Пленка  $YFeO_3$  испытывает фазовый переход из неполярной фазы с пространственной группой  $P6_3/mmc$ , содержащей пространственную инверсию, в полярную фазу, допускающую существование электрической поляризации, с пространственной группой  $P6_3cm$  ( $C_{6v}^3$ ). Расчеты энергии основного состояния Кона–Шэма в теории функционала плотности показали, что гексагональная полярная фаза стабилизируется с помощью спонтанных деформаций в плоскости, перпендикулярной главной оси пленки. Величина этих деформаций составляет порядка 1.8% от орторомбического состояния объемного  $YFeO_3$  [1].

Отсутствие среди элементов пространственной симметрии операции инверсии координат приводит к появлению в системе оптических эффектов, на которые оказывает влияние внешнее электрическое поле, например, электрооптический эффект (эффект Покельса)

#### 2. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Известно [5, 6], что электрооптический эффект состоит в изменении оптических свойств

кристаллов под действием электрического поля. По устоявшейся традиции аналитические соотношения для электрооптического эффекта устанавливаются между поляризационными константами  $a$  электрическим полем. Для изотропного случая и кубических кристаллов величина  $a$  показатель преломления  $n$  системы связаны соотношением:

$$a = 1/n^2 = 1/\epsilon. \quad (1)$$

Для анизотропных сред поляризационные константы и диэлектрическая проницаемость являются полярными тензорами второго ранга  $a_{ij}$   $\epsilon_{ij}$ . Будем считать ниже эти тензоры симметричными. Влияние внешнего электрического поля на оптические свойства проявляется в изменении констант  $a_{ij}$ . Рассмотрим линейный электрооптический эффект. Поскольку гексагональные по симметрии соединения YbFeO<sub>3</sub>, LuFeO<sub>3</sub>, YFeO<sub>3</sub> являются оптически одноосными, то в кристаллофизической системе координат (совпадающей для оптически одноосных сред с главной системой координат), переходя от двух индексов к одному по правилу:

$$\begin{aligned} a_{11} = a_1, a_{22} = a_2, a_{33} = a_3, \\ a_{23} = a_4, a_{13} = a_5, a_{12} = a_6, \end{aligned} \quad (2)$$

будем иметь соотношения:

$$\begin{aligned} a_1^0 = \frac{1}{n_1^2}, a_2^0 = \frac{1}{n_2^2}, a_3^0 = \frac{1}{n_3^2}, \\ a_4^0 = a_5^0 = a_6^0 = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

В равенствах (3) индекс нуль означает, что поляризационные константы, а значит и показатели преломления заданы в (главной) кристаллофизической системе координат,  $n_i, i = 1, 2, 3$  — показатели преломления в направлении осей главной системы координат.

Тогда уравнение оптической индикатрисы для гексагональных кристаллов в кристаллофизической системе координат может быть записано в виде:

$$a_1^0 x^2 + a_1^0 y^2 + a_3^0 z^2 = 1. \quad (4)$$

Приложенное к системе электрическое поле может привести к деформации эллипса оптической индикатрисы. В результате такой деформации новые главные оси координат не будут совпадать со старыми осями. Обозначим через  $a_i$  начения поляризационных констант при наличии электрического поля, отнесенные к старой исходной системе координат. Под действием электрического поля поляризационные константы получают приращение  $\Delta a_i$ , также отнесенные к старой системе координат. В результа-

те имеем следующую связь между исходными и новыми константами [5]:

$$\begin{aligned} a_1 - a_1^0 = \Delta a_1, a_2 - a_2^0 = \\ = a_1 - a_1^0 = \Delta a_2, a_3 - a_3^0 = \Delta a_3; \\ a_4 = \Delta a_4, a_5 = \Delta a_5, a_6 = \Delta a_6. \end{aligned} \quad (5)$$

Отсюда следует, что уравнение линейного электрооптического эффекта, возвращаясь к двухиндексной записи поляризационных констант, можно представить в виде [6]:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k, \quad (6)$$

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k. \quad (7)$$

Коэффициенты линейного электрооптического эффекта  $r_{ijk}$   $m_{ijk}$  уравнениях (6) и (7) соответственно являются полярными тензорами третьего ранга,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}$  — напряженность электрического поля и поляризация. Тензор  $r_{ijk}$  овпадает по форме с тензором пьезоэлектрических коэффициентов, связывающим электрическую поляризацию с тензором механических напряжений [6]. Тензор  $m_{ijk}$  квивалентен тензору, связывающему тензор механических напряжений с электрическим полем в обратном пьезоэффекте [6]. При переходе к двум индексам уравнения (6) и (7) приобретают вид:

$$\Delta a_i = r_{ij} E_j, \quad (8)$$

$$\Delta a_i = m_{ij} P_j. \quad (9)$$

Равенства (8) и (9) записаны без учета деформаций пленки. Однако электрооптический эффект наблюдается только в системах без центра инверсии, а значит, в них возможен обратный пьезоэлектрический эффект — появление деформаций под действием электрического поля. Поэтому при описании электрооптического эффекта необходимо принять во внимание пьезооптический эффект — изменение оптических констант среды, вызванное деформациями, появляющимися в результате обратного пьезоэффекта [5, 6]. Поэтому в электрооптическом эффекте обычно выделяют два вклада. Один из них учитывает непосредственное влияние электрического поля на заряды диэлектрика, вызывая перераспределение плотностей электронных состояний. Этот вклад называют истинным электрооптическим эффектом. Второй вклад, обусловленный пьезооптическим эффектом, называют ложным электрооптическим эффектом. Кроме того, сами тензоры электрооптических коэффициентов  $r_{ij}$   $m_{ij}$  зависят от условий проведения эксперимента [6].

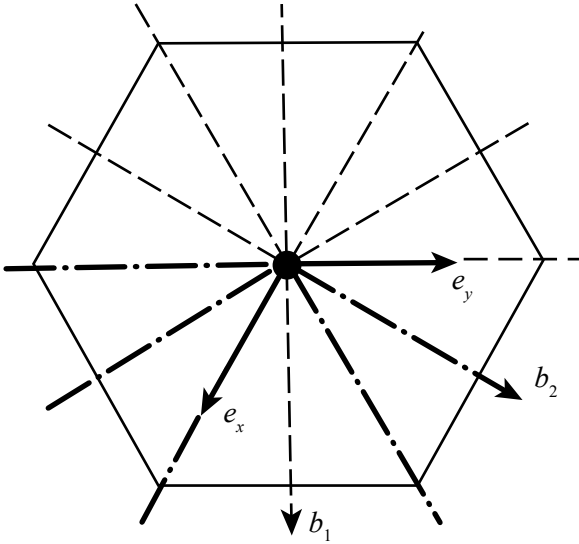


Рис. 1. Оси и плоскости гексагональной решетки [9].

Обратим теперь внимание на следующее обстоятельство. Рассматриваются пленки, выращенные на подложке. Когда пленка находится на эпитаксиальной подложке, которая на несколько порядков толще, чем эпитаксиальный слой, плоскостные деформации  $\eta_{11}, \eta_{22}, \eta_{12}$  будут постоянными по всей толщине пленки и равны соответствующим деформациям рассогласования. Компоненты тензора напряжений  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$  в этом случае конечны, но не фиксированы [7]. На свободной поверхности пленки нормальное напряжение  $\sigma_{33}$  равно нулю. Также равны нулю компоненты  $\sigma_{23}, \sigma_{13}$  [7]. Три последних условия позволяют определить деформации  $\eta_{13}, \eta_{23}, \eta_{33}$ , вычисляя производные термодинамического потенциала по этим компонентам тензора деформаций. Эти деформации, благодаря пьезооптическому эффекту, также должны внести вклад в ложный электрооптический эффект.

Равенства, описывающие линейный электрооптический эффект с учетом деформаций, можно написать следующим образом [6]:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + p_{ijkl} \eta_{kl}, \quad (10)$$

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k + p_{ijkl} \eta_{kl}. \quad (11)$$

В последних уравнениях  $p_{ijkl}$  тензор упруго оптических коэффициентов [6],  $\eta_{kl}$  — тензор деформации, включающий в себя и деформации эпитаксиальной пленки. Переходя к сокращенной записи будем иметь:

$$\Delta a_i = r_{ij} E_j + p_{ij} \eta_j, \quad (12)$$

$$\Delta a_i = m_{ij} P_j + p_{ij} \eta_j, \quad (13)$$

Обратимся далее к описанию электрооптического эффекта в гексагональной пленке.

### 3. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ

Воспользуемся теперь данными работы [6], из которой найдем, что тензор  $m_{ij}$  для кристаллического класса  $6mm$  ( $C_{6v}$ ) имеет следующие отличные от нуля компоненты:

$$m_{13} = m_{23}, m_{33}, m_{42} = m_{52}, \quad (14)$$

отличные от нуля компоненты тензора упруго оптических коэффициентов можно найти в монографии [8], учитывая, что  $p_{ijkl}$  инвариантен относительно перестановки как первой, так и второй пары индексов. Поэтому самое общее уравнение индикатрисы для соединения  $\text{YbFeO}_3$ ,  $\text{LuFeO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$  при произвольной ориентации вектора электрической поляризации записывается в виде:

$$\begin{aligned} & (a_1^0 + m_{13} P_3 + p_{11} \eta_1 + p_{12} \eta_2 + p_{13} \eta_3) x^2 + \\ & + (a_1^0 + m_{13} P_3 + p_{12} \eta_1 + p_{11} \eta_2 + p_{13} \eta_3) y^2 + \\ & + (a_3^0 + m_{33} P_3 + p_{31} \{ \eta_1 + \eta_2 \} + p_{33} \eta_3) z^2 + \\ & + (2m_{42} P_2 + 2p_{44} \eta_4) yz + \\ & + (2m_{42} P_1 + 2p_{35} \eta_5) xz + (2p_{66} \eta_6) xy = 1. \end{aligned} \quad (15)$$

Дальнейшая наша задача состоит в том, чтобы диагонализировать квадратичную форму (15) уже при наличии внешнего электрического поля. Заметим прежде всего, что в левой части равенства (15) все величины заданы в первоначальной главной системе координат: ось  $Z_1$  направлена вертикально вверх (по направлению оси шестого порядка, оси  $X_1$  и  $Y_1$  расположены в горизонтальной плоскости, перпендикулярной оси  $Z_1$ , и перпендикулярны друг другу. Определим ориентацию осей  $X_1$  и  $Y_1$  относительно кристаллографической системы координат, выбранной в интернациональной установке при описании пространственной группы  $P6_3cm$  ( $C_{6v}^3$ ). В этой системе координат ось  $Z$  направлена вертикально вверх, оси  $X$  и  $Y$  лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ , при этом ось  $Y$  направлена вправо, ось  $X$  получается из оси  $Y$  с помощью поворота последней на угол  $120^\circ$  по часовой стрелке, если смотреть против направления оси  $Z$  [9]. Направление осей  $X$  и  $Y$  показано на рис. 1 с помощью базисных векторов  $e_x, e_y$  соответственно. Используя данные монографии [8], можно показать, что оси  $X_1$  и  $Y_1$  ориентированы в направлении векторов:

$$\mathbf{e}_1 = 3\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_x + 2\mathbf{e}_y$$

соответственно, то есть оси X и X<sub>1</sub> ориентированы одинаково, а ось Y<sub>1</sub> совпадает по направлению с вектором **b**<sub>2</sub> на рис. 1. Видно, что векторы **e**<sub>1</sub>, **e**<sub>2</sub> ортогональны.

Уравнение (15) является очень громоздким. Для его упрощения предположим, что в указанном уравнении:

$$p_{11} = p_{12}, \eta_{12} = \eta_{44} = \eta_{55} = 0, P_1 = 0.$$

В этом случае имеем следующее уравнение оптической индикатрисы в исходной системе координат:

$$a_1x^2 + a_1y^2 + a_3z^2 + 2m_{42}P_2yz = 0, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= (a_1^0 + m_{13}P_3 + p_{11}(\eta_1 + \eta_2) + p_{13}\eta_3) = a_2, \\ a_3 &= a_3^0 + m_{33}P_3 + p_{31}\{\eta_1 + \eta_2\} + p_{33}\eta_3. \end{aligned} \quad (17)$$

В равенстве (16) принято во внимание, что внешнее электрическое поле приложено в направлении оси Y<sub>1</sub>. Поляризация в направлении оси Z<sub>1</sub>, т. е. P<sub>3</sub> в равенствах (17), является спонтанной и возникает в результате структурного перехода в полярную фазу.

Диагонализируем квадратичную форму (16). Собственные ортонормированные векторы матрицы квадратичной формы равны:

$$\mathbf{q}_1 = (1, 0, 0), \mathbf{q}_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + A^2}}(0, A, 1), \quad (18)$$

$$\mathbf{q}_3 = \frac{1}{\sqrt{1 + B^2}}(0, B, 1),$$

$$A = \frac{a_1 - a_3 + C}{2m_{42}P_2}, B = \frac{a_1 - a_3 - C}{2m_{42}P_2}, \quad (19)$$

$$C = \sqrt{(a_3 - a_1)^2 + 4(m_{42}P_2)^2}.$$

Отметим, что собственные векторы **q**<sub>*i*</sub> (*i*=1, 2, 3) взаимно перпендикулярны, но их компоненты заданы в исходном кристаллофизическом базисе.

Новая система координат с базисными векторами **q**<sub>*i*</sub> (*i*=1, 2, 3) оказывается просто повернутой на угол φ, определяемый из равенства tgφ = 1 / A относительно оси X<sub>1</sub> кристаллофизической системы координат, совпадающей, как выше было выяснено, с исходной главной системой координат.

В новых координатах, оси которых определяются векторами (18), уравнение индикатрисы приводится к виду:

$$\begin{aligned} a_1\tilde{x}^2 + \left\{ \frac{a_1A^2 + a_3}{1 + A^2} + \frac{2m_{42}P_2A}{\sqrt{(1 + A^2)(1 + B^2)}} \right\} \tilde{y}^2 + \\ + \left\{ \frac{a_1B^2 + a_3}{1 + B^2} + \frac{2m_{42}P_2B}{\sqrt{(1 + A^2)(1 + B^2)}} \right\} \tilde{z}^2 = 1. \end{aligned} \quad (20)$$

Главные показатели преломления определяются равенствами:

$$\begin{aligned} N_{\tilde{x}} &= \left[ \frac{1}{n_1^2} + m_{13}P_3 + p_{11}(\eta_1 + \eta_2) + p_{13}\eta_3 \right]^{-1/2}, \\ N_{\tilde{y}} &= \left[ \frac{a_1A^2 + a_3}{1 + A^2} + \frac{2m_{42}P_2A}{\sqrt{(1 + A^2)(1 + B^2)}} \right]^{-1/2}, \\ N_{\tilde{z}} &= \left[ \frac{a_1B^2 + a_3}{1 + B^2} + \frac{2m_{42}P_2B}{\sqrt{(1 + A^2)(1 + B^2)}} \right]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (21)$$

Оптические оси пленки в электрическом поле найдем аналогично подходу, описанному в монографии [9]. Направления этих осей определяются векторами, заданными в базисе **q**<sub>*i*</sub> (*i*=1, 2, 3), которые записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_1 &= \left( \sqrt{\frac{d_3 - d_1}{d_2 - d_1}}, \sqrt{\frac{d_2 - d_3}{d_2 - d_1}}, 0 \right), \\ \mathbf{C}_2 &= \left( -\sqrt{\frac{d_3 - d_1}{d_2 - d_1}}, \sqrt{\frac{d_2 - d_3}{d_2 - d_1}}, 0 \right). \end{aligned} \quad (22)$$

При получении выражений для компонент векторов (22) предполагали выполнение неравенства *a*<sub>3</sub> > *a*<sub>1</sub> использованы обозначения:

$$\begin{aligned} d_1 &= a_1; \\ d_2 &= \frac{a_1A^2 + a_3}{1 + A^2} + \frac{2m_{42}P_2A}{\sqrt{(1 + A^2)(1 + B^2)}}; \\ d_3 &= \frac{a_1B^2 + a_3}{1 + B^2} + \frac{2m_{42}P_2B}{\sqrt{(1 + A^2)(1 + B^2)}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Отметим, что появление двух оптических осей означает, что электрическое поле, приложенное вдоль оси Y<sub>1</sub>, понижает симметрию пленки. При этом ни одна из этих осей не совпадает по направлению с осью Z<sub>1</sub>.

#### 4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА

Предположим, что световая волна распространяется в направлении, определяемом век-

тором  $\mathbf{q}_1$ . Тогда в пленке распространяются две изонормальные световые волны с ориентациями магнитного поля  $[10] \mathbf{H}_+ \parallel \mathbf{C}'_1 + \mathbf{C}'_2$ ,  $\mathbf{H}_- \parallel \mathbf{C}'_1 - \mathbf{C}'_2$ , где  $\mathbf{C}'_1 = [\mathbf{m}_+ \mathbf{C}_1] / \sqrt{[\mathbf{m}_+ \mathbf{C}_1]^2}$ ,  $\mathbf{C}'_2 = [\mathbf{m}_- \mathbf{C}_2] / \sqrt{[\mathbf{m}_- \mathbf{C}_2]^2}$ , векторы  $\mathbf{m}_+ = n_+ \mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{m}_- = n_- \mathbf{q}_1$ , представляют собой векторы рефракции,  $n_+$ ,  $n_-$  коэффициенты преломления для этих волн. Коэффициенты преломления можно определить из равенств:

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_+^2} &= d_3 + \frac{d_2 - d_1}{2} \left( [\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_1][\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_2] + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{[\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_1]^2 [\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_2]^2} \right), \\ \frac{1}{n_-^2} &= d_3 + \frac{d_2 - d_1}{2} \times \left( [\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_1][\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_2] - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{[\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_1]^2 [\mathbf{q}_1 \mathbf{C}_2]^2} \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Вычисляя явно векторные произведения в правых частях равенств (24), найдем, что

$$n_+ = (d_2)^{-1/2}, \quad n_- = (d_3)^{-1/2}. \quad (25)$$

Тогда фазовый сдвиг  $\delta$  при прохождении изонормальными световыми волнами расстояния  $l$  направлении вектора  $\mathbf{q}_1$  равен:

$$\delta = 2\pi(n_+ - n_-) \frac{l}{\lambda} = 2\pi \left( (d_2)^{-1/2} - (d_3)^{-1/2} \right) \frac{l}{\lambda}, \quad (26)$$

где  $\lambda$  – длина волны света.

Предположим, что выполняется условие  $4(m_{42}P_2)^2 \ll (a_3 - a_1)^2$ . В этом случае можно показать, что часть фазового сдвига, зависящую от внешнего электрического поля, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \delta' &= \frac{2\pi}{\sqrt{(1+A^2)((1+B^2))}} \left( \frac{B(1+B^2)^{3/2}}{(a_1B^2+a_3)^{3/2}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{A(1+A^2)^{3/2}}{(a_1A^2+a_3)^{3/2}} \right) \frac{l}{\lambda} m_{42}P_2, \end{aligned} \quad (27)$$

т. е. будет наблюдаться эффект Покедьса, поскольку компонента поляризации  $P_2$  линейно зависит от внешнего электрического поля.

Проведем численную оценку равенства (27). Положим  $m_{42}P_2 \sim r_{42}E_2 \sim 3 \cdot 10^{-2}$ , принимая во внимание, что для диэлектриков абсолютные значения электрооптических коэффициентов  $r, m \sim 10^{-8}$  ед. СГСЭ [5]. Положим  $\epsilon_3 \sim 4$ ,  $\epsilon_1 \sim 5$ . Тогда  $a_3 - a_1 \sim 2 \cdot 10^{-1} \gg m_{42}P_2$ . В этом случае  $A \sim 4.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $B \sim 13$ . Примем, что  $\lambda \sim 5 \cdot 10^{-5}$  см. В результате имеем  $\delta' \sim -4.7 \cdot 10^{-2} (l/\lambda)$ . Это до-

вольно грубая оценка эффекта, поскольку для пленок  $\text{YbFeO}_3$ ,  $\text{LuFeO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$  нет литературных экспериментальных данных по определению электрооптических коэффициентов и диэлектрической проницаемости.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез тонких пленок с гексагональной структурой соединений  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R}=\text{Yb, Lu, Y}$ ) привел к появлению новых высокотемпературных сегнетоэлектриков. Поэтому в данных системах электрооптический эффект может проявляться как спонтанный, вызванный появлением электрической поляризации, так и наведенный внешним электрическим полем.

Проанализирована ситуация, когда электрооптический эффект вызван ориентированным вдоль оси  $u$  внешним электрическим полем. Показано, что имеет место фазовый сдвиг, зависящий от величины этого поля, возникающий за счет разной фазовой скорости изонормальных световых волн, которые возникают в результате появления двух оптических осей в первоначально одноосной оптической системе. Это приводит на выходе из пленки эллиптически поляризованной световой волны, которая на входе в систему была линейно поляризована.

Отметим в заключение, что в монографии [11] дан подробный анализ электрооптического эффекта в 20 классах симметрии для объемных кристаллов, допускающих его существование.

Статья выполнена в рамках государственного задания Шифр “Квант” Г.р. № 122021000038-7.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suk-Jin Ahn, Jung-Hoon Lee, Young Kyu Jeong, Artificially imposed hexagonal ferroelectricity in canted antiferromagnetic  $\text{YFeO}_3$  epitaxial thin films // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 929–936.
2. Bossak A.A., Graboy I.E., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Kartavtseva M.S., Svetchnikov V.L., Zandbergen H.W. XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R}=\text{Eu-Lu}$ ) // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 1751–1755.
3. Young Kyu Jeong, Jung-Hoon Lee, Suk-Jin Ahn, Jang H.M. Epitaxially constrained hexagonal ferroelectricity and canted triangular spin order in  $\text{LuFeO}_3$  thin films // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 2426–2428.
4. Young Kyu Jeong, Jung-Hoon Lee, Suk-Jin Ahn, Song S.-W., Jang H.M., Choi H., Scott J.F. Structurally tailored hexagonal ferroelectricity and multiferroism in epitaxial  $\text{YbFeO}_3$  thin-film heterostructures // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 1450–1453.

5. Желудев И.С. Симметрия и ее приложения. Москва: Энергоатомиздат, 1983. 303 с.
6. Желудев И.С. Электрооптические явления в кристаллах // УФН. 1966. Т. 88. Р. 253.
7. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд // Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона, Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
8. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 639 с.
9. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 367 с.
10. Федоров Ф.И. Оптика анизотропных сред. М.: УРСС, 2004. 380 с.
11. Нарасимхамурти Т.С. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Перевод с английского под редакцией В.В. Леманова и Р.В. Писарева. М.: Мир, 1984. 624 с.

## ELECTRO-OPTIC EFFECT IN HEXAGONAL COMPOUNDS RFeO<sub>3</sub>

V. V. Menshenin<sup>1,\*</sup> and A. P. Nosov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

\*e-mail: menshenin@imp.uran.ru

The linear electro-optic effect is investigated in films of RFeO<sub>3</sub> compounds (R = Y, Lu, Yb) possessing hexagonal symmetry. A general equation for the optical indicatrix of the film at arbitrary orientation of an external electric field is derived. The equation of the indicatrix in the principal axes, as well as the principal refractive indices, are determined for the particular case of an external electric field orientation along the [010] axis. Two novel optical axes are identified in the presence of an electric field. It was determined that two isonormal modes propagate in the film when light propagates along the [100] direction. The refractive indices associated with these modes were also found. The phase shift associated with the propagation of these modes and caused by the presence of an electric field is calculated. The shift is linear along the electric field, thereby demonstrating the Pockels effect.

*Keywords:* hexagonal films, electro-optic effect, Pockels effect

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 620.186.5

### ВЛИЯНИЕ ДВОЙНИКОВ ОТЖИГА НА МИГРАЦИЮ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ВЫСОКОЧИСТОЙ МЕДИ

© 2024 г. Н. В. Сахаров<sup>а, \*</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2024 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование эффекта торможения границ зерен двойниками отжига в чистой меди. Предложена модель, описывающая влияние двойников отжига на миграцию границ зерен в чистых металлах. Показано, что сила торможения со стороны двойников подобна зинеровской силе торможения, создаваемой некогерентными дисперсными частицами. Получено уравнение для вычисления тормозящей силы, создаваемой двойниками отжига. Показано, что ее величина обратно пропорциональна размеру двойников и прямо пропорциональна их объемной доле. Результаты моделирования сопоставлены с результатами эксперимента. Продемонстрировано хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов.

*Ключевые слова:* миграция границ зерен, двойники отжига, неравновесные границы зерен

DOI: 10.31857/S0015323024060045, EDN: WRAZRC

#### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно [1], что в рекристаллизованных материалах с низкой энергией дефекта упаковки часто формируются двойники отжига. До недавнего времени анализ количественных характеристик двойников отжига и двойниковых границ представлял собой весьма сложную и трудоемкую задачу. С появлением и широким распространением методики анализа картин дифракции отраженных электронов (EBSD), позволяющей точно измерять угол разориентировки границ зерен, достоверно идентифицировать двойниковые границы и измерять их протяженность, количество экспериментальных работ, посвященных исследованию двойников отжига, многократно возросло [2–23]. Анализ экспериментальных статей показывает, что число работ, посвященных изучению двойников отжига в высокочистых материалах (материалах с содержанием примесей не более 0.01%), очень мало, а в качестве количественного параметра, характеризующего двойники, чаще всего используют такую характеристику как доля протяженности двойниковых границ  $L$  (важно отметить, что при вычислении  $L$  измеряют протяженность всех наблюдаемых на шлифе двойниковых границ, не

учитывая особенности их расположения относительно границ зерен).

В то время как число экспериментальных работ, посвященных двойникам, многократно выросло, количество теоретических исследований остается незначительным [24–30]. В большей части статей представлены качественные модели, что затрудняет их верификацию [1]. Основное внимание авторов теоретических работ направлено на выявление механизмов образования двойниковых границ, вопросы, связанные с анализом влияния двойников на рост зерен, не рассмотрены.

Таким образом, вопросы влияния двойников на кинетику роста зерен, равно как и вопросы взаимодействия движущейся границы с двойниками в металлах высокой степени чистоты, с нашей точки зрения, освещены недостаточно подробно.

Настоящая работа призвана восполнить этот пробел. В статье приведены результаты экспериментального исследования роста зерен в меди высокой чистоты и представлена модель, описывающая процесс взаимодействия большеугловых границ (БУГ) общего типа с двойниками. Как будет показано далее, важным результатом исследования стал специальный алгоритм ана-

лиза EBSD-данных, разработка которого позволила провести прямое сопоставление результатов моделирования с экспериментом.

Анализ литературных источников по теме исследования показал, что экспериментальные данные, относящиеся к изучению двойников отжига в высокочистой меди, фактически отсутствуют. Обзор единственной найденной работы [2] приведен ниже. Для обеспечения полноты картины в обзор также включена статья [3], посвященная никелю высокой чистоты – металлу, поведение которого во многом аналогично меди (при близких гомологических температурах) [31]. Сравнительный анализ экспериментальных данных из указанных статей проводили с учетом ряда корректировок, введение которых необходимо для того, чтобы учесть различия материалов, обусловленные разными технологиями их деформирования. Подробный анализ работ [2] и [3] приведен в обсуждении, результаты их краткого обзора представлены ниже.

В статье [2] изучали отожженные образцы медных трубок, полученных вытяжкой заготовок из меди чистотой 99.997%. Термообработку образцов проводили при температурах от  $0.35 \cdot T_m$  до  $0.86 \cdot T_m$ , микроструктуру материалов изучали с применением методики EBSD. В работе вычисляли средний размер зерен  $d$  и долю двойниковых границ  $L$ . Результаты исследования показали, что при отжиге образцов в интервале температур от  $0.35 \cdot T_m$  до  $0.86 \cdot T_m$  средний размер зерен вырос с 5 до 125 мкм, при этом до температуры  $0.42 \cdot T_m$  (300 °C) рост зерен был незначи-

тельным (от 5 до 7 мкм). Температурная зависимость доли двойниковых границ, полученная в работе, оказалась двухстадийной: рост от 17% до 32% при температурах менее  $0.57 \cdot T_m$  сменился падением с 32% до 23% при более высоких температурах.

Авторы [3] изучали процесс рекристаллизации в никеле чистотой 99.999%. Экспериментальные образцы деформировали прокаткой. Деформированные образцы отжигали в течение 1 ч при температурах от  $0.22 \cdot T_m$  до  $0.62 \cdot T_m$ . После отжига образцов проводили структурные исследования, по результатам которых определяли долю двойниковых границ и средний размер зерен.

Результаты исследования структуры и свойств отожженных образцов позволили авторам выделить три стадии эволюции структуры. На первой стадии, соответствующей первичной рекристаллизации (при  $T < 0.27 \cdot T_m$ ), доля двойниковых границ и средний размер зерен не претерпевают сильных изменений. На стадии интенсивного роста зерен от  $0.27 \cdot T_m$  до  $0.33 \cdot T_m$  наблюдается увеличение доли двойниковых границ и среднего размера зерен. На третьей стадии (при температурах более  $0.33 \cdot T_m$ ) средний размер зерен продолжает расти, а доля двойниковых границ убывает с ростом температуры отжига.

Обобщение результатов исследований, выполненных в [2] и [3], представлено в виде графиков на рис. 1. Температурные зависимости доли двойниковых границ и среднего размера зерен обозначены сплошными и пунктирными линиями.

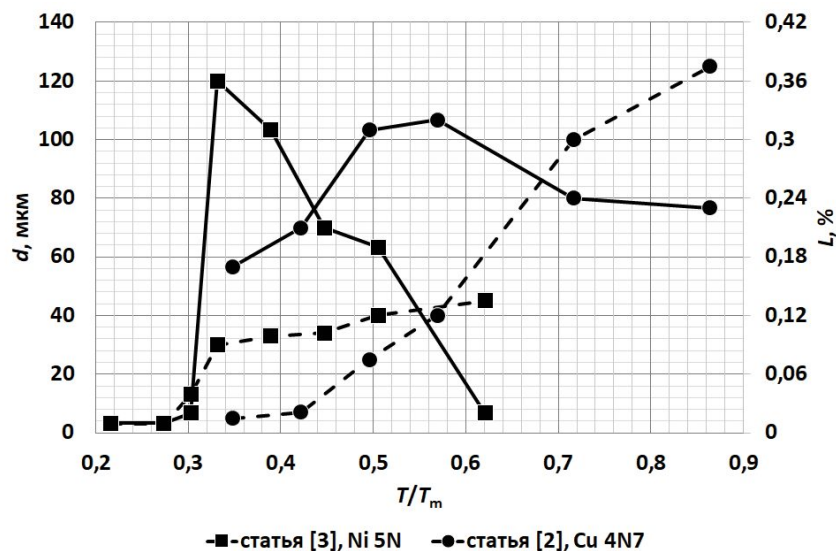


Рис. 1. Результаты структурных исследований, выполненных авторами [2] и [3]. Доля границ  $L$  показана сплошными линиями, средний размер зерен  $d$  – штриховыми.



Анализ графиков позволяет выявить следующие закономерности, относящиеся к кинетике роста зерен и влиянию двойников на нее:

- отжиг меди и никеля при температурах  $0,57$  и  $0,33 \cdot T_m$  соответственно приводит к формированию микроструктуры с высокой долей двойниковых границ, составляющей приблизительно 30% от общей протяженности БУГ;

- отжиг материалов с высокой долей двойниковых границ приводит к незначительному росту зерен (с 40 до 125 мкм в меди и с 30 до 45 мкм в никеле), что может указывать на торможение границ двойниками;

- рост зерен при температурах выше  $0,57$  и  $0,33 \cdot T_m$  (для меди и никеля соответственно) сопровождается интенсивным снижением доли двойниковых границ.

Статья состоит из трех частей. В первой приведены результаты экспериментального исследования роста зерен в меди чистотой 99.995% (4N5) и 99.99% (4N). Во второй части описана модель влияния двойников отжига на рост зерен. В третьей части представлены результаты анализа экспериментальных данных, полученных в настоящей работе и в статье [2]; проведено их сопоставление с результатами моделирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВОЙНИКОВ НА РОСТ ЗЕРЕН

### *Объекты и методика эксперимента*

В качестве объектов исследования выступали образцы, вырезанные из деформированных дисков меди чистотой 99.995% (4N5) и 99.99% (4N). Деформацию дисков осуществляли методом сферодвижной штамповки при комнатной температуре; степень деформации дисков была одинакова и составляла 70%. Образцы вырезали из “полосы”, проходящей через диаметр дисковой заготовки. Отжиг образцов проводили при температурах, превышающих температуру окончания первичной рекристаллизации (220 и 240°C для меди 4N5 и 4N соответственно). Максимальная температура отжига составляла 700°C. При температурах менее 450°C отжиг проводили в се-литре, при более высоких температурах – на воздухе; время термообработки составляло 30 минут.

Металлографические шлифы исследовали методом дифракции отраженных электронов с помощью микроскопа Tescan Vega 2, оснащенного EBSD-детектором Nordlys 2. Пробоподготовку образцов осуществляли методом электролитической полировки в спиртовом растворе ортофосфорной кислоты. На шлифах, отожженных при температурах менее 600°C, исследовали участки

размером  $300 \times 200$  мкм, шаг сканирования составлял 0.5 мкм. На образцах, отожженных при 600 и 700°C, анализировали участки разных размеров шириной от 0.3 до 1 мм и длиной от 1 до 3.2 мм; шаг сканирования составлял 1 мкм.

Полученные карты анализировали с применением пакета программ MTEX [32] версии 5.8.1. После импорта EBSD-данных проводили реконструкцию зеренной структуры, полагая зернами области, разориентированные на углы более 15°. К специальным (двойниковым) границам относили границы с углом разориентировки, равным  $60^\circ \pm 5^\circ$ . Области, разделенные двойниковыми границами, объединяли в одно зерно. Средний размер зерен  $d$  вычисляли из гистограмм распределения зерен по размерам, используя следующую формулу:

$$d = \sum_{i=1}^n d_i \cdot f_i,$$

где  $d_i$  – середина  $i$ -ого интервала на гистограмме распределения зерен по размерам,  $f_i$  – объемная доля зерен, принадлежащих данному интервалу. Гистограммы распределения представлены в приложении 1. Для анализа характеристик двойников был разработан специальный алгоритм, позволяющий определить объемную долю и среднюю длину двойников, примыкающих к границам зерен.

### *Описание результатов эксперимента*

В приложении 2 приведены типичные EBSD-карты исследованных образцов. Графики температурных зависимостей среднего размера зерен  $d$ , объемной доли  $f_{tw}$  и длины  $l_{tw}$  двойников, примыкающих к границам зерен, представлены на рис. 2 и рис. 3. На графиках можно выделить две стадии эволюции микроструктуры. На первой стадии (до температур менее 500°C включительно) средний размер зерен в исследованных материалах практически не меняется. На второй стадии, которая начинается при более высоких температурах, наблюдается интенсивный рост зерен.

Анализ гистограмм распределения и EBSD-карт, представленных в приложениях, показывает, что в образцах, отожженных при температуре ниже 500°C, формируется однородная зеренная микроструктура. Отжиг при более высоких температурах приводит к формированию в меди неоднородной микроструктуры, содержащей области крупнозернистого материала. Изображения типичных микроструктур, соответствующих разным стадиям роста зерен, представлены в приложении 2.

Как видно на рис. 2, на температурных зависимостях доли двойников наблюдаются две ста-

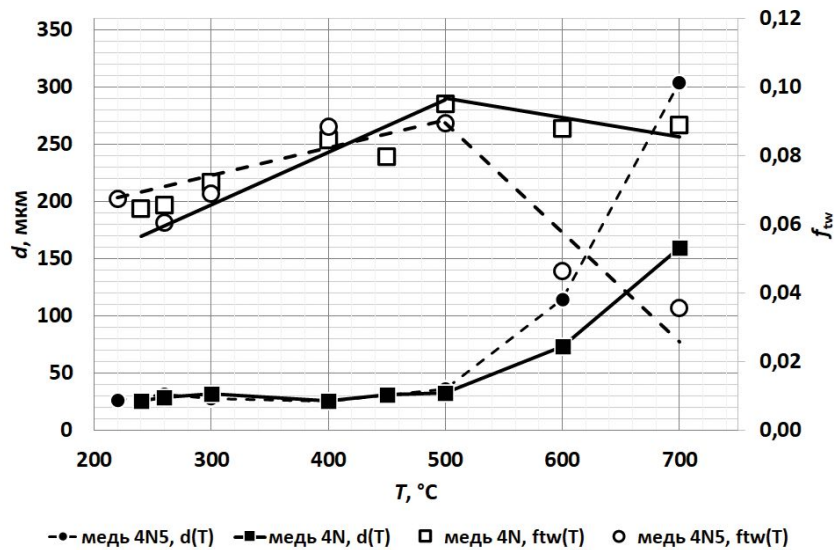


Рис. 2. Температурные зависимости среднего размера зерен и доли двойников в меди 4N и 4N5.

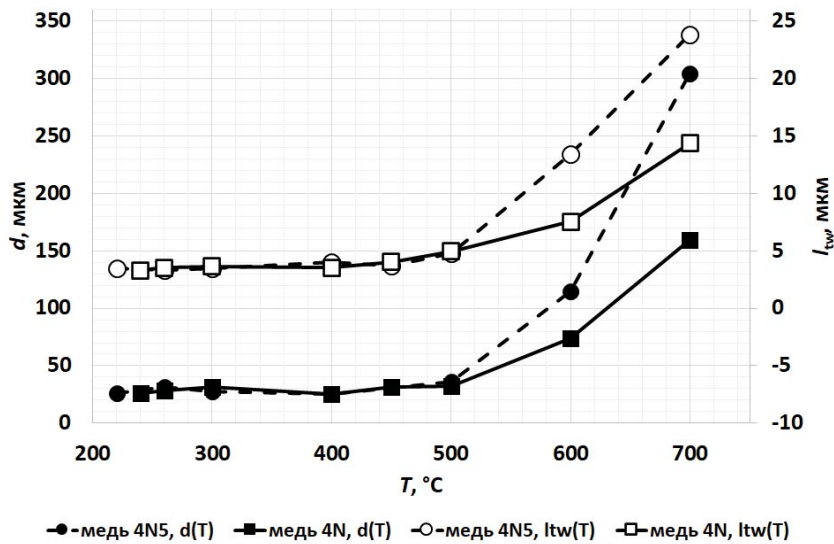


Рис. 3. Температурные зависимости среднего размера зерен и средней длины двойников в меди 4N и 4N5.

дли: при  $T \leq 500^\circ\text{C}$  наблюдается слабый рост  $f_{tw}$ , а при больших температурах – снижение доли двойников. В меди 4N5 объемная доля двойников снижается более интенсивно, чем в меди 4N.

Температурные зависимости средней длины  $l_{tw}$  двойников, представленные на рис. 3, также двухстадийные: плато при  $T \leq 500^\circ\text{C}$  сменяется ростом при температурах 600 и  $700^\circ\text{C}$ .

Во всех материалах падение доли двойников и увеличение их длины происходит при температурах, соответствующих температурам интенсивного роста зерен. Важно отметить, что во всех образцах, отожженных при температуре выше  $500^\circ\text{C}$ , внутри крупных зерен наблюдаются мелкие. Размер мелких зерен сопоставим с раз-

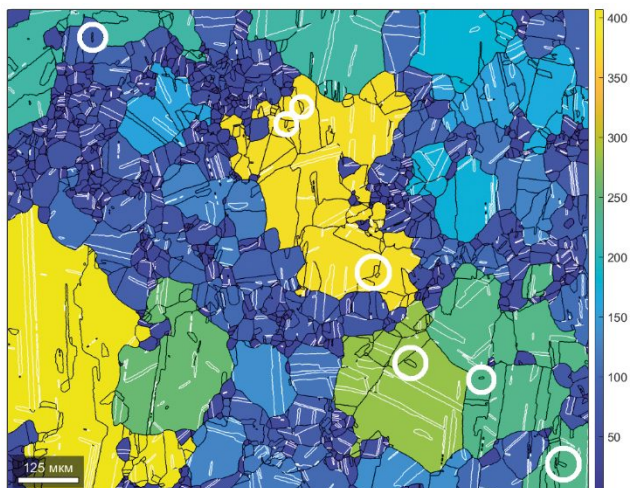
мером двойниковых фрагментов, наблюдаемых в материалах, которые отожжены при температуре  $500^\circ\text{C}$  и ниже (см. рис. 4).

*Анализ экспериментальных результатов*

В большинстве случаев экспериментальные зависимости среднего размера зерен от температуры и времени отжига описываются степенной зависимостью вида:

$$d^N - d_0^N = M_b \gamma_b t = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \exp(-Q_b / kT)}{kT} \gamma_b t. \tag{1}$$

где  $\gamma_b$  – энергия границ зерен, а  $M_b$  – коэффициент подвижности, который вычисляется по фор-



**Рис. 4.** EBSD-карта образца меди 4N, отожженного при 700°C. Белые линии – границы двойников, черные – БУГ. Обведены БУГ, оставшиеся внутри крупных зерен по окончании интенсивной миграции границ зерен. Цвета зерен соответствуют их размеру. Шкала с цветовой кодировкой размера зерен приведена справа, размеры указаны в микрометрах.

муле (расшифровка обозначений величин и их численные значения указаны в приложении 3):

$$M_b = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \exp(-Q_b / kT)}{kT} \quad (2)$$

В случае классической собирательной рекристаллизации  $N = 2$ .

Выражение (1) может быть приведено к следующему виду:

$$\left(\frac{d}{d_0}\right)^N - 1 = \frac{D_{b0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \exp(-Q_b / kT)}{kT} \cdot \frac{\gamma_b t}{d_0^N} \quad (3)$$

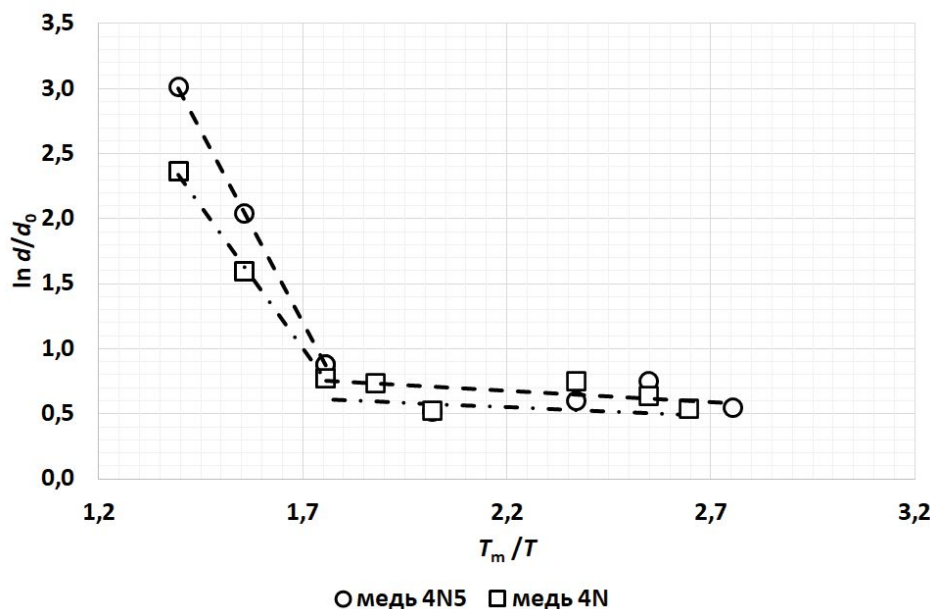
Логарифмирование левой и правой части уравнения (3) и построение зависимости вида  $\ln(d/d_0) - T_m/T$  позволяет определить величину  $Q_b/N$  из экспериментальных зависимостей  $d(T)$  (при  $d/d_0 \gg 1$ ):

$$\ln \frac{d}{d_0} = -\frac{1}{N} \cdot \frac{Q_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} + C, \quad (4)$$

где  $C$  – численный параметр. На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости  $\ln(d/d_0) - T_m/T$ , полученные в настоящей работе.

На графиках, представленных на рис. 5, четко проявляются две стадии эволюции микроструктуры, описанные выше. Значения  $Q_b/N$ , относящиеся ко второй стадии эволюции структуры (при  $T \geq 500$  °C,  $T/T_m \leq 1.76$ ), составили 4.4 и 5.9  $kT_m$  для меди 4N и 4N5 соответственно. Учитывая, что типичные значения энергии активации диффузии по равновесным границам составляют  $\approx 10 \cdot kT_m$  [33], можно сделать вывод, что экспериментальные значения  $N$ , относящиеся ко второй стадии роста зерен, близки к двум.

Значения  $Q_b/N$ , относящиеся к начальной стадии эволюции структуры, составили 0.14 и 0.16  $kT_m$  для меди 4N и 4N5 соответственно. Результаты вычисления значений  $N$ , характери-



**Рис. 5.** Экспериментальные зависимости  $\ln d - (T_m/T)$ , для меди 4N5 и 4N. Линейные аппроксиманты зависимостей показаны штриховой и штрихпунктирной линией.

зующих начальную стадию эволюции микро-структуры, дают значения  $N > 10$ , не имеющие физического смысла. Это позволяет сделать вывод, что при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  наблюдается существенно более медленный рост зерен, чем в случае классической собирательной рекристаллизации (при  $N = 2$ ).

Замедление движения границ можно объяснить действием силы, тормозящей рост зерен. В высокочистой меди, исследованной в настоящей работе, тормозящая сила может быть обусловлена влиянием атомов примесей или влиянием двойников. Рассмотрим сначала, каким образом примеси могли бы повлиять на торможение границ.

Примеси могут влиять на кинетику роста зерен, образуя “стопоры” в виде дисперсных частиц на границах зерен, путем изменения подвижности границы (через изменение коэффициента диффузии  $D_b$ , который определяет величину  $M_b$ ) или посредством изменения величины энергии границ. Подробно рассмотрим каждый из этих факторов.

Для образования частиц из атомов примесей необходимо, чтобы их локальная концентрация в некоторых областях материала превысила предел растворимости. Области пересыщения могут возникать, когда движущаяся граница “замедляет” атомы примесей. В этом случае локальная концентрация атомов в границах  $C_b$  может быть оценена по формуле:

$$C_b = \frac{C_v}{K_c},$$

где  $C_v$  – объемная концентрация примесей,  $K_c$  – коэффициент распределения примеси. В статье [34] было показано, что в материалах, исследованных в настоящей работе, объемные концентрации  $C_v$  основных примесей ниже их предела растворимости в меди. Вычисления  $C_b$ , выполненные в той же работе, показали, что и в области границ зерен пересыщение, необходимое для выделения частиц, не наблюдается.

Влияние примесей на коэффициент зерно-границной диффузии в чистой меди было также проанализировано в [34]. Результаты расчетов показали, что в меди чистотой 4N и 4N5 энергия активации первичной рекристаллизации составила  $\approx 7 \cdot kT_m$ . При указанном значении энергии активации рекристаллизации и в случае роста зерен по квадратичному закону (см. формулу (1)) средний размер зерен в образцах, отожженных при  $500^\circ\text{C}$ , должен составлять  $\approx 100$  мкм. Как видно на рис. 2, экспериментальные значения  $d$  составляют приблизительно 30 мкм, что примерно в три раза меньше. Заметим также, что

изменение подвижности границ вследствие попадания в них примесей не может объяснить порогового характера изменения кинетики роста зерен, наблюдаемого в эксперименте, без введения гипотезы об образовании и последующем растворении дисперсных частиц при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ .

Таким образом, гипотезы, связанные с влиянием примесей на  $M_b$  и возможностью образования частиц второй фазы, не объясняют характера поведения границ зерен в рассматриваемых условиях.

Рассмотрим далее вопрос о влиянии примесей на энергию границ  $\gamma_b$ . К сожалению, экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, чрезвычайно скудны. В [35] приводятся результаты измерений  $\gamma_b$  в чистой меди и сплавах Cu–20%Al, Cu–8%Sn, Cu–35%Zn и Cu–8%Sb. Измеренные значения составляют 550, 550, 520, 495 и 450 эрг/см<sup>2</sup> соответственно. Максимальное снижение  $\gamma_b$  было обнаружено в сплаве, легированном сурьмой, его величина составила примерно 20% от значения  $\gamma_b$  чистой меди. Если допустить, что снижение  $\gamma_b$ , обусловленное влиянием примесей, сопоставимо со снижением, наблюдаемым в сплавах при их легировании, и учесть квадратичную зависимость  $d(\gamma_b)$  в уравнении (1), то снижение  $\gamma_b$  в 1.2 раза могло бы привести к снижению  $d$  не более, чем на 10% (в 1,1 раза) по сравнению с величиной, вычисленной по уравнению (1). Как было показано выше, значения  $d$ , наблюдаемые в эксперименте, приблизительно в три раза ниже расчетных.

Таким образом, ни один из рассмотренных механизмов влияния примесей на поведение границ не может полностью объяснить наблюдаемые закономерности. Это позволяет предположить, что основной причиной замедления роста зерен являются двойники.

#### *Анализ кинетики роста зерен при наличии тормозящей силы со стороны двойников*

Для анализа кинетики роста зерен в условиях торможения границ двойниками сначала запишем классическое уравнение, описывающее рост под действием силы, обусловленной снижением суммарной энергии границ:

$$\frac{\partial}{\partial t} d = M_b \cdot \frac{\gamma_b}{d}. \quad (5)$$

В случае наличия тормозящей силы уравнение (5) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t} d = M_b \cdot \left( \frac{\gamma_b}{d} - F_{\text{торм}} \right). \quad (6)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\gamma_b d}{F_{\text{торм}}} + \frac{\gamma_b^2}{F_{\text{торм}}^2} \cdot \ln \left( \frac{b^2}{kT_m} \cdot (\gamma_b - d \cdot F_{\text{торм}}) \right) - \\ & - \frac{\gamma_b d_0}{F_{\text{торм}}} + \frac{\gamma_b^2}{F_{\text{торм}}^2} \cdot \ln \left( \frac{b^2}{kT_m} \cdot (\gamma_b - d_0 \cdot F_{\text{торм}}) \right) = \\ & = D_{b_0}^* \cdot \delta \cdot b \cdot \frac{\gamma_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \cdot t \cdot \exp \left( - \frac{Q_b}{kT_m} \cdot \frac{T_m}{T} \right). \quad (7) \end{aligned}$$

Для вычисления экспериментальных значений силы торможения  $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$  в уравнение (7) следует подставить значения  $d$  и  $T$ , величину начального размера зерен  $d_0$  ( $d_0 = 24$  мкм и  $d_0 = 19$  мкм для 4N5 и 4N соответственно), константы материала, приведенные в приложении 3, а также значение энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен  $Q_b^* = 7.0 \cdot kT_m$ . Использование значения  $Q_b^*$ , соответствующего энергии активации диффузии по неравновесным границам, основывается на результатах расчетов, в соответствии с которыми отжиг образцов при  $T < 500^\circ\text{C}$  и времени отжига, равном экспериментальному, не позволяет существенно снизить плотность зернограницных дефектов, внесенных в материал на стадии холодной деформации и обуславливающих неравновесное состояние его границ [34]. Результаты вычисления силы торможения представлены в табл. 1.

Из табл.1 видно, что значения силы торможения границ, относящиеся к образцам, которые отожжены при  $T \leq 500^\circ\text{C}$ , находятся в диапазоне от 0.62 до 0.95 для меди 4N5 и от 0.53 до 0.75 для меди 4N (величины приведены в единицах  $\gamma_b/d_0$ ). При температурах отжига 600 и 700°C сила торможения со стороны двойников существенно снижается: максимальное значение  $F_{\text{торм}}$  составляет  $0.21 \cdot \gamma_b/d_0$  и  $0.26 \cdot \gamma_b/d_0$  для материала чистотой 4N5 и 4N. Значения температур, соответствующие пониженным величинам тормозящей силы, совпадают с температурами интенсивного роста зерен. При этом, как видно из рис. 4, вну-

**Таблица 1.** Экспериментальные значения силы торможения границ  $F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$  в единицах  $\gamma_b/d_0$

$T, ^\circ\text{C}$	4N5	4N
220	0.73	–
240	–	0.53
260	0.62	0.56
300	0.87	0.59
400	0.95	0.75
500	0.66	0.58
600	0.21	0.26
700	0.08	0.12

три крупных зерен, формирующихся при температурах отжига 600 и 700°C, наблюдаются мелкие. Размер этих мелких зерен близок к размеру двойников, сформированных в материале после завершения первичной рекристаллизации.

Далее перейдем к описанию теоретической модели взаимодействия движущейся границы с двойником.

## МОДЕЛЬ ТОРМОЖЕНИЯ ГРАНИЦ ДВОЙНИКАМИ

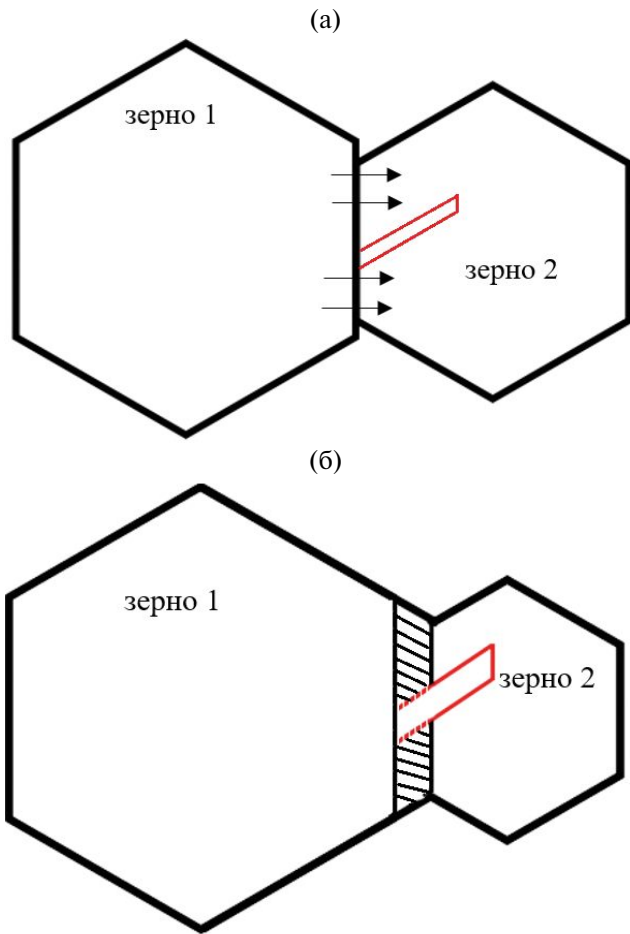
Рассмотрим движение границы между зернами 1 и 2, одно из которых содержит двойник (см. рис. 6). Значение угла разориентировки двойниковой границы в зерне 2 (граница обозначена сплошной тонкой красной линией) строго фиксировано и составляет  $60^\circ$ . При перемещении границы из области зерна 1, не содержащей двойник, в область зерна 2 с двойником (на рис. 6 – слева направо) атомы, образующие новое зерно, будут изменять свое положение таким образом, чтобы их положение соответствовало кристаллографической ориентировке растущего зерна 1. При этом, в силу разной кристаллографической ориентации зерен 1 и 2, значение угла разориентировки между двойником и растущим зерном будет отличаться от  $60^\circ$  – вместо специальной границы с низкой энергией должна образоваться большеугольная граница общего типа (участок, на котором должна образоваться новая граница, обозначен красной пунктирной линией). Это означает, что в процессе роста нового зерна (или, иначе, при прохождении границы “через” двойник) необходимо создавать новую границу зерен с удельной (на единицу площади) энергией  $\gamma$ , и необходимая для этого удельная энергия равна разности энергии БУГ и энергии двойниковой границы:

$$\gamma = \gamma_b - \gamma_{\text{tw}}. \quad (8)$$

Необходимость затрат энергии при создании новой границы обуславливает торможение движущейся границы. Полная энергия, затрачиваемая, на создание новой границы, равна

$$E = 2 \cdot \alpha \cdot \gamma \cdot S, \quad (9)$$

где  $S$  – площадь новой поверхности,  $\alpha$  – геометрический коэффициент, а удвоение объясняется необходимостью создания двух новых поверхностей из двух параллельных плоскостей, ограничивающих двойник. Если предположить, что длина двойника  $l_{\text{tw}}$  пропорциональна его ширине, то площадь поверхности можно вычислить как  $\alpha \cdot l_{\text{tw}}^2$ . Для того, чтобы перейти к силе  $F$ , действующей на границу со стороны одного



**Рис. 6.** К описанию механизма взаимодействия движущейся границы с двойником. Исходное состояние (а) и момент начала движения границы (б). Направление движения границы указано стрелками. На рис. (б) штриховкой обозначена область зерна 2, в которой происходит перестройка атомной структуры. Область зерна 1, в которой необходимо создавать новую поверхность, обозначена на рис. (б) красными пунктирными линиями (online).

двойника, подставим формулу (8) в (9) и поделим полученное выражение на  $l_{tw}$ :

$$F_i = 2 \cdot \alpha \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot l_{tw}. \quad (10)$$

Для определения силы торможения, действующей со стороны ансамбля двойников, необходимо умножить (10) на величину  $Z$ , равную количеству двойников на единицу площади границы. Значение  $Z$  определяется из очевидного выражения:

$$Z = \frac{f_{tw}}{l_{tw}^2}, \quad (11)$$

где  $f_{tw}$  – объемная доля двойников. Умножив (10) на (11), получим итоговую формулу для вычисления силы торможения границы двойниками:

$$F_{двойн} = 2 \cdot \alpha \cdot (\gamma_b - \gamma_{tw}) \cdot \frac{f_{tw}}{l_{tw}}. \quad (12)$$

### СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментом преобразуем формулу (12). Коэффициент  $\alpha$  примем, равным единице (длина двойника в плоскости рис. 6 равна его размеру в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка). Полагая величину  $\gamma_{tw}$  равной  $0.2 \cdot \gamma_b$  [36], после умножения на  $d_0$  числителя и знаменателя дроби в правой части уравнения (12), получим следующее выражение для вычисления теоретического значения силы торможения:

$$F_{торм}^{теор} = 1.6 \cdot \frac{\gamma_b}{d_0} \cdot \frac{d_0 \cdot f_{tw}}{l_{tw}}. \quad (13)$$

В табл. 2 представлены экспериментальные значения объемной доли двойников, их средней длины, а также значения  $F_{торм}^{теор}$ , вычисленные по формуле (13). В той же таблице представлены результаты вычисления экспериментальной величины силы торможения  $F_{торм}^{эксп}$  из уравнения (7).

Результаты сравнения теоретических и экспериментальных значений силы торможения (см. крайний правый столбец таблицы) показывают, что в материалах, отожженных при  $T \leq 500^\circ\text{C}$ , отличие величин  $F_{торм}^{теор}$  и  $F_{торм}^{эксп}$  не превышает  $0.1 \cdot \gamma_b / d_0$ .

Как видно из результатов расчетов, теоретическое значение силы торможения существенно спадает при температурах отжига более  $500^\circ\text{C}$ , что также наблюдается в эксперименте. Это позволяет говорить о том, что результаты расчетов качественно хорошо согласуются с экспериментом.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение кинетики эволюции микроструктуры в меди 4N и 4N5 показывает, что в материале чистотой 99.995% наблюдается более существенное снижение доли двойников при высоких температурах отжига, чем в меди чистотой 99.99%. Анализ графиков  $d(T)$ , представленных на рис. 2, показывает, что снижение  $f_{tw}$  коррелирует с увеличением среднего размера зерен при  $T > 500^\circ\text{C}$ . Так, доля двойников в меди 4N5 снизилась с 0.09 до 0.05, в меди 4N – с 0.10 до 0.09; при этом средний размер зерен в более “чистом” материале увеличился с 36 до 115 мкм, в более “грязном” – с 33 до 74 мкм.

Обнаруженная корреляция находит свое объяснение в рамках модели, описанной выше: при

**Таблица 2.** Экспериментальные значения средней длины и объемной доли двойников, экспериментальные и теоретические значения силы торможения границ

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$l_{\text{tw}}, \text{мкм}$	$f_{\text{tw}}$	$F_{\text{торм}}^{\text{теор}},$ ед. $\gamma_b/d_0$	$F_{\text{торм}}^{\text{эксп}},$ ед. $\gamma_b/d_0$	$ F_{\text{торм}}^{\text{теор}} - F_{\text{торм}}^{\text{эксп}} ,$ ед. $\gamma_b/d_0$
4N5	220	3.5	0.07	0.77	0.73	0.04
	260	3.3	0.06	0.70	0.62	0.08
	300	3.5	0.07	0.77	0.87	0.10
	400	3.7	0.09	0.93	0.95	0.02
	500	4.8	0.09	0.72	0.66	0.06
	600	13.4	0.05	0.14	0.21	0.07
	700	23.9	0.04	0.06	0.08	0.02
4N	240	3.3	0.06	0.55	0.53	0.02
	260	3.5	0.07	0.61	0.56	0.05
	300	3.7	0.07	0.58	0.59	0.01
	400	3.6	0.08	0.68	0.75	0.07
	450	4.0	0.08	0.61	0.61	0
	500	5.0	0.10	0.61	0.58	0.03
	600	7.6	0.09	0.36	0.26	0.10
	700	14.4	0.09	0.19	0.12	0.07

прохождении движущейся границей границ двойника последняя превращается в обычную БУГ, что приводит к исчезновению двойниковой границы. Чем интенсивнее рост зерен, тем большее число границ “превращается” из двойниковых в БУГ общего типа.

Далее сравним полученные результаты с экспериментальными результатами из работы [2]. Прямое сопоставление наших экспериментальных данных со значениями, приведенными в статье [2], затруднено из-за различия параметров, использованных для характеристики двойников. В работе [2] для этого была использована стандартная функция вычисления суммарной доли  $L$  всех двойниковых границ, в нашей работе – специально разработанный алгоритм, позволяющий определить объемную долю  $f_{\text{tw}}$  и длину  $l_{\text{tw}}$  двойников, примыкающих к границам зерен и оказывающих непосредственное влияние на их миграцию.

Для оценки объемной доли двойников  $f_{\text{tw}}$  в работе [2] предположим, что величины  $f_{\text{tw}}$  и  $L$  прямо пропорциональны. Вычислив коэффициент пропорциональности из наших экспериментальных данных, используем его для вычисления значений доли двойников  $f_{\text{tw}}$ , которые соответствуют экспериментальным значениям  $L$ , приведенным авторами [2]. Эти величины представлены в табл. 3.

Характерную длину  $l_{\text{tw}}$  двойников определяли следующим образом. Для образцов, отожженных при 700 и 900°C, среднюю длину двойников  $l_{\text{tw}}$  вычисляли путем ручной обработки EBSD-

карт, приведенных в статье [2]. Проведение аналогичной процедуры анализа EBSD-карт образцов, отожженных при меньших температурах, не представляется возможным из-за малого размера изображений. В связи с этим при проведении расчетов значения  $l_{\text{tw}}$  принимали равными 1 мкм (величине, не превышающей среднего размера зерен при минимальной температуре отжига).

Зная характерный размер двойников и их объемную долю, можно вычислить величину тормозящей силы со стороны двойников по формуле (13). Результаты вычислений, а также значения  $l_{\text{tw}}$  и  $f_{\text{tw}}$ , полученные из статьи [2] путем анализа экспериментальных данных (с учетом указанных выше предположений), приведены в табл. 3. В ней же представлены значения, полученные в нашем эксперименте.

Сравнение экспериментальных значений, приведенных в таблице, показывает, что в работе [2] и в нашем эксперименте наблюдаются качественно схожие температурные зависимости  $F_{\text{торм}}(T)$ : высокие значения силы торможения при температурах до 500°C сменяются низкими при более высоких температурах отжига. Низкие значения  $F_{\text{торм}}$  соответствуют стадиям интенсивного роста зерен.

Рассмотрим далее вопрос о причинах снижения силы торможения границ при  $T > 500^\circ\text{C}$ . Анализ формулы (13) показывает, что величина  $F_{\text{торм}}$  прямо пропорциональна объемной доле двойников и обратно пропорциональна их длине. Это означает, что рост размеров двойников, происходящий при отжиге, приводит к сниже-

**Таблица 3.** Значения объемной доли двойников  $f_{tw}$ , их средней длины  $l_{tw}$  и силы торможения

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$l_{tw}, \text{мкм}$	$f_{tw}$	$F_{\text{торм}}^{\text{эксп}}$ , в ед. $\gamma_b^2 d_0$
Медь 4N7 ([2])	300	1	0.03	0.32
	400	1	0.04	0.48
	500	1	0.05	0.49
	700	84	0.03	0.004
	900	106	0.03	0.003
Медь 4N5	220	3.5	0.07	0.77
	260	3.3	0.06	0.70
	300	3.5	0.07	0.77
	400	3.7	0.09	0.93
	500	4.8	0.09	0.72
	600	13.4	0.05	0.14
	700	23.9	0.04	0.06
Медь 4N	240	3.3	0.06	0.55
	260	3.5	0.07	0.61
	300	3.7	0.07	0.58
	400	3.6	0.08	0.68
	450	4.0	0.08	0.61
	500	5.0	0.10	0.61
	600	7.6	0.09	0.36
	700	14.4	0.09	0.19

нию силы торможения. При достижении критического размера двойник перестает быть стопором для границы, что позволяет ей мигрировать.

Температурные зависимости средней длины двойников  $l_{tw}$ , представленные на рис. 3, подтверждают это предположение. На рисунке видно, что температура начала интенсивного роста зерен ( $600^\circ\text{C}$ ) совпадает с температурой начала роста двойников.

Следует отметить, что из-за прямо пропорциональной зависимости  $F_{\text{торм}}(f_{tw})$  величина тормозящей силы снижается очень интенсивно после начала движения границ. Это происходит вследствие быстрого уменьшения объемной доли двойников, обусловленного “превращением” двойниковых границ в БУГ общего типа при прохождении через двойник движущейся границы.

Анализ данных, представленных в табл. 3, подтверждает вышесказанное: согласно результатам, полученным в нашем эксперименте, сила торможения, соответствующая высоким температурам отжига, примерно в три раза ниже силы торможения, относящейся к низким температурам; в работе [2] величина  $F_{\text{торм}}$  снижается еще больше (приблизительно в десять раз).

С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

## ВЫВОДЫ

В работе предложена новая модель торможения движущихся границ зерен двойниками отжига в чистых металлах. Показано, что сила торможения со стороны двойников обусловлена необходимостью затрат энергии при создании новой большеугловой границы вместо двойниковой. При этом после прохождения двойников движущейся границей сила торможения границ зерен существенно уменьшается из-за снижения доли двойниковых границ, которые превращаются в обычные БУГ. Показано, что результаты расчетов, выполненных в рамках предложенной модели, согласуются с экспериментальными данными, полученными при изучении меди высокой чистоты.

Работа выполнена в рамках гранта № Н-498-99\_2021-2023 (№ 075-15-2021-1332) Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” Минобрнауки России и гранта № 075-03-2023-096 (FSWR-2023-0037) Минобрнауки России.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rollett A., Rohrer G., Humphreys J. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Elsevier, 2017. 734 p.



2. Wang S., Song H., Chen Y., Zhang S., Li H. Evolution of annealing twins and recrystallization texture in thin-walled copper tube during heat treatment // *Acta Metall. Sinica (English Letters)*. 2020. V. 33. P. 1618–1626.
3. Chen X.P., Li L.F., Sun H.F., Wang L.X., Liu Q. Studies on the evolution of annealing twins during recrystallization and grain growth in highly rolled pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V. 622. P. 108–113.
4. Horton D., Thomson C.B., Randle V. Aspects of twinning and grain growth in high purity and commercially pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. V. 203. P. 408–414.
5. Randle V., Rios P.R., Hu Y. Grain growth and twinning in nickel // *Scripta Mater.* 2008. V. 58. P. 130–133.
6. Jin Y., Lin B., Rollett A.D., Rohrer G.S., Bernacki M., Bozzolo N. Thermo-mechanical factors influencing annealing twin development in nickel during recrystallization // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. P. 5191–5203.
7. Yang J., Luo J., Li X., Li M. Evolution mechanisms of recrystallized grains and twins during isothermal compression and subsequent solution treatment of GH4586 superalloy // *J. Alloys Compounds*. 2021. V. 850. P. 156732.
8. Mandal S., Bhaduri A.K., Sarma V. Studies on twinning and grain boundary character distribution during anomalous grain growth in a Ti-modified austenitic stainless steel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 515. P. 134–140.
9. Chen X., Lin Y., Wu F. EBSD study of grain growth behavior and annealing twin evolution after full recrystallization in a nickel-based superalloy // *J. Alloys Compounds*. 2017. V. 724. P. 198–207.
10. Li Z., Zhang L., Sun N., Sun Y., Shan A. Effects of prior deformation and annealing process on microstructure and annealing twin density in a nickel based alloy // *Mater. Character.* 2014. V. 95. P. 299–306.
11. Cui C.Y., Gu Y.F., Yuan Y., Osada T., Harada H. Enhanced mechanical properties in a new Ni–Co base superalloy by controlling microstructures // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 5465–5469.
12. Gao Y., Ding Y., Chen J., Xu J., Ma Y., Wang X. Effect of twin boundaries on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 767. P. 138361.
13. Qian M., Lippold J.C. The effect of annealing twin-generated special grain boundaries on HAZ liquation cracking of nickel-base superalloys // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 3351–3361.
14. Bober D., Lind J., Mulay R., Rupert T., Kumar M. The formation and characterization of large twin related domains // *Acta Mater.* 2017. V. 129. P. 500–509.
15. Wang W., Brisset F., Helbert A.L., Solas D., Drouelle I., Mathon M.H., Baudin T. Influence of stored energy on twin formation during primary recrystallization // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 589. P. 112–118.
16. Baudin T., Etter A.L., Penelle R. Annealing twin formation and recrystallization study of cold-drawn copper wires from EBSD measurements // *Mater. Character.* 2007. V. 58. P. 947–952.
17. McCarley J., Tin S. Understanding the effects of recrystallization and strain induced boundary migration on  $\Sigma 3$  twin boundary formation in Ni-base superalloys during iterative sub-solvus annealing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 740–741. P. 427–438.
18. Ebrahimi G.R., Momeni A., Ezatpour H.R., Jahazi M., Bocher P. Dynamic recrystallization in Monel400 Ni–Cu alloy: Mechanism and role of twinning // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 744. P. 376–385.
19. Jin Y., Lin B., Bernacki M., Rohrer G.S., Rollett A.D., Bozzolo N. Annealing twin development during recrystallization and grain growth in pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 597. P. 295–303.
20. Sharma N., Shekhar S. New insights into the evolution of twin boundaries during recrystallization and grain growth of low-SFE FCC alloys // *Mater. Character.* 2020. V. 159. 110015.
21. Du Z., Liu X., Gui J., Ke Y., Zhang L. Influence of MnS inclusions on dynamic recrystallization and annealing twins formation during thermal deformation // *J. Mater. Research Technol.* 2022. V. 16. P. 1371–1387.
22. Pande C., Imam M. Grain growth and twin formation in boron-doped nickel polycrystals // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 512. P. 82–86.
23. Wang L.X., Chen X.P., Chen D., Sun H.F., Liu Q. Effect of preferential orientation on the annealing twins during the low temperature treatment in nickel // *Materials Science and Engineering A*. 2016. V. 676. P. 48–55.
24. Fullman R.L., Fisher J.C. Formation of annealing twins during grain growth // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22. P. 1350–1355.
25. Gleiter H. The formation of annealing twins // *Acta Metal.* 1969. V. 17. P. 1421–1428.
26. Meyers M.A., Murr L.E. A model for the formation of annealing twins in fcc metals and alloys // *Acta Metal.* 1978. V. 26. P. 951–962.
27. Huber J., Hatherly M. Nucleation of recrystallized grains in heavily cold-worked  $\alpha$ -brass // *Metal Sci.* 1979. V. 13. P. 665–669.
28. Grovenor C.R.M., Smith D.A., Goringe M.J. Nucleation and migration of high angle grain boundaries in bilayer foils. I: Nucleation // *Thin Solid Films*. 1980. V. 74. P. 257–267.
29. Mahajan S., Pande C.S., Imam M.A., Rath B.B. Formation of annealing twins in fcc. crystals // *Acta Mater.* 1997. V. 45. P. 2633–2638.
30. Cahoon J.R., Li Q., Richards N.L. Microstructural and processing factors influencing the formation of annealing twins // *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. V. 526. P. 56–61.
31. Грязнов М.Ю., Сысоев А.Н., Чувильдеев В.Н. Внутреннее трение в микрокристаллических металлах. Часть 1. Экспериментальные исследования микрокристаллических меди и никеля // *Материаловедение*. 1999. № 5. С. 107–116.
32. Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H. Texture Analysis with MTEX – Free and Open Source Software Toolbox // *Solid State Phenomena*. 2010. V. 160. P. 63–68.

33. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
34. Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния примесей на первичную рекристаллизацию в чистых металлах // ФММ. 2022. Т. 123. № 8. С. 851–858.
35. Taylor J.W. An evaluation of interface energies in metallic systems // J. Institute of Metals. 1957–1958. V. 86. P. 456–463.
36. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Metallurgy, 1980. 156 с.
37. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Metallurgy, 1980. 445 с.

## EFFECT OF ANNEALING TWINS ON GRAIN BOUNDARY MIGRATION IN HIGH-PURITY COPPER

N. V. Sakharov<sup>1,\*</sup> and V. N. Chuvil'deev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lobachevskii Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

\*e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru

The effect of grain boundary retardation by annealing twins in pure copper has been experimentally and theoretically investigated. A model that describes the influence of annealing twins on the migration of grain boundaries in pure metals has been proposed. The retarding force from the twins has been demonstrated to be analogous to the Zener retarding force created by incoherent fine particles. An equation has been derived to calculate the retarding force induced by annealing twins. The force has been demonstrated to be inversely proportional to the size of the twins and directly proportional to their volume fraction. The simulation results have been compared with the experimental results. A satisfactory correlation between the theoretical and experimental results has been achieved.

*Keywords:* grain boundary migration, annealing twins, nonequilibrium grain boundaries

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.35'5'4

### К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ НАГРЕВА ДВУХФАЗНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАТУНЕЙ НА ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

© 2024 г. А. В. Святкин<sup>а</sup>, \*, А. М. Гнусина<sup>а</sup>, Н. Н. Грызунова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, Тольятти, 445020 Россия

\*e-mail: astgl@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Изучено изменение морфологии интерметаллидов при нагреве двухфазной легированной латуни в диапазоне температур горячей деформации. Установлено, что при нагреве происходит перераспределение элементов между силицидами и матричным раствором, которое в температурном интервале 750–830°C приводит к отслоению поверхности силицидов и потере когерентности.

*Ключевые слова:* сплав с интерметаллидным упрочнением, двухфазная латунь, силицидные включения, деструкция силицидов, потеря когерентности, связность элементов включений

DOI: 10.31857/S0015323024060058, EDN: WRADOV

#### ВВЕДЕНИЕ

Увеличение удельных нагрузок (тепловых и механических) в узлах трения машин и механизмов, приводит к необходимости использовать для особо нагруженных деталей специальные сложнолегированные двухфазные латуни. Эти сплавы имеют необходимый уровень не только механических, но и специальных свойств (стойкость к коррозии, износостойкость и др.). Однако существенным недостатком таких сплавов является их склонность к растрескиванию при горячей штамповке. Поэтому вопрос о причинах образования трещин в процессе горячей деформации двухфазных латуней является одним из самых актуальных [1–5]. Известно, что наибольшей склонностью к растрескиванию обладают двухфазные латуни с наличием третьей фазы в виде интерметаллидов [6–8] или свинца [9, 10]. Возросшая в последние годы доступность электронной микроскопии позволила значительно расширить представления о процессах, способствующих разрушению двухфазных латуней. Так, в работах [8, 11, 12] методами электронной микроскопии были исследованы фрактографические особенности строения изломов штампованных латунных заготовок, разрушенных в процессе формообразования. Заметим, что практически во всех случаях речь идет не столь-

ко о недостатке прочностных характеристик сплавов при температуре деформации, сколько именно о хрупком разрушении, полученном при температурах горячей деформации. Несмотря на то, что среднетемпературное охрупчивание сплавов на основе меди характерно для интервала 300–600°C, в исследуемых сплавах [2, 7, 8] проблема хрупкого разрушения возникает и в более высоком диапазоне температур, в интервалах (как принято считать) оптимальных для горячей деформации.

В работах [6, 13] обозначена одна из причин растрескивания сложнолегированных латуней: наличие неметаллических включений (оксидов, сульфидов), завышенное количество силицидов, примесей на границах  $\beta'$ - зерен.

В работе [2] был проведен анализ влияния силицидов в поверхностных слоях изломов на разрушение латуни ЛМцАЖН в ходе горячей штамповки при температурах 780 и 700°C. Отмечено, что одной из причин разрушения колец синхронизаторов из латуни этой марки, является наличие силицидов в поверхностном слое излома, а также было установлено снижение уровня дефектности по трещинам с 21% до 3% при снижении температуры штамповки с 780 до 700°C

Наблюдение за промышленными партиями многокомпонентных латуней ЛМцАЖН и ЛМцАЖКС [6] показало, что трубы с крупными

интерметаллидами склонны к растрескиванию при правке. Однако интерметаллиды, имеющие форму игл или пластин длиной 2–20 мкм, придают деталям из латуни ЛМцАЖКС наибольшую износостойкость. В следующих работах было изучено сопротивление деформации структурных составляющих в высоколегированной латуни [14], исследованы пластическая деформация [15] и влияние содержания железа на состав и морфологию силицидов [16].

Однако, несмотря на большое количество научно-технической информации о причинах растрескивания и влиянии интерметаллидных включений на возникновение хрупкого разрушения при температурах горячей деформации, до сих пор нет четкого понимания как температура обработки влияет на морфологию, размеры и химический состав интерметаллидов.

Существуют противоречивые данные о влиянии нагрева на уровень дефектности: в работе [2] отмечено положительное влияние снижения температуры штамповки на долю растрескавшихся заготовок, в работе [7] получены противоречивые результаты. Анализ политемперического сечения диаграммы Cu–Zn–Mn–Si [17] показывает значительную зависимость критических точек от концентрации кремния в интервале 0...0.2 мас.%, что может сказаться на различной технологичности (горячей деформируемости) сплава в зависимости от его химического состава и температуры нагрева.

Цель настоящей работы заключается в анализе влияния температуры нагрева латуни марки ЛМцАЖН на морфологию, размеры и химический состав интерметаллидных включений.

## МЕТОДОЛОГИЯ И МАТЕРИАЛЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения морфологии, размеров и химического состава формирующихся при нагреве латуни ЛМцАЖН интерметаллидных включений, были использованы в качестве полупродукта прессованные трубные заготовки  $\varnothing 74.0 \times 63.5$  мм. Обычно из таких заготовок производятся блокирующие кольца синхронизатора коробок передач. Исходное состояние образцов получено в результате прессования труб при температуре 760...790°C и отжига при 500°C в течение 90 мин.

В табл. 1 приведен химический состав исследуемой латуни после стандартной технологии производства прессованных трубных заготовок, определенный на оптическом эмиссионном спектрографе OBLF GS1000-II. Локальный микроанализ интерметаллидов проводили на электронном микроскопе EVO18 Carl Zeiss с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором EDX QUANTAX 400 производства фирмы Bruker. Всего было проанализировано 350 включений, после чего выполняли статистическую обработку результатов – расчет средних значений по выборке, стандартных отклонений и коэффициентов корреляции.

Выбор данного состава латуни в качестве объекта исследования обусловлен ее высокой склонностью к растрескиванию при последующей штамповке.

Подготовку образцов для проведения исследований осуществляли с применением автоматического прецизионного отрезного станка Mecatome T210 производства фирмы Presi. Полученные образцы были запрессованы в термореактивную смолу. Шлифы готовили с применением алмазной пасты АМС 1.0 на двухдисковом шлифовально-полировальном станке MINITECH 250 DP1 (ф. Presi), после чего производили травление их поверхности с целью выявления микроструктуры. В качестве травителя применяли раствор ледяной уксусной и азотной кислоты в соотношении 1:1.

Исследование шлифов и локальный микроанализ интерметаллидных включений проводили на сканирующем электронном микроскопе фирмы Zeiss с программным обеспечением фирмы Bruker.

Для установления влияния температуры на размер, форму включений упрочняющей фазы проводили термообработку. Для этого была произведена резка трубной заготовки после горячей штамповки на фрагменты одного размера высотой 12 мм, что соответствует высоте заготовки перед штамповкой. Фрагменты были промаркированы (711; 712; 721; 722), после чего образцы подвергали термообработке: закалке на воздухе при различных режимах (табл. 2).

Выбор представленных в табл. 2 температур обусловлен следующими критериями:

– нагрев до 700°C соответствует двухфазной области с минимумом  $\alpha$ -фазы и рекомендован

**Таблица 1.** Химический состав латуни марки ЛМцАЖН

Концентрация элементов, мас. %									
Cu	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Si	Pb	Cr	Sn
56.559	3.510	2.129	0.592	0.56	36.485	0.033	0.116	0.004	0.012

**Таблица 2.** Таблица параметров термической обработки образцов

Маркировка образцов	711	721	722	712
Температура закалки, °С	700	750	800	830
Время выдержки, мин	14	14	14	14
Среда охлаждения	воздух	воздух	воздух	воздух

работами [2, 3, 8] для снижения склонности к растрескиванию. Также данная температура в соответствии с диаграммой состояния Cu–Zn–Mn–Si [5, 17] соответствует ( $\alpha+\beta$ )-области без фазы  $Mn_5Si_3$  при концентрации кремния 0...0.18 мас.%;

– температура 750°С соответствует переходу в однофазное  $\beta$ -состояние при содержании  $Mn_5Si_3$  4...6% [5] и концентрации Si 0...0.32 мас.% [5, 17];

– 800°С гарантировано соответствует однофазной  $\beta$ -области на политермическом сечении диаграммы состояния CuZnMnSi [5, 17];

– температура 830°С необходима для исследования влияния перегрева в однофазной области, согласно политермическому сечению диаграммы состояния Cu–Zn–Mn–Si [5, 17], повышение температуры нагрева до 850°С сопряжено с риском образования жидкой фазы.

За время выдержки взято время нагрева необходимое для равномерного прогрева заготовки и протекания перекристаллизации  $\alpha+\beta'\rightarrow\beta$ , что соответствует техническим регламентам для штамповки кольца синхронизатора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии шлифов трубных заготовок в исходном состоянии. Микроструктура представляет собой неупорядоченную  $\beta$ -фазу с интерметаллидами преимущественно сложной формы с большим разбросом по размерам (рис. 1а). Средние размеры включений варьируются от 0.5 мкм до 15 мкм. На отдельных участках можно наблюдать цепочки из включений неправильной формы размером примерно от 0.5 до 2 мкм (рис. 1б). Единично встречаются крупные 20...30 мкм стержневидные интерметаллиды (рис. 1в) на поверхности которых наблюдаются образование вторичных кристаллов. Также выявлены эллипсообразные включения, размеры которых превышают 2 мкм (рис. 1а, г). Интерметаллиды, имеющие четкую огранку, отверстия или внутренние полости практически не встречаются.

Выявленные включения условно разбили на 6 основных типов исходя из формы, размеров и химического состава. На микрофотографиях

(рис. 1б–д) цифрами указаны примеры всех шести типов включений.

Анализ химического состава интерметаллидных включений трубных заготовок в исходном состоянии с применением энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализатора при локальном сканировании, показан в табл. 3:

– 1 тип: высокодисперсные включения правильной формы и средним размером до 1.5 мкм (рис. 1д) состоят в основном из алюминия, железа и никеля с примесью марганца, иногда кремния, и соответствуют соединению  $(Fe, Mn)NiAl$ ;

– 2 тип: цепочки из интерметаллидов неправильной формы (рис. 1б), средним размером до 2 мкм, протяженность цепочек от 10 до 50 мкм;

– 3 тип: эллипсообразные интерметаллиды (рис. 1б) в основном железо–марганце–кремниевые размером 2...4 мкм, отвечающие соединению  $(Fe, Mn)_3Si$  с повышенной концентрацией алюминия;

– 4 тип: крупные интерметаллиды неправильной формы (рис. 1г), средний размер около 3 мкм;

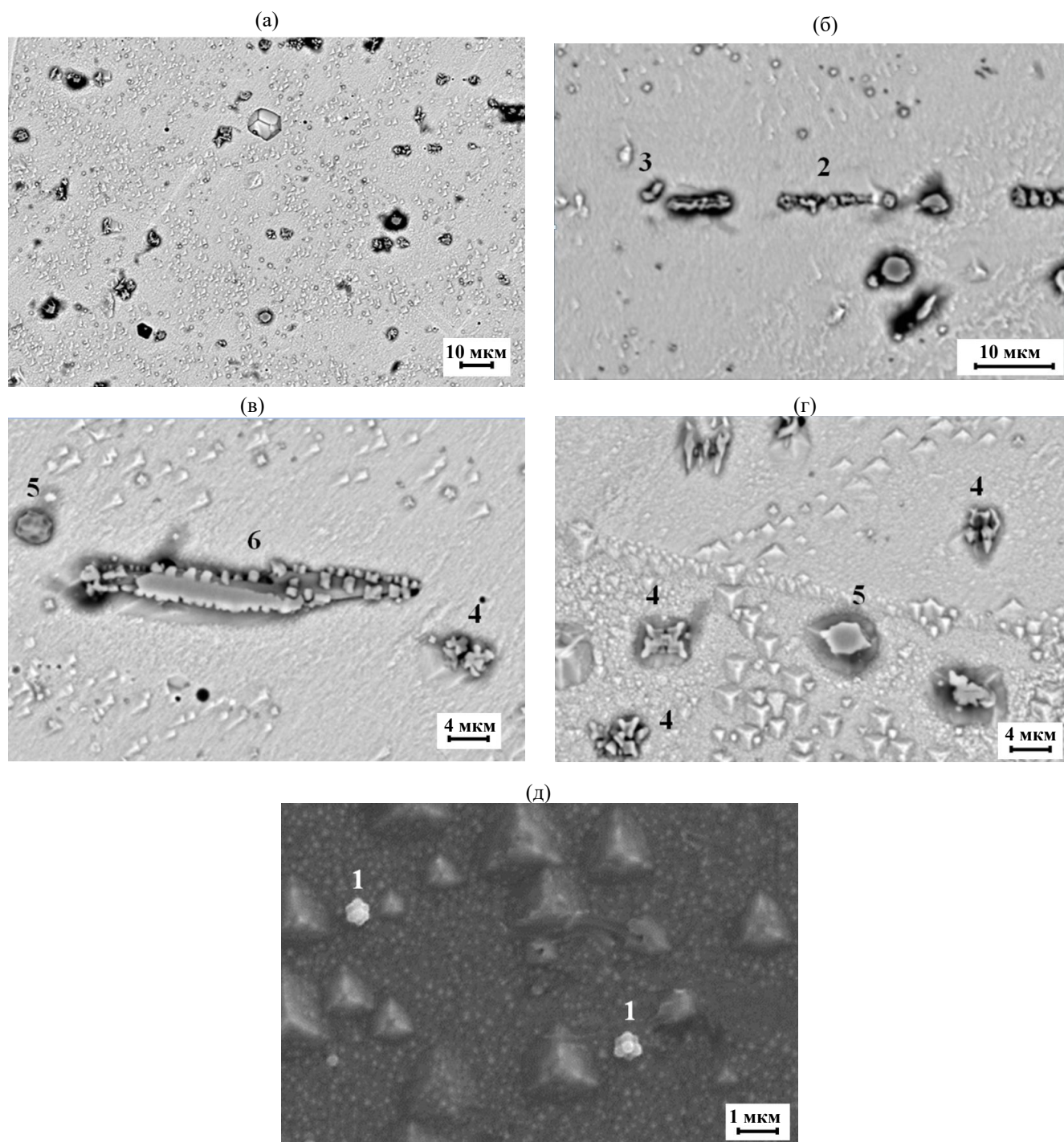
– 5 тип: крупные эллипсообразные интерметаллиды (рис. 1г) в основном железо–марганце–кремниевые размером более 4 мкм, отвечающие соединению  $(Fe, Mn)_4Si$ ;

– 6 тип: стержневидные включения (рис. 1в), представляющие собой соединение железа и марганца с фосфором с примесью кремния –  $(Fe, Mn)_3P$ .

Линейное сканирование показало, что в областях прилегающих к крупным включениям 4, 5 и 6 типов выявлена повышенная концентрация никеля и алюминия. Распределение алюминия неравномерно, и его концентрация повышается от центра к периферии включения.

Цепочки включений (2 тип) и крупные включения неправильной формы (4 тип) по химическому составу близки между собой. Линейное сканирование показало (рис. 2), что такие включения представляют собой комплексное соединение – часть которого соответствует соединению типа 1 –  $(Fe, Mn)NiAl$ , а другая часть соединению типа 3 –  $(Fe, Mn)_3Si$ .

Локальный анализ поверхности (периферийной части) включений 5 типа показал, что их химический состав приближается к составу включений 3 типа. Вероятно, включения 3 и 5 типа



**Рис. 1.** Микрофотографии шлифов трубных заготовок до термообработки: а) общий вид микроструктуры; б) цепочки включений неправильной формы и округлые эллипсообразные включения; в) стержневидное включение; г) крупные интерметаллиды неправильной формы и эллипсообразный интерметаллид; д) никелид железа–алюминия.

представляют собой однородные включения разной дисперсности.

Таким образом, основная часть включений представляет собой интерметаллидные соединения на основе железа. Высокодисперсные включения соответствуют  $\text{FeNiAl}$  с примесью марганца и никеля. Наиболее крупные стерж-

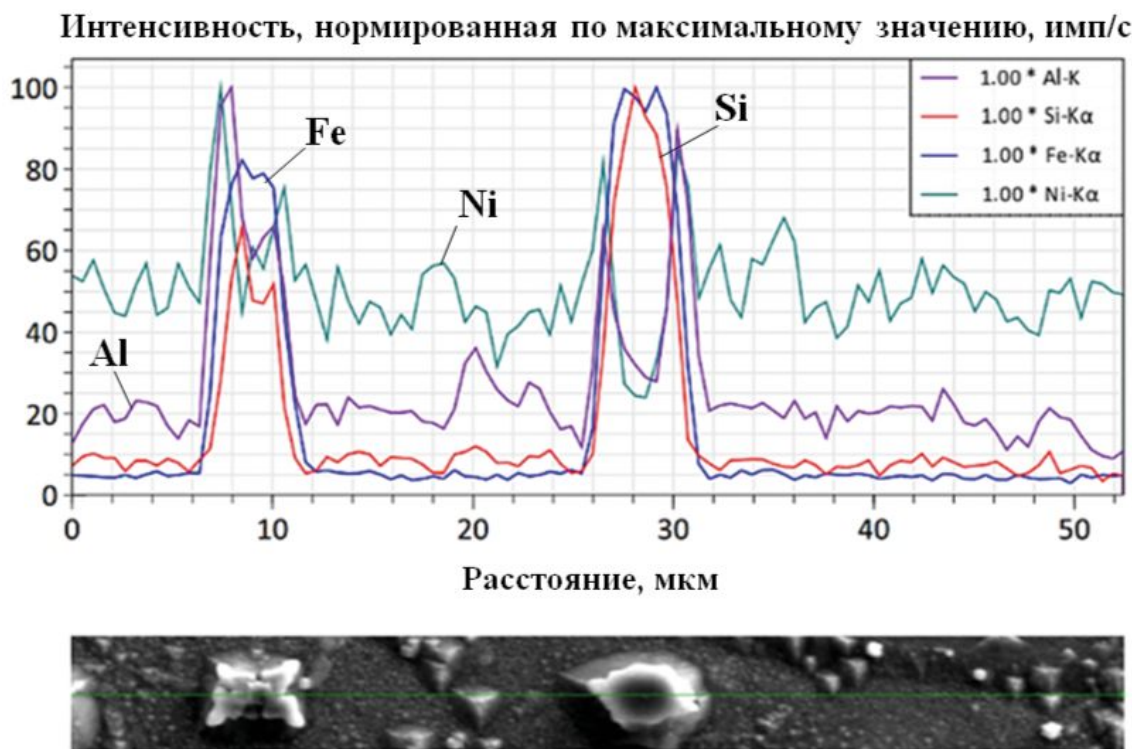
невые включения — фосфид железа и марганца  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{P}$  с примесью кремния.

Основным компонентом всех включений является железо, которое практически не растворяется в медноцинковых сплавах, но активно участвует в образовании интерметаллидных соединений.

**Таблица 3.** Усредненный химический состав интерметаллидов в латунных заготовках до термообработки

Морфология и усредненные размеры интерметаллических включений	Элементный состав, мас.%							Тип соединения
	Al	Mn	Fe	Cr	Ni	Si	P	$A_xB_y$
Высокодисперсные включения правильной формы (рис. 1д), 0,6–1,3 мкм	30.9±2.6	12.1±1.7	45.9±2.0	–	10.1±2.3	0.9±0.5	–	FeNiAl
Цепочки из интерметаллидов неправильной формы, средним размером до 2 мкм (рис. 1б)	13.5±0.4	16.4±0.2	58.8±1.2	0.5±0.1	4.3±1.4	6.5±1.2	–	(Fe,Mn) <sub>3</sub> Si совместно с FeNiAl
Эллипсообразные интерметаллиды, размером до 4 мкм (рис. 1б)	7.8±1.0	17.8±2.0	63.1±1.9	3.2±2.1	0.7±0.2	7.4±3.3	–	(Fe,Mn) <sub>3</sub> Si
Крупные интерметаллиды неправильной формы, средний размер 4 мкм (рис. 1в, г)	14.2±2.2	14.9±1.7	59.7±3.2	0.5±0.1	4.8±1.7	6.0±1.7	–	(Fe,Mn) <sub>3</sub> Si совместно с FeNiAl
Крупные эллипсообразные интерметаллиды, размером более 4 мкм (рис. 1в, г)	3.1±0.8	16.8±0.9	67.4±0.6	1.0±0.3	0.5±0.3	11.2±0.5	–	(Fe,Mn) <sub>4</sub> Si
Стержневидные включения* (рис. 1в)	1.7	33.5	46.2	2.9	1.3	3.0	11.5	(Fe,Mn) <sub>3</sub> P

\* – из-за небольшого количества включений приведено только среднее значение.

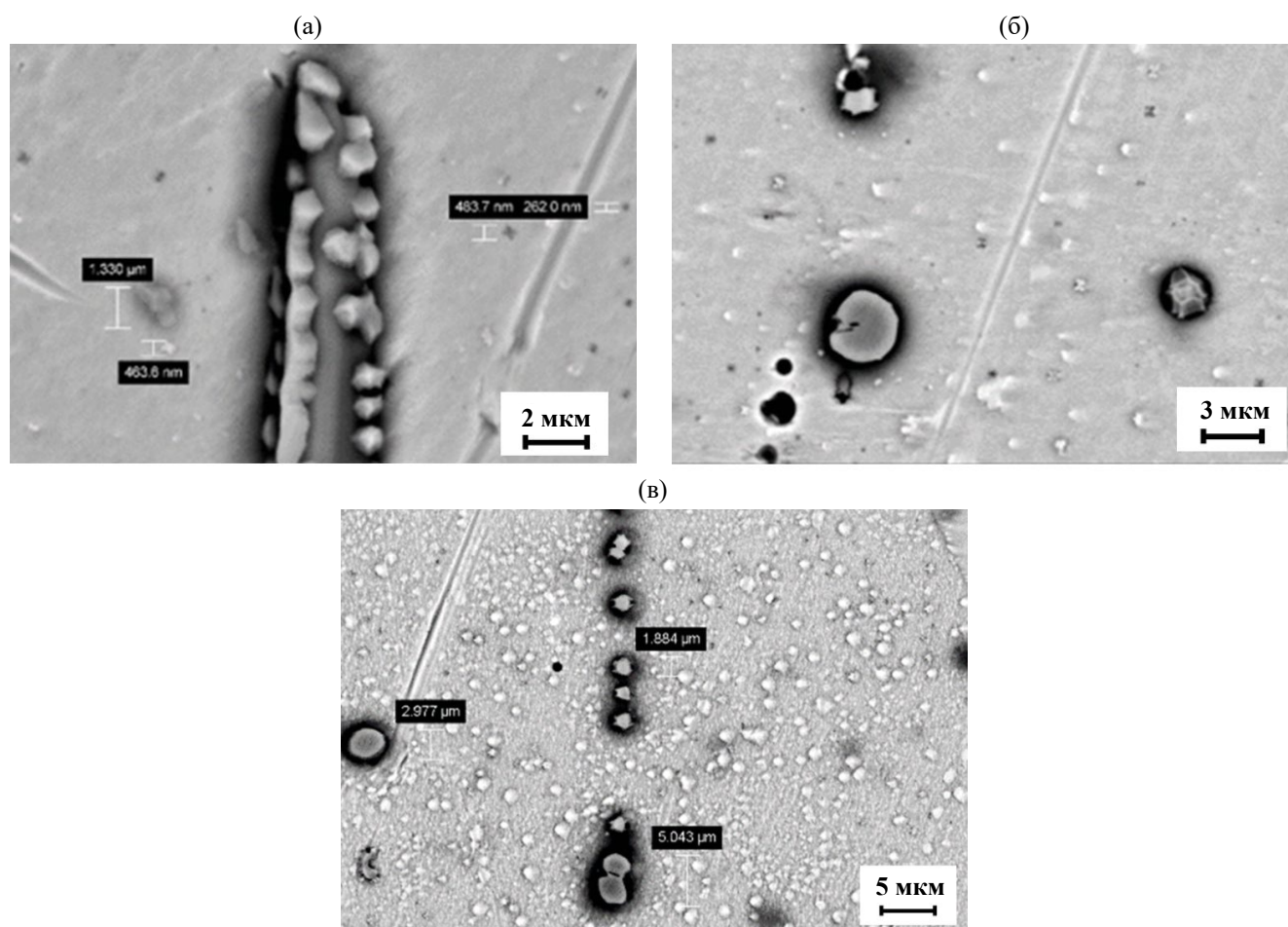


Анализ распределения элементов по сечению интерметаллидов показал, что на последней стадии образования рост кристаллов происходит за счет диффузии алюминия и никеля. Также с увеличением дисперсности включений концентрация алюминия возрастает.

Для оценки влияния режимов нагрева на морфологию интерметаллидов и прилегающий к ним матричный раствор проведена термообработка, имитирующая нагрев под горячую деформацию. Исходные заготовки подвергали нагреву по режимам, представленным в табл. 2. Образцы охлаждали на воздухе моделируя естественные условия охлаждения заготовок после штамповки.

В результате было установлено, что интерметаллиды при нагреве изменяют свою форму, размеры и химический состав. Включения 1 типа наименее подвержены влиянию температуры нагрева, выделяются из раствора при низких температурах, на что указывают их размеры, форма и локализация в твердом растворе. Химический

состав включений 1 типа остается достаточно стабильным, так как зависит от химического состава твердого раствора матрицы. Размер включений во многом зависит от наличия кремния, с увеличением его концентрации включения увеличиваются в размерах. При этом концентрация кремния редко превышает 1,5 мас.%. Исключение составляет температура нагрева 750°C при которой отмечается склонность к увеличению размеров данных включений, содержание кремния в этом случае варьируется от 1 до 6 мас.%.  
 Наибольшие изменения формы и химического состава при нагреве происходят с включениями 4 типа. При нагреве до 700°C происходит резкое снижение концентрации алюминия, химический состав включений становится идентичным включениям 3 типа, форма включений становится округлой и приближается к форме включений 3 типа настолько, что отличить их практически невозможно. Переход к более округлой форме поверхности характерно для всех ти-



**Рис. 3.** Внешний вид кристаллов после закалки от 700°C: рост кристаллов из стержня (а); эллипсообразный интерметаллид и силицид с отслоением (б); признаки упорядочивания раствора и цепочка эллипсообразных включений с выступающими гранями (в).

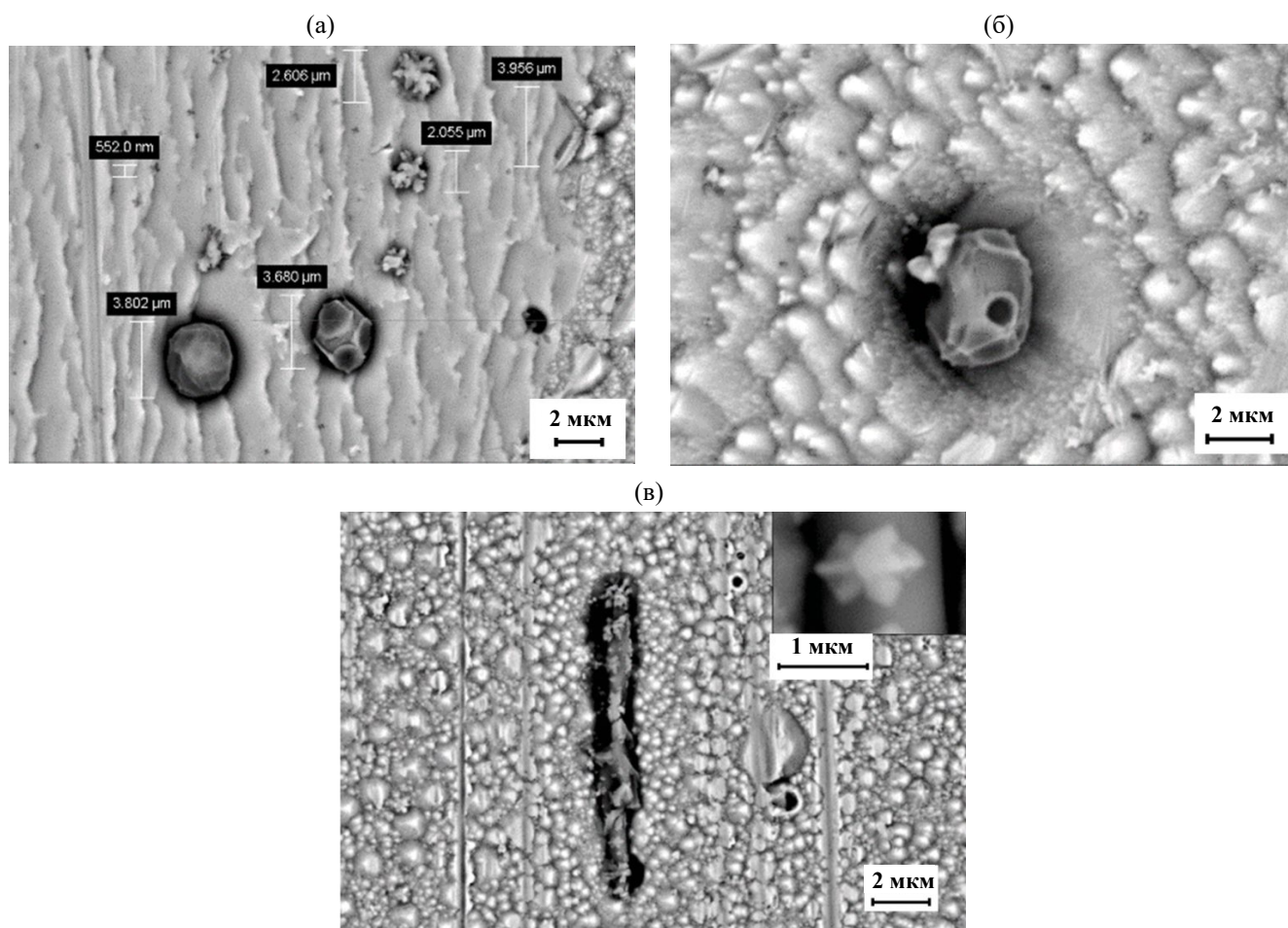


пов включений (рис. 3), кроме 6 типа (рис. 3а). При этом на включениях 2 – 5 типов отмечается отслоение граней (рис. 3б, в). Крупные фосфиды 6 типа характеризуются формированием крупных кремнийсодержащих наростов. В матричном растворе выявляются многочисленные выделения, по-видимому, являющиеся свидетельством переходного этапа к упорядочиванию структуры  $\beta$ -фазы.

Повышение температуры нагрева до  $750^\circ\text{C}$  приводит к качественному изменению формы включений (рис. 4). У силицидов 4 типа и более крупных силицидов 3 типа проявляются признаки огранки (рис. 4а, б) и отмечается интенсивное отслоение граней. Отдельные включения приобретают округлую форму (рис. 4а). Локальный анализ поверхности между частицами и отслаивающимися гранями показал, что “новая” поверхность силицида содержит меньшее количество алюминия и кремния (1.82 мас.% и 5.51 мас.% соответственно) и повышенное коли-

чество железа – до 72.79 мас.%. Таким образом, при температуре  $750^\circ\text{C}$  происходит частичное растворение силицидов за счет диффузии алюминия и кремния в матричный раствор. Поверхность мелких включений 2–3 типов становится более развитой за счет образования выделений в форме звезд и игл (рис. 4а, б). Выявляются включения в форме снежинок (рис. 4а), однако химический состав идентичен включениям 3 типа.

Включения 2 типа значительно уменьшаются в размерах, однако от них растут иглообразные выделения богатые кремнием и в большей степени алюминием. Локальный анализ показал, что выделения в форме игл и снежинок на поверхности включений обогащены алюминием и, вероятно, формируются в интервале температур, соответствующем уменьшению растворимости силицидов и выделению никелидов алюминия ( $20\dots 650^\circ\text{C}$ ). Выделение никелидов алюминия из твердого раствора  $\beta$ -фазы показано в работе [5]. Предполагается, что образование интерметал-



**Рис. 4.** Изображение включений после закалки от  $750^\circ\text{C}$ : группа силицидов типа “звезда” или “розетка” и эллипсообразные интерметаллиды с отслоением граней (а); эллипсообразный силицид с отверстием (б); интерметаллид в виде стержня, кристаллы в виде звездочек (в).

лидов неправильной формы (4 тип) с высокой концентрацией алюминия обусловлено отжигом “снежинок”, сформированных при температуре около 750°C, в интервале температур, в котором уменьшается растворимость силицидов.

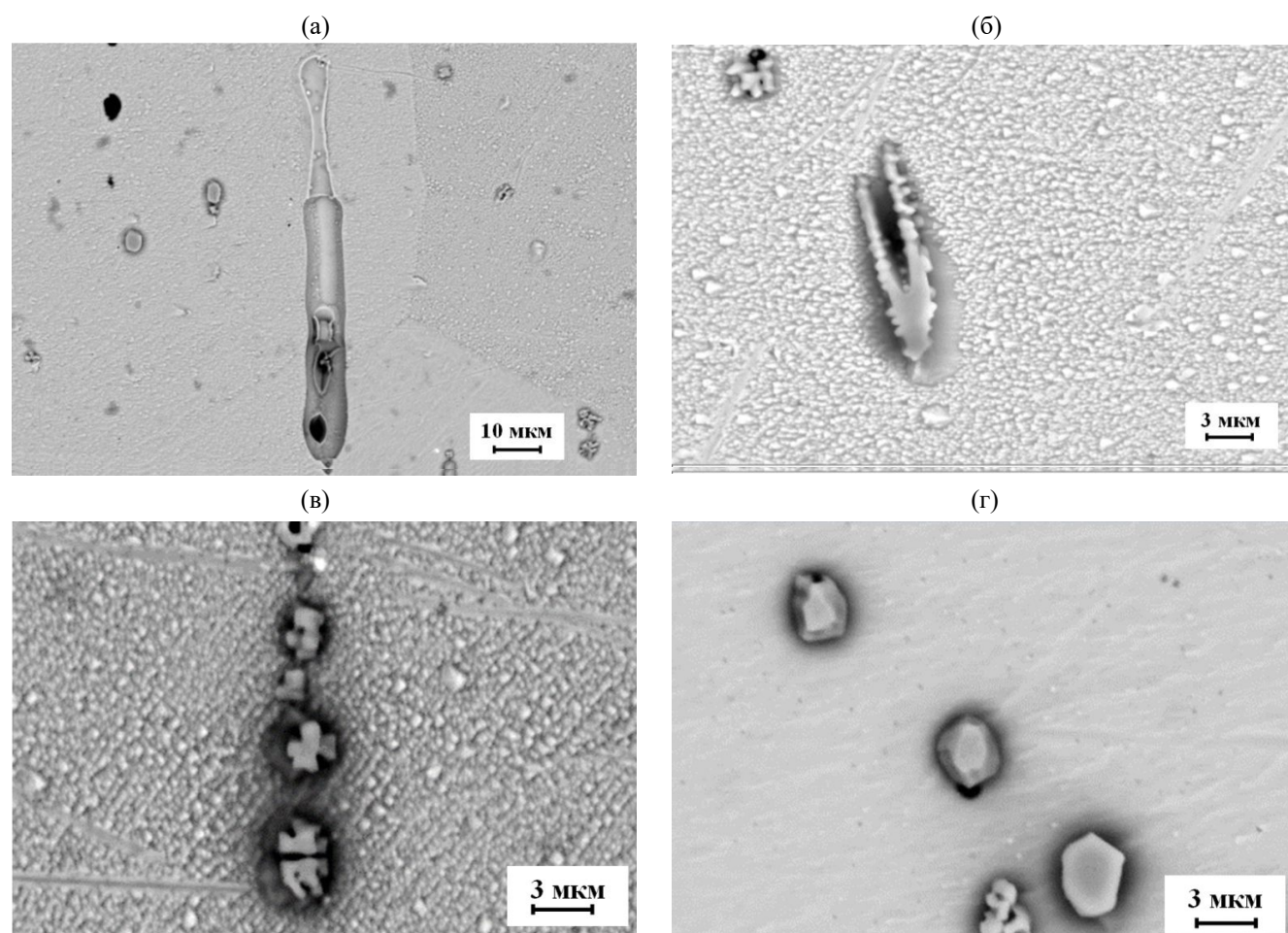
Анализ всех образцов показал, что крупные интерметаллиды в форме снежинок (рис. 4а) образуются только после нагрева при температуре 750°C. Включения 1 типа после нагрева до 750°C выделяются большего размера (2...3 мкм) и характеризуются повышенной концентрацией кремния и пониженной никеля. На фосфидах 6 типа также формируются выделения в виде снежинок, звезд и кристаллов гексагональной формы (вставка на рис. 4в).

Стержневидные включения (рис. 4в) значительно уменьшаются в размерах, становятся полыми, вокруг отдельных образуются крупные (до 6 мкм) гексагональные полости. По сравнению с остальными режимами после выдержки

при 750°C матричный раствор отличается наибольшей упорядоченностью (рис. 4а, в).

Дальнейшее повышение температуры термической обработки приводит к стабилизации форм включений. Отслоения граней не фиксируется. Интерметаллиды становятся округлыми.

После выдержки образца при температуре 800°C включения в основном приобретают полиэдрическую форму, сложные интерметаллиды приобретают более округлые формы (рис. 5) по сравнению с их формой после выдержки при 750°C. Химический состав включений 3 и 4 типов идентичен. Основной отличительной чертой термообработки при 800°C является образование полостей вокруг и внутри фосфидов (рис. 5а, б) и на силицидах (рис. 5в, г). Кремний-содержащие выделения на фосфидах становятся мелкими и округлыми. Локальный анализ стенок полостей (рис. 5б) выявил наличие отдельных участков химически близких силицидам.



**Рис. 5.** Изображение интерметаллидов после закалки от 800°C: выкочившийся силицид (потеря когерентности) (а); образование полости в силициде, “ореол” — изменение микроструктуры вокруг силицида (б); розеточные силициды с ореолом (в); эллипсообразные ограненные силициды без признаков отслоения граней (г).

Упорядоченная  $\beta'$ -фаза имеет более дисперсное строение.

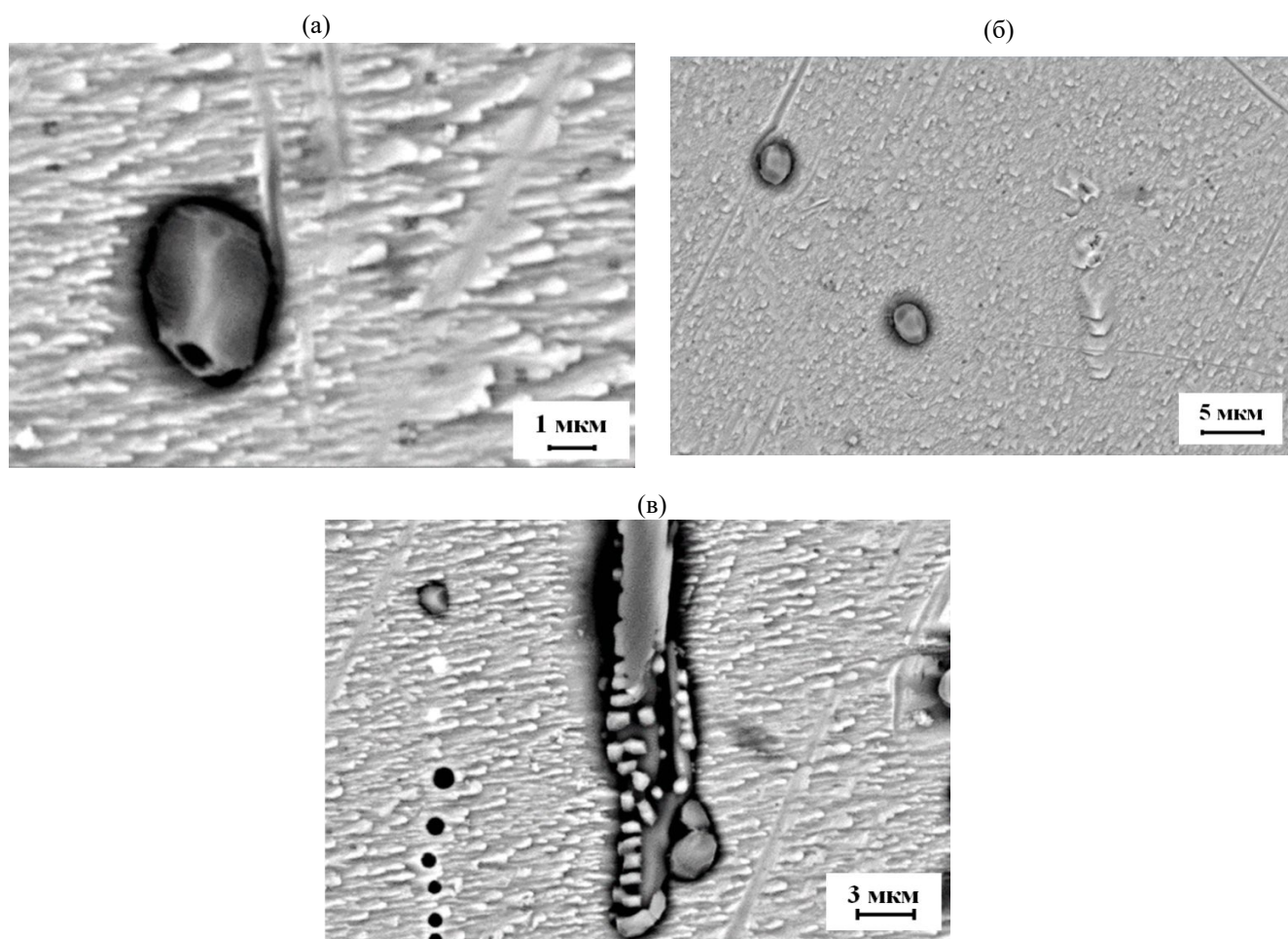
После нагрева образцов до  $830^\circ\text{C}$  значимых изменений в форме включений по сравнению с выдержкой при  $800^\circ\text{C}$  не выявлено (рис. 6). Полости от вывалившихся силицидов имеют форму многогранников, отмечается уменьшение количества интерметаллидов 1 типа, форма включений 4 типа становится более округлой. Включения 3 и 5 типа приобретают характерную огранку (рис. 6а, б). Размер выделений на фосфидах 6 типа несколько больше, чем размер после нагрева до  $800^\circ\text{C}$  (рис. 6в), а полости внутри фосфидов менее выражены.  $\beta'$ -фаза имеет упорядоченное строение.

Изменения химического состава при нагреве сведены в таблицу 4. На рисунке 7 показано изменение концентрации алюминия в силицидах в зависимости от температуры нагрева включений 2, 3, 4 и 5 типа. Включения 3 и 4 в табл. 4 и на рис. 7 приводятся в одной группе, т.к. химические различия между ними не выявлены.

Из рис. 7 следует, что увеличение температуры нагрева приводит к увеличению концентрации алюминия в силицидах и увеличению разброса значений.

Нагрев из исходного состояния до температуры  $700^\circ\text{C}$  приводит к снижению концентрации алюминия в силицидах, что особенно выражено в силицидах неправильной сложной формы. Корреляционный анализ показал, что при такой температуре алюминий имеет тесную положительную связь с никелем (0.64) и отрицательную с кремнием ( $-0.57$ ) и железом ( $-0.65$ ). Железо обладает тесной корреляционной связью с кремнием (0.68) и отрицательную связь с марганцем ( $-0.73$ ), хромом ( $-0.55$ ) и никелем ( $-0.81$ ). Полученные данные указывают на то, что нагрев при температуре  $700^\circ\text{C}$  приводит к стабилизации силицида железа и никелида алюминия.

Нагрев до температуры  $750^\circ\text{C}$  качественно изменяет показатели корреляционной связи. Алюминий с кремнием имеет положительный коэф-

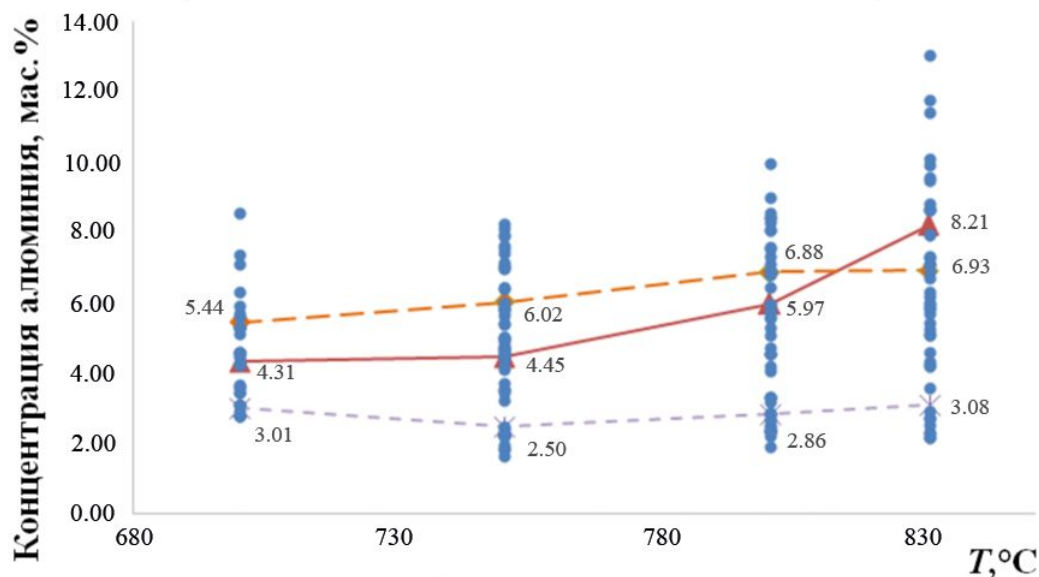


**Рис. 6.** Изображение силицидов после закалки от  $830^\circ\text{C}$ : эллипсообразный силицид с отверстием, на гранях дислокации (а); эллипсообразные ограненные силициды без признаков отслоения граней (б); крупный силицид в виде стержня с образованием полости, потери когерентности не выявлено (в).

**Таблица 4.** Изменение химического состава включений в латунных заготовках при разных температурах нагрева

Температура нагрева	Тип включений	Элементный состав, мас. %						
		Al	Mn	Fe	Cr	Ni	Si	P
700°C	1	21.12±0.87	20.6±1.2	43.0±2.2	-	14.06±0.95	1.18±0.38	-
	2	4.31±0.65	16.23±0.94	66.54±1.08	1.06±0.28	1.34±0.81	10.4±1.7	-
	3, 4	5.44±0.52	15.68±0.61	66.87±1.32	0.79±0.16	1.17±0.66	10.1±1.7	-
	5	3.01±0.28	15.94±0.14	69.19±0.50	1.00±0.29	0.90±0.23	9.96±0.52	-
	6*	0.37	32.86	41.88	2.93	1.19	3.65	17.13
750°C	1	22.8±5.7	19.1±3.6	45.2±4.3	-	10.8±5.2	2.1±1.2	-
	2	4.45±0.28	16.93±0.35	66.50±0.93	0.99±0.51	1.50±0.64	9.62±0.62	-
	3, 4	6.0±1.6	15.74±0.73	65.2±2.2	0.82±0.13	1.22±0.44	11.0±1.3	-
	5	2.5±0.9	17.25±0.69	68.8±1.1	1.24±0.37	0.82±0.32	9.2±1.2	-
	6*	0.67	33.99	40.83	1.37	2.87	4.06	16.24
800°C	1	23.7±1.3	21.2±6.6	37.4±11.2	-	16.6±4.2	1.06±0.38	-
	2	5.97±0.95	14.49±0.75	68.4±1.5	0.74±0.14	1.44±0.84	9.0±1.4	-
	3, 4	6.9±1.5	13.98±0.62	67.3±1.2	0.68±0.18	1.06±0.44	10.1±1.5	-
	5	2.86±0.65	15.8±1.1	69.7±1.4	1.08±0.48	0.64±0.26	10.0±1.2	-
	6*	0.40	33.58	41.32	1.35	3.07	3.95	16.33
830°C	1	21.9±3.0	22.7±6.1	38.5±14.3	-	15.9±5.8	1.03±0.87	-
	2	8.2±1.1	16.0±1.2	64.3±2.5	0.54±0.21	3.69±0.83	7.3±1.2	-
	3, 4	6.93±1.58	15.0±1.6	65.7±2.8	0.75±0.19	1.6±1.1	10.0±1.5	-
	5	3.08±0.97	15.49±0.73	70.11±0.96	0.99±0.26	0.76±0.22	9.50±0.62	-
	6*	0.30	33.79	41.26	1.34	2.82	4.23	16.26

\* по 6 типу измерено от 3 до 5 включений при каждой температуре, стандартное отклонение не определялось, в таблице приведены только средние значения.



**Рис. 7.** Изменение концентрации алюминия в силицидах (в мас. %) при увеличении температуры нагрева.  
 ● – экспериментальные точки, средние значения в частицах 2 типа (▲), 3, 4 типов (◆) и 5 типа (×).

коэффициент корреляции, равный 0.57, а с никелем – 0.44. С марганцем, железом алюминий имеет отрицательную связь: -0.52; -0.78 (соответственно). Кремний имеет отрицательный коэффи-

циент корреляции со всеми металлами, кроме алюминия, с марганцем коэффициент корреляции составляет -0.67. При этом некоторый рост средней концентрации кремния в силицидах

3 и 4 типов объясняется диффузией кремния к поверхности. Это соответствует наблюдаемому процессу отслоения граней (рис. 4) при данной температуре. Известно [16], что наибольшая концентрация марганца в исходном состоянии на периферии силицида.

При нагреве до 800°C кремний также имеет отрицательную корреляцию с железом (–0.44), марганцем (–0.29), никелем (–0.59) и хромом (–0.61). Алюминий имеет значимые отрицательные коэффициенты с марганцем (–0.75), железом (–0.72) и хромом (–0.61). Корреляционной связи между кремнием и марганцем при температурах 800°C и 830°C не выявлено.

После нагрева при 830°C значимых коэффициентов корреляции кремния с марганцем, железом и хромом не выявлено, что указывает на стабилизацию силицида при данной температуре и соответствует высокотемпературному участку  $\beta + \text{Mn}_3\text{Si}_3$  политермического сечения диаграммы состояния Cu–Zn–Mn–Si [5]. Наиболее химически стабильными при нагреве являются фосфиды железа-марганца, что, вероятно, обусловлено более высокой температурой их образования, и никелиды железа-марганца-алюминия, которые выделяются из раствора при низких температурах.

Деструкция фосфидов при нагреве свыше 750°C, обусловлена недостатком фосфора при образовании включения и ростом кристалла за счет менее термостабильных соединений кремния. Поэтому нагрев до температур 750...800°C приводит к образованию полостей. Данный факт открывает возможность формирования крупных термостабильных включений в латунях за счет увеличения концентрации фосфора.

Расчет стехиометрических коэффициентов показал, что наиболее крупные и термостабильные включения 5 типа имеют соотношение суммарного содержания железа, марганца и хрома к кремнию равное 3, что соответствует известному стабильному силициду  $\text{Mn}_3\text{Si}$ . Более дисперсные силициды сформированы с избытком железа-марганца, поэтому их формирование в области температур, соответствующих уменьшению растворимости силицидов, происходит за счет алюминия и, вероятно, никеля. Нагрев в области 700...800°C приводит к растворению силицидов.

## ВЫВОДЫ

Таким образом установлено, что при разных температурах нагрева возникают разные морфологические особенности и меняется химический состав интерметаллидных включений. Нагрев при температуре 750°C способствует образованию включений сложной формы с развитой по-

верхностью, что при нагреве в низкотемпературной области из-за уменьшения-растворимости силицидов может приводить к значительному увеличению концентрации алюминия в силицидах. Установлено, что в кремнийсодержащих интерметаллидах в интервале 750...830°C вследствие диффузионных процессов возрастает концентрация алюминия, которая приводит к обеднению прилегающих участков матрицы и сопровождается образованием полостей между интерметаллидом и матрицей. По нашему мнению, это может способствовать снижению прочностных характеристик сплава в данном диапазоне температур.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Д.О., Сулицин А.В., Карева Н.Т., Галимов Д.М. Изучение влияния технологических условий изготовления латунных водозапорных устройств на качество готовых изделий // Вестник южноуральского государственного ун-та. 2022. № 3. С. 28–47. <https://doi.org/10.14529/met220303>
2. Пугачева Н.Б., Лебедь А.В. Влияние структуры прессованной трубной заготовки из латуни 59Cu-3,5Mn-2,5Al-0,5Fe-0,4Ni на характер разрушения при последующей горячей штамповке // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физико-математические науки. 2012. № 4. С. 180–187.
3. Пугачева Н.Б., Худорожкова Ю.В., Трушина Е.Б., Герасимова А.В., Антенорова Н.П. Причины растрескивания штампованных заготовок из латуни ЛМцАЖН // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2017. V. 4. P. 61–80.
4. Пугачева Н.Б., Трушина Е.Б., Антенорова Н.П., Овчинников А.С., Лебедь А.В. Исследование характера и причин разрушения заготовок из сплава 58Cu-34Zn-3Mn-2Al после горячей штамповки // Вопр. материаловедения. 2014. № 1 (77). С. 56–64.
5. Антипов В.В. Исследование фазового состава и повышение эксплуатационных характеристик марганцевых латуней, используемых в автомобильной промышленности: дис.к.т. н.: 05.16.01. Моск. гос. ин-т стали и сплавов. Москва, 2002. 201 с.
6. Копыль М.Д., Тропотов А.В., Котляров И.В. Латунные сплавы для колец синхронизаторов совершенствуются // Автомобильная промышленность. 1999. № 10. С. 26–29.
7. Святкин А.В. Влияние температуры нагрева под штамповку на склонность к растрескиванию заготовок из ЛМцАЖН 59-3,5-2,5-0,4-0,2 // Вектор науки ТГУ. 2018. № 3 (45). С. 48–56.
8. Герасимова А.В. Разработка способов изменения структурного состояния и свойств деформируемой алюминий-железо-никель-кремнистой латуни: дис. к. т. н. Томск. [Место защиты: Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН]. 2018. 150 с.

9. *Ефремов Б.Н.* Латуни. От фазового строения к структуре и свойствам. М.: ИНФРА-М, 2014. 312 с.
10. *Stavroulakis P., Toulfatzis A., Pantazopoulos G., Pappas A.* Machinable Lead and Eco-Friendly Brass Alloys for High Performance Manufacturing Processes // *A Critical Review. Metals*. 2022. V. 12. P. 246. <https://doi.org/10.3390/met12020246>
11. *Hentati N., Makni A., Elleuch R.* Study of Failure Modes Affecting a Crimped Nut Related to Forging Process // *J. Failure Analysis and Prevention*. 2012. V. 12. P. 130–138.
12. *Левин Д.О., Сулицин А.В., Карева Н.Т., Галимов Д.М.* Влияние химического состава латуни типа ЛС59–1 на качество водозапорных изделий // *Вестник ЮУрГУ. Серия “Металлургия”*. 2022. Т. 22. № 4. С. 38–55.
13. *Tropotov A.V., Pugacheva N.B., Ryazantsev Yu.V., Zhukova L.M.* A study of residual stresses in products made of hard alloy of brass // *Metal Sci. Heat Treatment*. 2006. V. 47. № 1–2. P. 31–35. <https://doi.org/10.1007/s11041-006-0039-5>
14. *Смирнов С.В., Пугачева Н.Б., Тропотов А.В., Солошенко А.Н.* Сопротивление деформации структурных составляющих сложнолегированной латуни // *ФММ*. 2001. Т. 91. № 2. С. 106–111.
15. *Смирнов С.В., Пугачева (Вандышева) Н.Б., Солошенко А.Н., Тропотов А.В.* Исследование пластической деформации сложнолегированной латуни // *Физика металлов и металловедение*. 2002. Т. 93. № 6. С. 91–100.
16. *Пугачева (Вандышева) Н.Б., Тропотов А.В., Смирнов С.В., Кузьмин О.С.* Влияние содержания железа в легированной латуни ЛМцАЖКС на состав и морфологию силицидов (Fe, Mn)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> // *ФММ*. 2000. Т. 89. № 1. С. 62–69.
17. *Антипов В.В., Курбаткин И.И., Покровский П.Б., Райков Ю.Н., Горин А.Д.* Влияние Al, Ni, Si на фазовый состав и механические свойства марганцевых латуней / *Материалы в автомобилестроении. Ч. 1 Металлические материалы. Сборник докладов II международной научно-практической конференции 10–11 июля 2003 г. Тольятти: АО “АВТОВАЗ”, 2003. С. 223–228.*

## ON THE EFFECT OF HEATING OF TWO-PHASE ALLOYED BRASSES ON MORPHOLOGICAL PECULIARITIES OF INTERMETALLIC INCLUSIONS

A. V. Svyatkin<sup>1</sup>\*, A. M. Gnusina<sup>1</sup>, N. N. Gryzunova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Togliatti state university, Togliatti, 445020 Russia

\*e-mail: [astgl@mail.ru](mailto:astgl@mail.ru)

Changing the morphology of intermetallic inclusions a two-phase alloyed brass is studied during its heating in a hot deformation temperature range. During heating, the redistribution of elements between silicide inclusions and matrix solution is found to occur, which, in a temperature range of 750–830°C, results in the silicide surface exfoliation and loss of coherence.

*Keywords:* alloy strengthened with intermetallics, two-phase brass, silicide inclusions, silicide destruction, loss of coherence, connectivity of inclusion elements

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРА В ПРОМЫШЛЕННОМ СПЛАВЕ Ti–6Al–4V С ГЛОБУЛЯРНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЗЕРЕН $\alpha$ -ФАЗЫ. ПЛОСКОСТЬ ПРОКАТКИ

© 2024 г. В. Г. Пушин<sup>a, b, \*</sup>, Д. Ю. Распосиенко<sup>a</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>a, b</sup>,  
Н. Н. Куранова<sup>a</sup>, В. В. Макаров<sup>a</sup>, Е. Б. Марченкова<sup>a</sup>, А. Э. Свирид<sup>a</sup>,  
О. Б. Наймарк<sup>b</sup>, А. Н. Балахнин<sup>b</sup>, В. А. Оборин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013 Россия

\*e-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Промышленный сплав Ti–6Al–4V был получен практически в однофазном состоянии, сформированном мелкодисперсными глобулярными  $\alpha$ -зернами со средним размером 12 мкм, при использовании термомеханической обработки, включающей горячую прокатку. Микротекстура и структура сплава были изучены методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, в том числе ориентационной. Обнаружено, что для  $\alpha$ -зерен в плоскости прокатки выполняются ориентационные соотношения Бюргерса и обеспечиваются двойниковые ориентации. Установлено существенное рассеяние кристаллографических ориентаций  $\alpha$ -зерен друг относительно друга (до 10–15°) для каждой группы близких ориентировок Бюргерса как результат пластической деформации прокаткой при высоких температурах. Выявлены кластеры микротекстурных областей в слоистой микроструктуре зерен, механизмы образования и взаимные кристаллографические разориентации микротекстурных областей и зерен в сплаве.

**Ключевые слова:** титановый сплав, термомеханическая обработка, микроструктура, фазовый состав, текстура, микротекстурные области

**DOI:** 10.31857/S0015323024060063, **EDN:** WQYFYL

#### ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение легированных титановых сплавов в авиакосмической промышленности и на транспорте обусловлено их низкой плотностью, высокой удельной и усталостной прочностью, жаропрочностью, превосходной коррозионной стойкостью [1–4]. Термическая (ТО) и термомеханическая (ТМО) обработка позволяет управлять формированием микроструктуры, текстуры и фазового состава объемных сплавов титана [2, 3]. Режимы обработки контролируют массовую долю, глобулярную или пластинчатую морфологию, размеры и пространственное распределение гексагональной (ГПУ)  $\alpha$ -фазы в  $\beta$  (ОЦК)-матрице [2, 3]. При закалке титановые сплавы могут испытывать мартенситное  $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение, а в результате ТО

или ТМО диффузионно контролируемое полиморфное  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение (ПП) при температуре ниже  $T_{\text{пп}}$  с образованием  $\alpha$ -фазы пластинчатой или глобулярной морфологии [1–9].

Уникальной особенностью титановых сплавов является сравнительно низкий уровень упругих свойств (модулей Юнга и сдвига поликристаллов и упругих констант монокристаллов) и даже их аномальное снижение в ряде сплавов при охлаждении, что определяет потерю термодинамической и механической устойчивости решетки  $\beta$ -фазы перед  $\beta \rightarrow \alpha'$ -мартенситным превращением [3–6]. А другая важная особенность заключается в наличии гигантского термического расширения  $\alpha$ -фазы [7] и эффекта сверхпластичности титановых сплавов при повышенных температурах [8, 9].

Кроме того, большое влияние оказывают легирующие элементы, которые имеют различную максимальную растворимость в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах и по-разному воздействуют на их фазовую стабильность. Так, алюминий, являющийся  $\alpha$ -стабилизатором, отличается большей растворимостью в  $\alpha$ -фазе, тогда как, напротив,  $\beta$ -стабилизаторы, например, такие химические элементы как ванадий или железо, лучше растворяются в  $\beta$ -матрице титановых сплавов, в том числе изменяя межатомные расстояния и периоды кристаллической решетки  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [3–6].

Как известно, условия эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) представляют собой одни из самых сложных режимов нагружения термомеханической системы. Используемые в ГТД детали и конструкции, изготовленные из промышленных сплавов титана, особенно испытывающие вращение и вибрации, должны обладать высокой усталостной прочностью [6, 10–14]. Так, более 85% времени эксплуатации данных сплавов может сопровождаться циклическими нагрузками [15]. Опыт применения сплавов в авиации и лабораторные исследования показывают, что титановые сплавы обнаруживают необычное явление, известное как “холодная усталость при выдержке” (cold dwell fatigue). Вследствие выдержки под нагрузкой при циклическом нагружении происходит резкое сокращение долговечности из-за преждевременного зарождения и роста так называемых фасеточных трещин [15–24]. При этом в качестве их потенциальных зародышей или предшественников часто рассматриваются микротекстурные области (МТО) или даже макрозоны, возникающие при испытаниях или ранее присутствовавшие в исходном состоянии.

МТО представляют собой кластеры соседних или соприкасающихся несвязанных зерен  $\alpha$ -фазы или области, связанные в одно зерно, с близкой или подобной ориентацией [18]. При этом МТО могут охватывать зерна как для “легкого”, так и для “трудного” скольжения. Причины появления МТО до сих пор остаются невыясненными [21]. Обсуждаются микроструктурные особенности МТО, и часто экспериментально фиксируется их отрицательная роль, которая заключается в снижении на один-два порядка количества циклов до разрушения при испытаниях малоциклового усталости (МЦУ) с выдержкой по сравнению с обычной МЦУ (без выдержки).

Один из наиболее подробно изученных по данной проблеме – титановый сплав Ti–6Al–4V [15, 23–29].

Установление природы и закономерностей зарождения и роста трещин, образующихся при МЦУ или МЦУ с выдержкой в титановых сплавах, подвергнутых различным ТМО, является критической задачей при оценке эксплуатационного ресурса титановых деталей и конструкций. И при этом необходимы, во-первых, детальное изучение микроструктуры и свойств сплавов, а во-вторых, систематический контроль готовых изделий в условиях производства с целью предотвращения их преждевременного разрушения при использовании. А современное моделирование механического поведения титановых сплавов при МЦУ (и особенно с выдержкой) должно учитывать микроструктурные аспекты зарождения и кинетики роста новой фазы, как и эволюции структурных дефектов наряду с макроскопическим феноменологическим описанием процессов пластичности и разрушения [8, 9, 20, 29–31].

С учетом сказанного нами была поставлена цель настоящей работы, которая заключалась в комплексном анализе микроструктуры и текстуры исходного промышленного титанового сплава Ti–6Al–4V в трех проекциях – продольной плоскости прокатки и двух поперечных сечениях вдоль и поперек направления прокатки [32–33]. Затем аналогичные структурно-текстурные исследования будут проведены на образцах после испытаний МЦУ (на головках и вблизи поверхности разрушения) наряду с их фрактрографическим анализом. Это позволит выполнить 3D-реконструкцию структуры и ее эволюции при испытаниях МЦУ и МЦУ с выдержкой сплава. Наконец, полученные результаты будут сопоставлены с данными механических и усталостных свойств сплава с целью установления механизма и характера разрушения образцов при МЦУ.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследований были отобраны из массивной промышленной плиты – заготовки изделия из титанового сплава Ti–6Al–4V в состоянии после ТМО. Сплав Ti–6Al–4V был изготовлен ПАО ВСМПО-АВИСМА (Россия). Его

**Таблица 1.** Химический состав сплава Ti–6Al–4V (в мас.%)

Ti	Al	V	Zr	Si	Fe	C	O	N	H
Осн.	6.6	4.3	0.021	0.026	0.21	0.009	0.175	0.002	0.0022



химический состав приведен в табл. 1. Чтобы исключить неблагоприятный эффект внутризеренной анизотропной пластинчатой морфологии  $\alpha$ -фазы, нами была использована специальная ТМО, которая обеспечила получение в сплаве глобулярной мелкозернистой (МЗ) структуры  $\alpha$ -фазы [29].

Для комплексного изучения микроструктуры и фазового состава сплава использовали различные методики пробоподготовки, методы рентгеновского структурно-фазового анализа  $\theta/2\theta$  (РСФА), просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, включающие различные виды структурно-фазового контраста (в обратно отраженных, BSE, или вторичных, SE, электронах), локальный элементный анализ и картирование при энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), ориентационную растровую электронную микроскопию (ОРЭМ), основанную на количественном цифровом анализе линий Кикучи при дифракции обратно рассеянных электронов, ДОРЭ). ОРЭМ позволила получить изображения карт распределения зерен и субзерен по их размерам и кристаллографическим ориентациям, в том числе в углах Эйлера, прямые и обратные полюсные фигуры. Все исследования в данной работе были проведены на образцах в продольной плоскости прокатки (обозначенной нормалью ND). Отметим также, что направление прокатки в тексте и на рисунках обозначено RD, а нормаль к нему – как TD.

Пробоподготовку осуществляли следующим образом. Первоначально образцы вырезали электроэрозионным методом. Выполняли предварительную механическую шлифовку образцов. Необходимую финишную полированную поверхность образцов обеспечивали с помощью методики ионного травления на установке PIPS II (Великобритания). Это является требованием для получения информации высокого качества при фазовом, структурном и текстурном анализе методами РЭМ. Так, при использовании методов ДОРЭ размеры образца не должны превышать по толщине 1–3 мм, по диаметру – 10 мм, гладкая поверхность образцов должна быть без механического наклепа и оксидной пленки. Тонкие фольги для ПЭМ были получены струйным электролитическим методом на установке TenuPol 5 (Дания) с последующей ионной очисткой.

РСФА образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. ПЭМ- и РЭМ-исследования выполняли на оснащенных ЭДС-микроскопах отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН: ПЭМ Tescan G<sup>2</sup> 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ (Нидерланды), РЭМ Tescan

Mira (Чехия) с полевой термоэмиссионной пушкой и системой EDS и EBSD Oxford Instrument (Великобритания) и Quanta 200 (Нидерланды) с W-катодом и системой EDS и EBSD Pegasus. Для химического элементного микроанализа, текстурного и микроструктурного анализа в РЭМ использовали ускоряющее напряжение 30 кВ. При локальном элементном химическом анализе погрешность измерений процентного содержания элементов составляет от 0.1 мас. % до 0.5 мас. %, что зависит от порядкового номера анализируемого элемента (более тяжелые элементы детектируются с меньшей ошибкой по сравнению с легкими) и условий съемки (типа катода, плотности тока, диаметра зонда, ускоряющего напряжения, среды). ДОРЭ позволила определять ориентацию отдельных зерен, анализировать кристаллографическую текстуру (со стандартной погрешностью  $\pm 2^\circ$ ), размеры, форму и пространственное распределение зерен, границы, разориентации соседних зерен, двойники.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Типичный спектр РСФА на рис. 1 в меньших углах дифракции  $2\theta$  демонстрирует наиболее сильные брэгговские отражения  $10\bar{1}0$ ,  $0002$ ,  $10\bar{1}1$  и  $11\bar{2}0$   $\alpha$ -фазы, определяющие четко выраженную текстуру кристаллографических ориентаций  $\alpha$ -зерен в плоскости прокатки. Видно, что основной фазовой составляющей в плите изучаемого сплава является  $\alpha$ -фаза. Наличие слабых по интенсивности отражений исходной  $\beta$ -фазы  $110$  и  $200$  позволяет оценить количество остаточной  $\beta$ -фазы как не превышающее 3–5 мас. % (рис. 1).

Из представленных данных РСФА следует, что кристаллографическая текстура  $\alpha$ -зерен в плоскости прокатки характеризуется тремя основными компонентами: базисной  $\{0001\}$ , призматической  $\{10\bar{1}0\}$  и пирамидальной  $\{10\bar{1}1\}$ . По качественной оценке, при учете факторов повторяемости, различных при дифракции для разных атомных плоскостей, объемные доли (количество) зерен с указанными кристаллографическими ориентациями сопоставимы.

Детальный анализ микроструктуры сплава был выполнен, используя различные методические возможности современной РЭМ и ПЭМ. РЭМ-изображения, полученные в режиме вторичных электронов (SE), представлены на рис. 2а, б. Видно, что кристаллиты  $\alpha$ -фазы имеют практически равноосную глобулярную форму со средним размером, близким 12 мкм, и характеризуются на гистограмме весьма узким распределением по размерам (не превышая величины

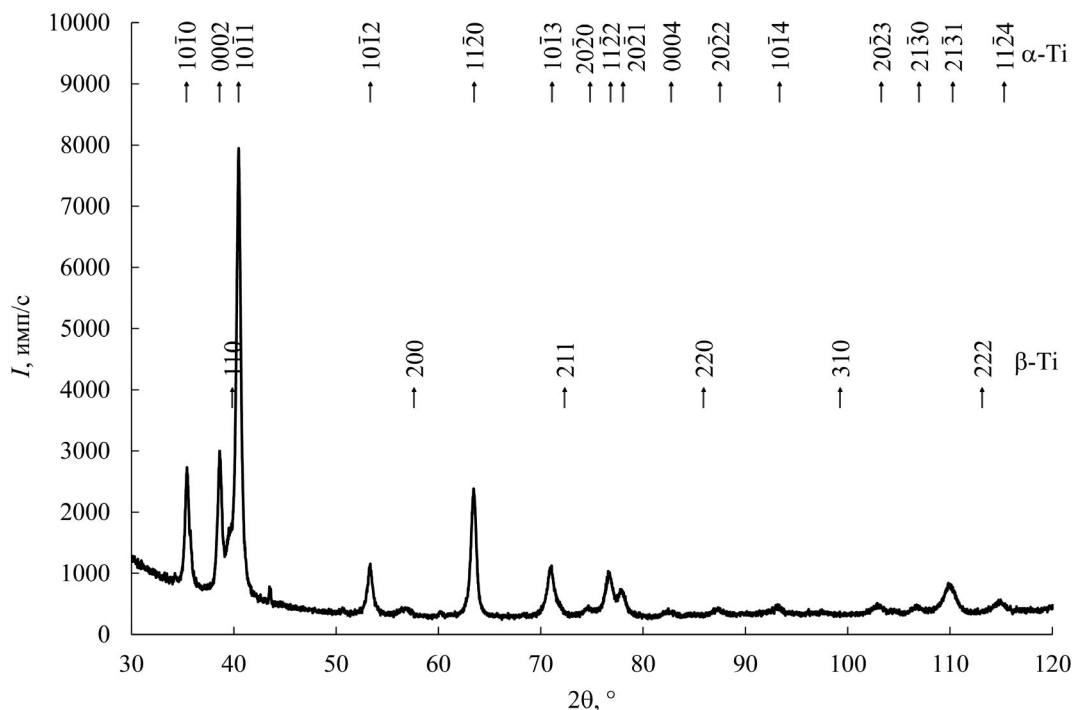


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, полученная в плоскости прокатки (ND) исходной плиты сплава Ti–6Al–4V.

двух средних размеров при анализе по площади  $1 \text{ мкм}^2$ ) (рис. 2а, в). При съемке SE-изображений с большей на порядок площади образца были также выявлены редко расположенные отдельные более крупные  $\alpha$ -зерна размером вплоть до  $130 \text{ мкм}$  (рис. 2г). Наконец, на рис. 2а, б обнаруживается слабая тенденция к планарной слоистости  $\alpha$ -зерен в направлении RD.

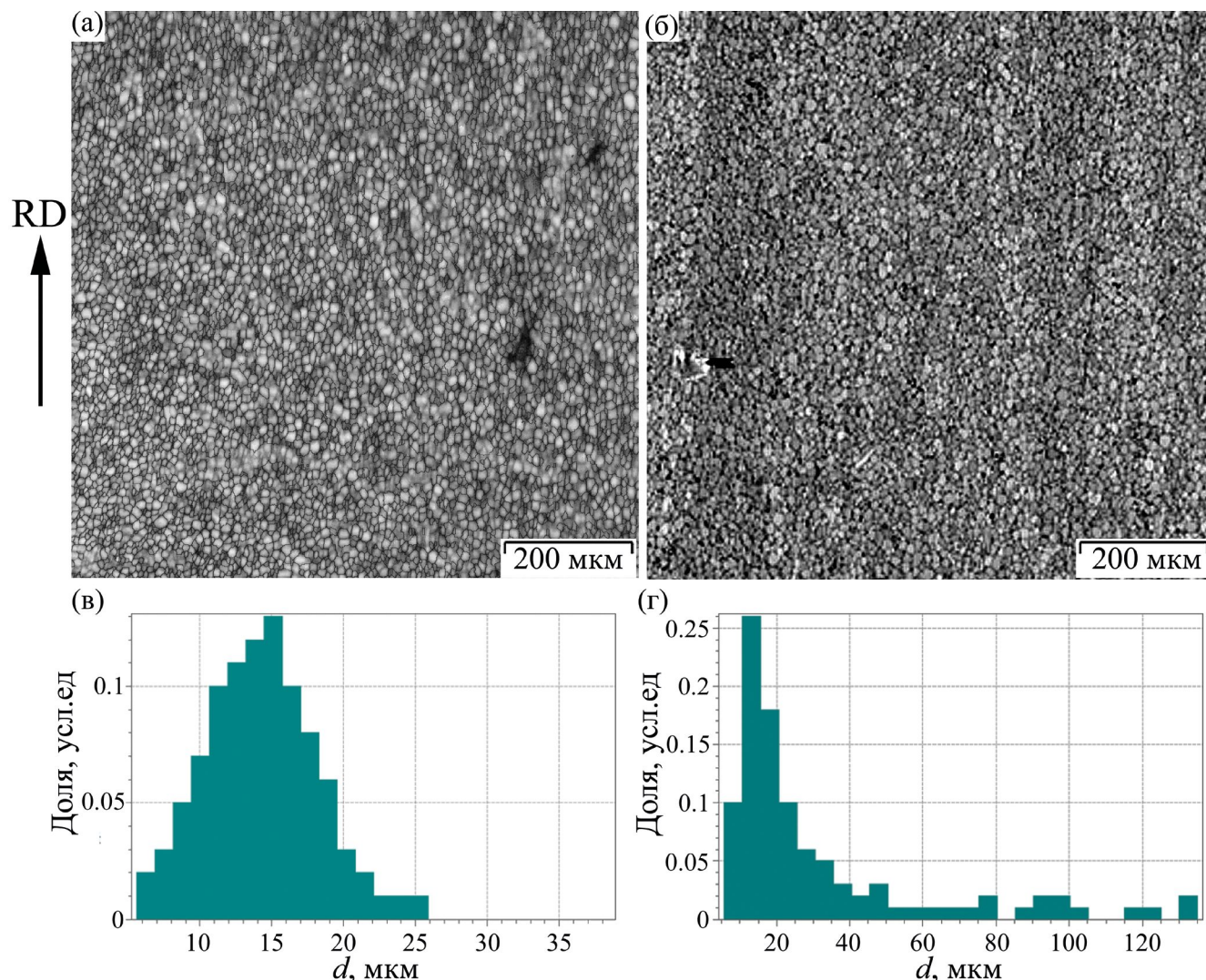
РЭМ-изображения на рис. 3а, 4а, б иллюстрируют более мелкие  $\beta$ -зерна, как правило, расположенные в тройных стыках  $\alpha$ -зерен, и крупные  $\beta$ -зерна, содержащие  $\alpha$ -пластины пакетной морфологии. Также видны тонкие двойники в  $\alpha$ -зернах (отмечены стрелками). На рис. 4в приведено светлопольное ПЭМ-изображение стыка трех зерен  $\alpha$ -фазы и расположенного между ними пакета  $\alpha$ -кристаллов внутри бывшей и частично сохранившейся  $\beta$ -фазы.

Карты распределения химических элементов Al, Ti, V показаны на рис. 3. Отчетливо видно, что имеет место локальное обогащение ванадием приграничных областей  $\alpha$ -зерен и, возможно, остаточных тонких прослоек  $\beta$ -фазы шириной до  $2 \text{ мкм}$  (рис. 3г), в то время как в теле зерен выше концентрация титана и алюминия, последнего вплоть до  $13 \text{ ат.}\%$  (рис. 3д, е).

ОРЭМ методом ДОРЭ позволяет определить характер изменения разориентаций кристаллитов в углах Эйлера, что видно на изображениях микроструктуры, приведенной на рис. 5. Основ-

ным преимуществом способа кодирующей окраски на цветовой диаграмме Родригеса–Франка является возможность соотнести внутреннюю систему координат, привязанную к кристаллиту, с внешней системой координат, связанной с положением шлифа в РЭМ и определяющей разориентировку зерен по цвету или даже расчету угла между вектором в кристалле и нормалью  $Z \parallel \text{ND}$ . Для сравнения на рис. 5б приведена типичная ДОРЭ-карта, полученная с плоскости поперечного сечения в головке образца этого же сплава после МЦУ. На рис. 5б отчетливо видна полосовая слоистая микроструктура, образованная  $\alpha$ -зернами, в отличие от рис. 5а, полученного с плоскости исходной плиты, где цветовое распределение зерен по разориентациям имеет слабовыраженный характер.

Рисунки 6а и 7а представляют ДОРЭ-карты распределения  $\alpha$ -зерен в других методических модификациях: по размерам и кристаллографическим ориентациям, в том числе в виде увеличенных фрагментов ДОРЭ-карты (рис. 6б, в, 7б–г). Совпадение цветов различных  $\alpha$ -зерен на ориентационных ДОРЭ-картах (рис. 6), определяемых стандартным треугольником обратной полюсной фигуры (ОПФ), характеризует близость кристаллографической ориентации данных зерен. Видно, что они образуют короткие цепочки, как правило вдоль RD, из нескольких близко ориентированных  $\alpha$ -зерен



**Рис. 2.** РЭМ SE-изображения структуры (а, б) для двух различных областей в продольной плоскости прокатки и соответствующие гистограммы распределения  $\alpha$ -зерен по размерам (в, г) в исходной плите сплава Ti–6Al–4V.

с синей (полюс ОПФ  $10\bar{1}0$ ), зеленой (полюс  $1\bar{2}10$ ) и красно-розовой (полюсы, близкие  $0001$  и  $10\bar{1}1$ ) цветовой кодировкой на ОПФ, отвечающей плоскостям призматической, базисной и пирамидальной, соответственно, которые параллельны плоскости прокатки.

В ином варианте методики ДОРЭ на рис. 7 цветовой кодировкой показано распределение зерен по размерам и углам разориентации их границ. Отчетливо видны области различной локализации  $\alpha$ -зерен, во-первых, выделенные общим цветом по совпадающему размеру кристаллитов (заданным справа под рисунком цветовой шкалой). Во-вторых, они отличаются разориентацией друг относительно друга, что показано расположением проекций атомно-кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы на плоскость изображений или цветом межкристаллитных границ, заданным, приведенными слева под рисунком интервала-

ми угловой разориентации. (Цветом кодируются выбранные малоугловые ( $2^\circ$ – $15^\circ$ ), средне- и большеугловые разориентации трех диапазонов углов  $15^\circ$ – $58^\circ$ ,  $58^\circ$ – $62^\circ$ , больше  $62^\circ$ ).

Таким образом, на рис. 7 выделен основной массив изображенных синим цветом достаточно произвольно ориентированных  $\alpha$ -зерен наименьшего размера. На их фоне на плоскости прокатки видны планарные направленные вдоль (RD) и поперек (по TD) кластеры  $\alpha$ -зерен различного размера, но одного зеленого, желтого или розового цвета в пределах одного кластера.

При этом в кластерах преобладают малоугловые разориентации границ. Данные кластеры, очевидно, являются своеобразными зародышами МТО. Они не образуют одно сплошное связанное зерно, и индивидуально не связаны, т. е. обособлены границами или “вставками”  $\alpha$ -зерен других размеров. Количество кластеров невелико (порядка  $10/\text{мм}^2$ ).

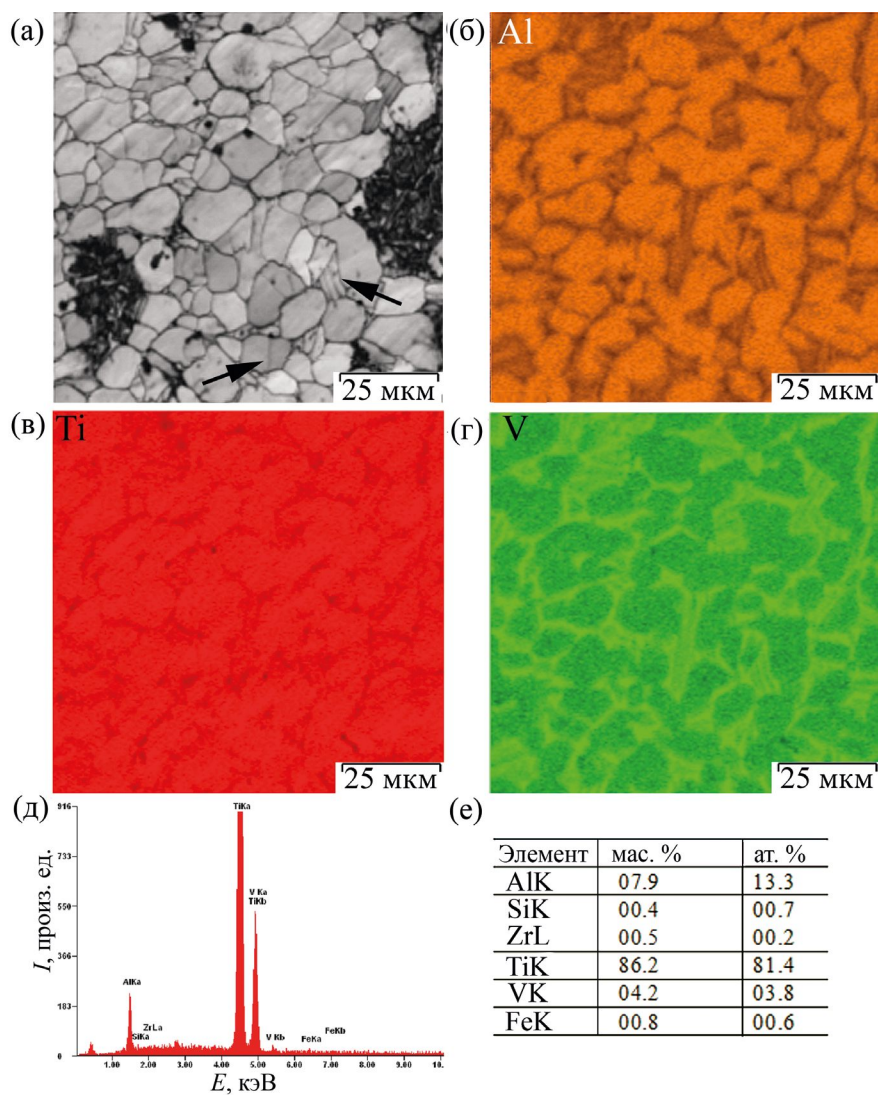


Рис. 3. РЭМ-изображение структуры сплава (а), карты распределения химических элементов (б – Al, в – Ti, г – V), характеристические спектры (д) и пример таблицы химического состава (е), полученного методом ЭДС в характеристическом излучении. Стрелками отмечены плоские двойниковые границы  $\alpha$ -зерен.

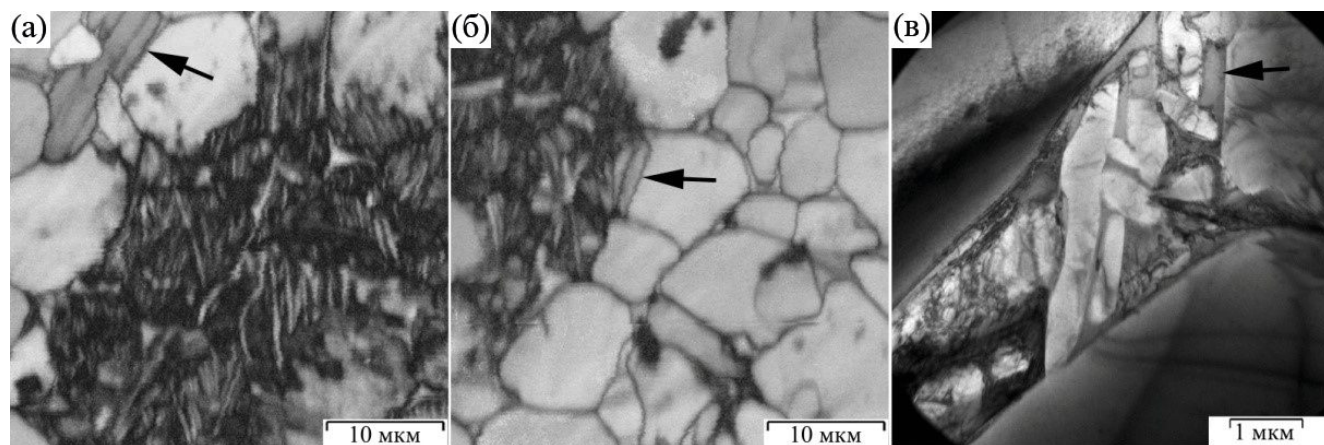
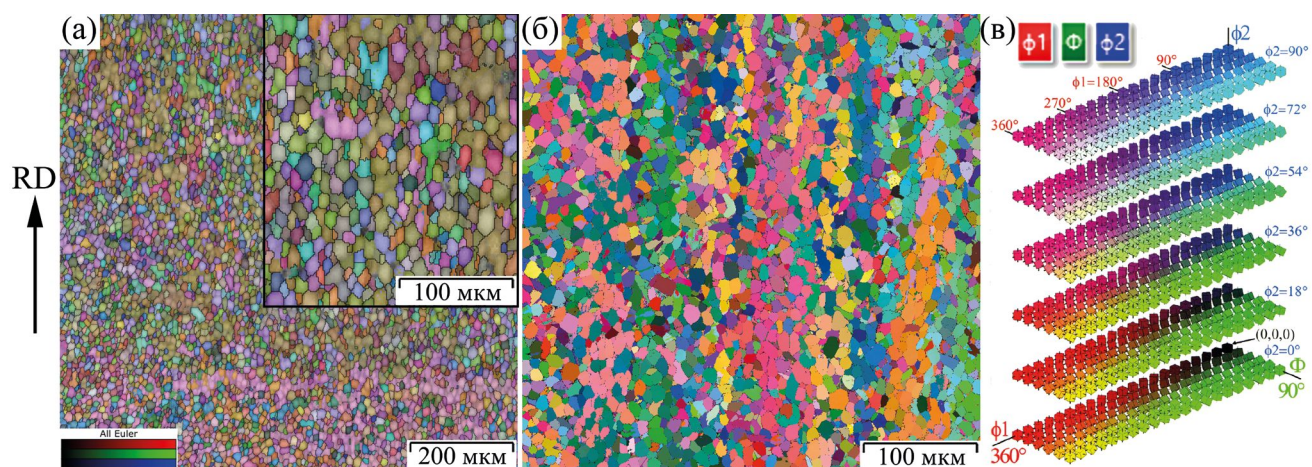
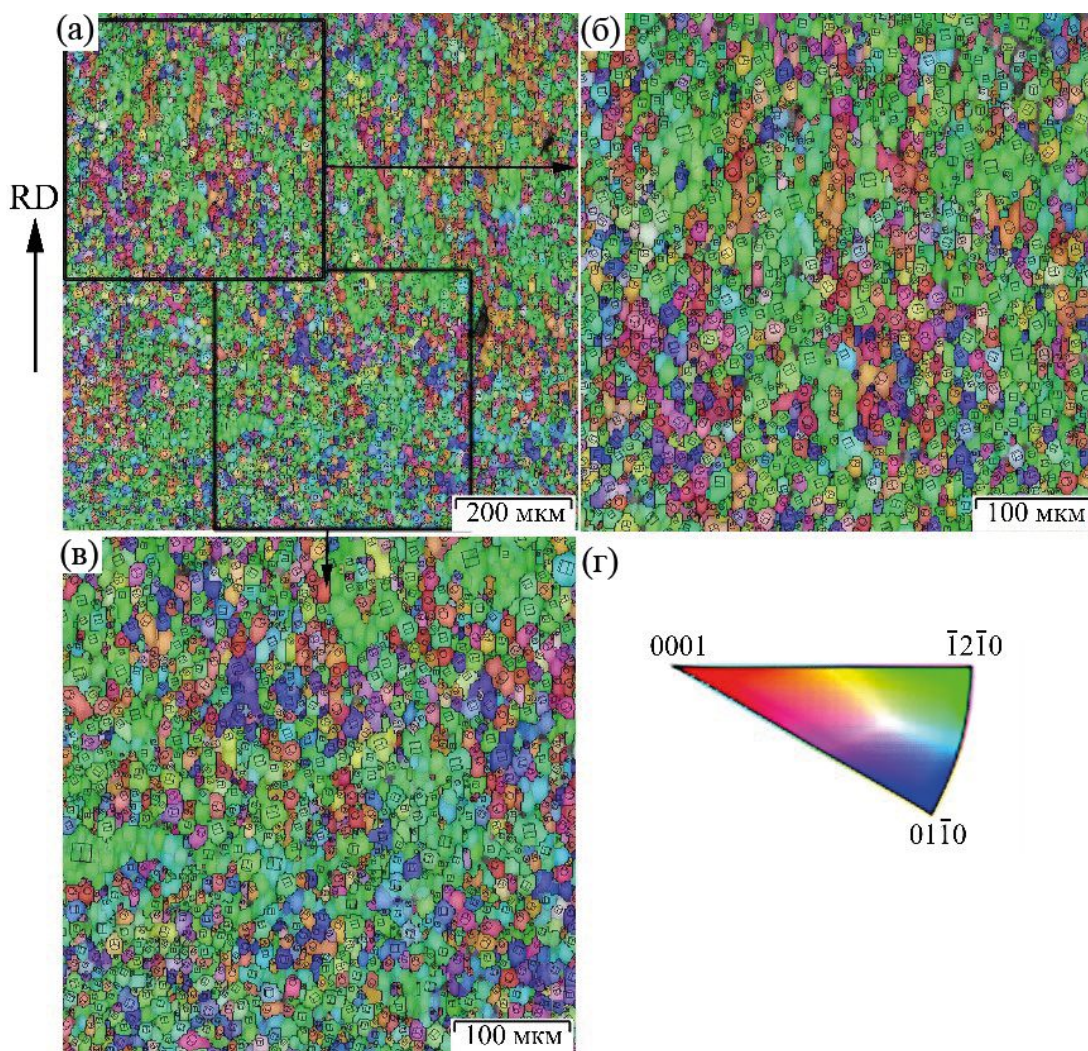


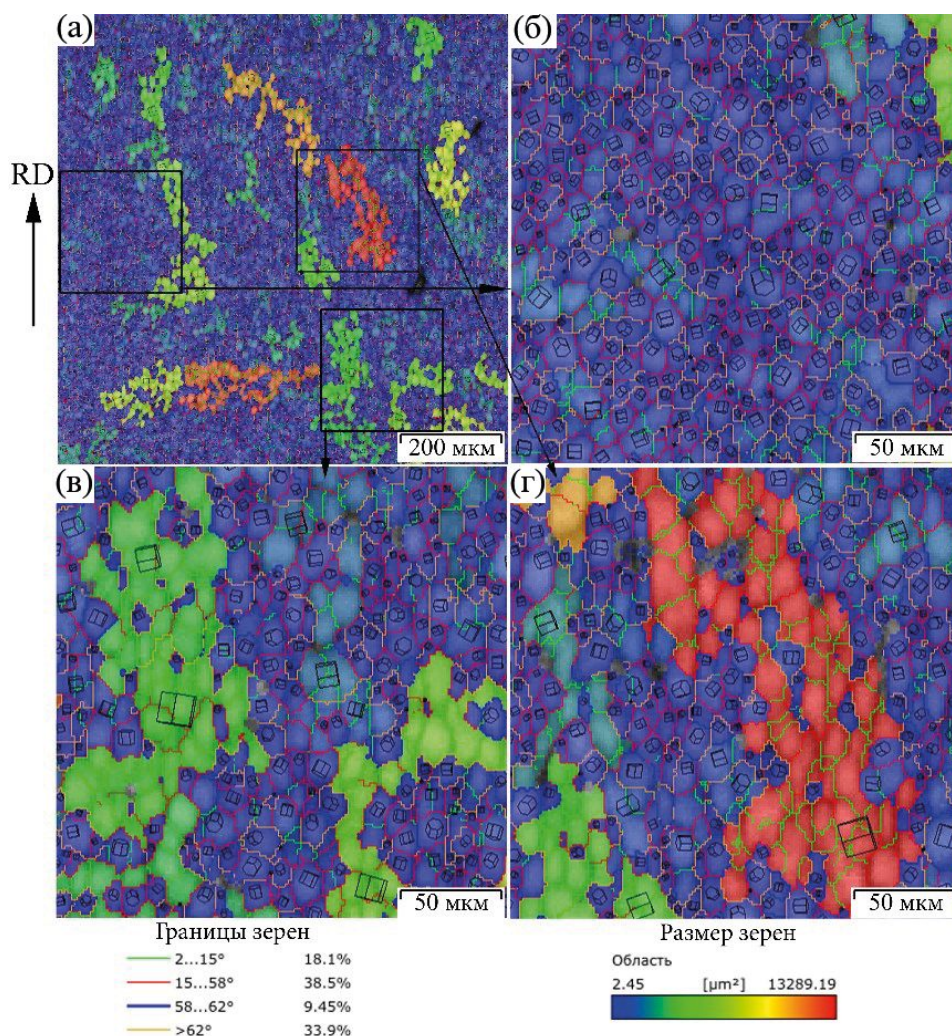
Рис. 4. РЭМ-изображения (а, б) и светлопольное (в) ПЭМ-изображение структуры сплава Ti–6Al–4V в исходной плите. Стрелками отмечены плоские двойниковые границы  $\alpha$ -зерен.



**Рис. 5.** ДОРЭ-карты в углах Эйлера (а, б), цветовая шкала углов Эйлера (на вставке к рисунку а) и цветовая диаграмма Родригеса—Франка разворотов  $\alpha$ -кристаллитов в зависимости от углов Эйлера (в) в плоскости прокатки исходной плиты сплава Ti–6Al–4V (а) и поперечного сечения головки образца после испытаний МЦУ исходной плиты сплава Ti–6Al–4V (б). Цветной рисунок online.



**Рис. 6.** ДОРЭ-карта в цветах ОПФ (а), ее увеличенные фрагменты с обозначением ориентации элементарной ячейки  $\alpha$ -фазы (б, в) и стандартный стереографический треугольник ОПФ (г) ГПУ  $\alpha$ -фазы с цветовой кодировкой по главным кристаллографическим направлениям. Изображения получены с плоскости прокатки исходной плиты сплава Ti–6Al–4V. Цветной рисунок online.



**Рис. 7.** ДОРЭ-карта распределения  $\alpha$ -зерен по размерам (а) и ее увеличенные фрагменты (б–г) с обозначением цветовой кодировки разориентации границ зерен (слева внизу) и размера зерен (справа внизу), а также кристаллографической ориентации в виде проекций элементарной ячейки  $\alpha$ -фазы. Карта получена с плоскости прокатки исходной плиты сплава Ti–6Al–4V.

Сравнительно близко ориентированные  $\alpha$ -зерна в пределах МТО в плоскости прокатки характеризуются близкими направлениями оси  $c$  в основном вдоль и поперек RD.

Были построены прямые полюсные фигуры (ППФ) с соответствующими ДОРЭ-картами (рис. 8) и приведены типичные стандартные треугольники ОПФ в трех проекциях (рис. 9), определяющие в плоскости прокатки кристаллографические ориентации нормалей к плоскостям  $\alpha$ -зерен. Кроме того, если рис. 8а представлен интегральной ДОРЭ-картой, соответствующей ППФ, расположенной ниже (рис. 8г), то на рисунках 8б, в выделены  $\alpha$ -зерна только тех ориентаций, которые отмечены полюсами, соответствующими призматическим (рис. 8б, д) и базисным (рис. 8в, е) плоскостям. Обнаружено,

что в продольной плоскости прокатки преобладают  $\alpha$ -зерна, залегающие призматическими плоскостями в ней и, соответственно, их базисная плоскость ей перпендикулярна, т.е. ось  $c \parallel RD$ . В то же время более редко встречаются  $\alpha$ -зерна с базисной плоскостью, которая незначительно отклоняется от плоскости прокатки. Зерна, ориентированные по пирамидальной плоскости, представлены статистическим распределением по разным направлениям нормалей случайным образом, что можно наблюдать для них при внимательном анализе направления изображений проекций ГПУ-ячейки (см. рис. 6, 7).

На рис. 9 наряду с основными полюсами внутри ОПФ видны полюса от произвольно ориентированных  $\alpha$ -зерен, практически заполняющие

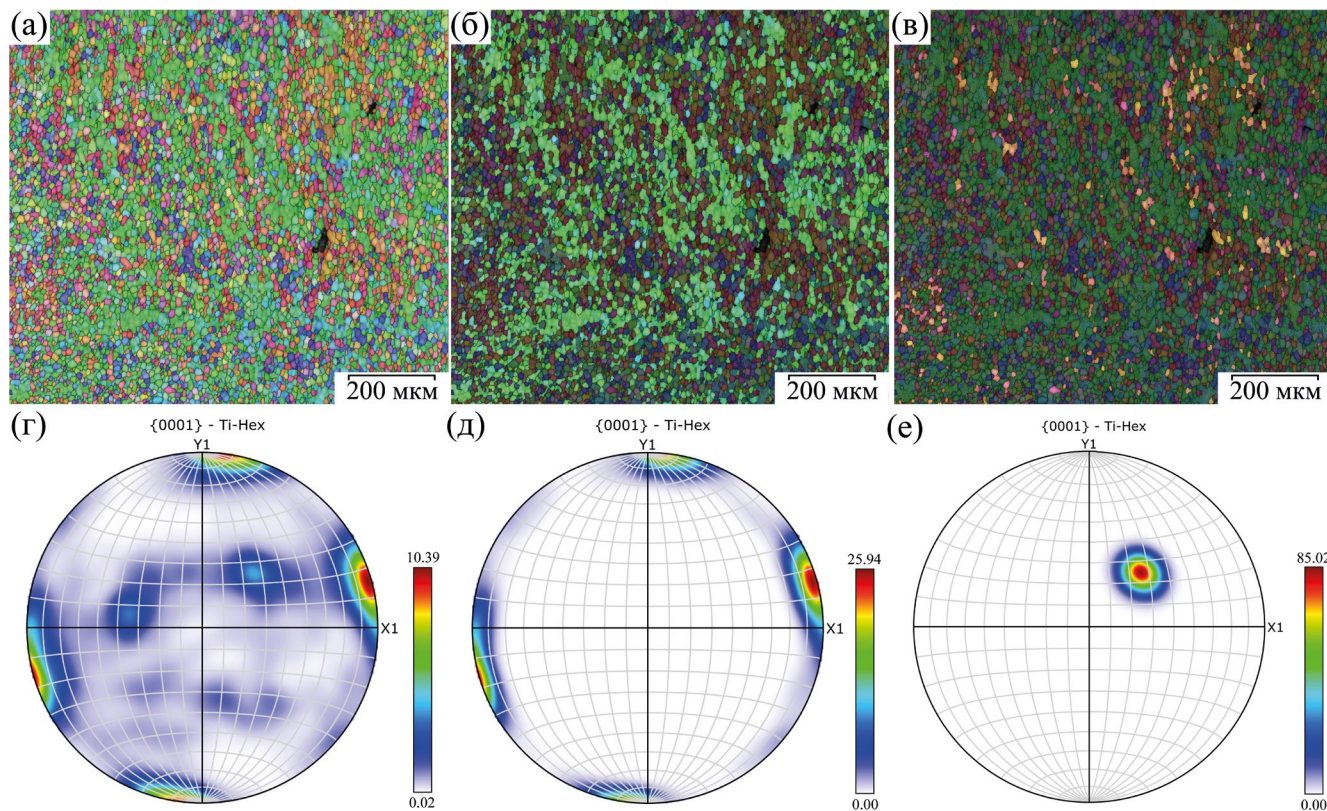


Рис. 8. Интегральная ДОРЭ-карта (а) и соответствующая ей ППФ (г), а также ДОРЭ-карты (б, в), отвечающие выделенным красным цветом полюсам на ППФ (д, е), полученные с плоскости прокатки исходной плиты сплава Ti–6Al–4V.

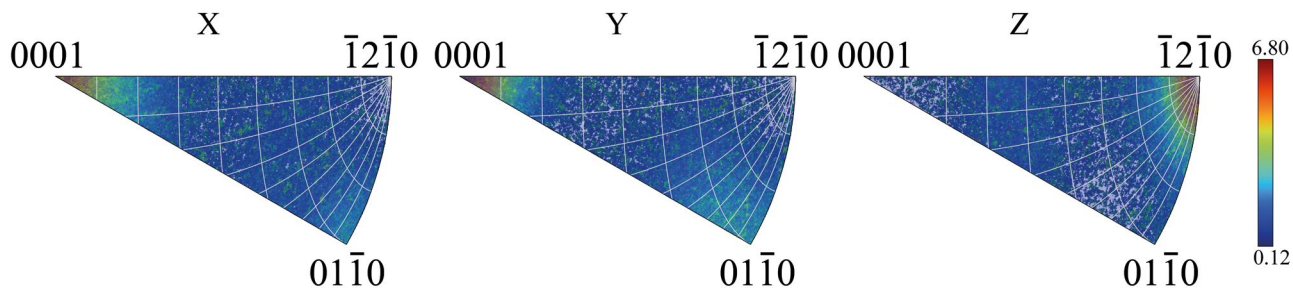


Рис. 9. Типичные треугольники ОПФ в трех проекциях (X||RD, Y||TD, Z||ND) для плоскости прокатки ND исходной плиты сплава Ti–6Al–4V.

поля всех треугольников ОПФ, построенных в трех проекциях X, Y, Z.

Метод ДОРЭ позволяет также провести количественный цифровой анализ кристаллографической ориентации  $\alpha$ -зерен в сплаве, представленный, например, на рис. 10а соответствующей гистограммой частоты их встречаемости по угловой разориентации. Из рис. 10а видно, что гистограмму отличает немонотонное распределение разориентаций  $\alpha$ -зерен в плоскости прокатки плиты сплава Ti–6Al–4V. Как известно, пластинчатые кристаллы  $\alpha$ -фазы связаны с  $\beta$ -матрицей ориентационными соотношениями (о.с.) Бюргерса (табл. 2) [34].

Кроме того, при ТМО в широком интервале температур титан и его сплавы наряду со скольжением дислокаций как в  $\beta$ , так и в  $\alpha$ -фазах, способны испытывать механическое двойникование по различным кристаллографическим системам [35]. Поэтому модельный расчет разориентаций, представленных на рис. 10б, нами был выполнен, используя функцию Гаусса для описания спектров частоты встречаемости  $\alpha$ -зерен по углам разориентации, отвечающим, во-первых, о.с. Бюргерса (табл. 2 [34]) и, во-вторых, двойникам в  $\alpha$ -фазе титана (таблица 3 [35]). Хорошее количественное совпадение полученных экспериментальных данных и расчетного моделирования пиков угловой

**Таблица 2.** Углы разориентации для 12 ориентационных соотношений Бюргерса при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в титановом сплаве [34]

№ о.с.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Углы, град	0	11	60	60	61	61	61	61	63	63	90	90

разориентации доказывает, что в исследуемой плите сплава, подвергнутого значительной по величине горячей прокатке, кристаллиты глобулярной  $\alpha$ -фазы находятся в ориентационном соотношении друг с другом, определяемом, во-первых, о.с. Бюргерса, а, во-вторых, двойниковым соответствием. Разностный анализ спектров встречаемости выявляет остаток, монотонно распределенный по углу разориентации, который определяет наличие произвольно ориентированных зерен  $\alpha$ -фазы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные полученные в работе на промышленном титановом сплаве Ti–6Al–4V экспериментальные результаты по изучению микроструктуры и текстуры можно объяснить следующим образом. Появление преимущественно глобулярных  $\alpha$ -зерен, кристаллографически ориентированных по о.с. Бюргерса:  $\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$ ;  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ , наблюдается в сплавах титана, первоначально подвергнутых значительной пластической холодной деформации (с последующим отжигом) или при повышенных температурах деформации, и в зависимости от конкретного режима можно получить глобулярную морфологию  $\alpha$ -зерен со средними размерами от 0,5 мкм до 80 мкм [8, 15–18]. Наблюдаемое нами на рис. 10а заметное рассеяние кристалло-

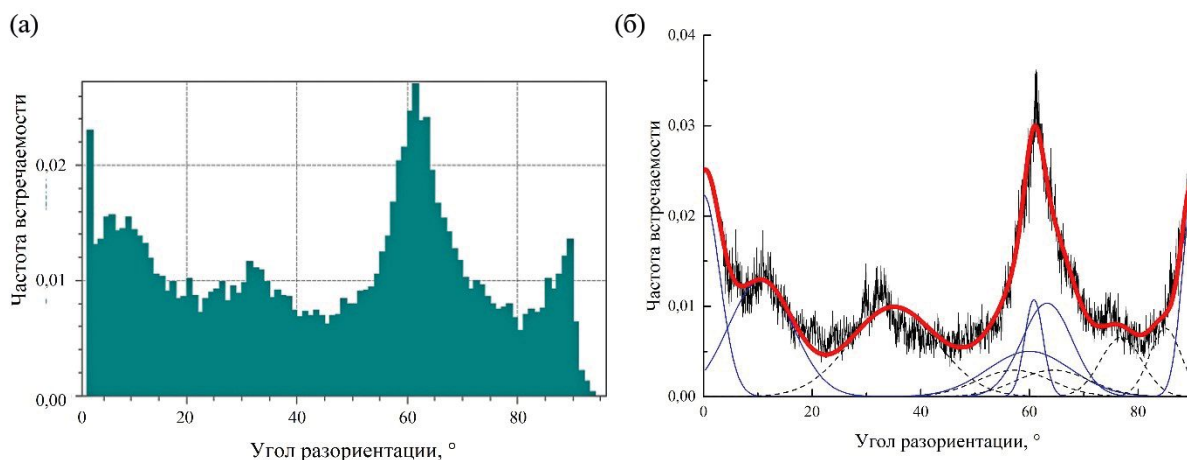
**Таблица 3.** Углы разориентации для 5 систем двойникования в  $\alpha$ -фазе [35]

Плоскость двойникования $K_1$	(11 $\bar{2}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 4)	(10 $\bar{1}$ 2)
Углы, град	35	57	64	77	85

графических ориентаций (вблизи о.с. Бюргерса)  $\alpha$ -зерен может быть обусловлено пластической деформацией прокаткой, прогрессирующей при нарастании ее степени и, следовательно, уровнем дефектности, фрагментации и кристаллографической разориентации зерен в сплаве. При этом реализуется механизм ориентированного гетерогенного зарождения и последующего роста  $\alpha$ -зерен в  $\beta$ -матрице, а затем их конкурентная глобуляризация.

Термодеформационно-индуцированное  $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП при ТМО происходит и практически полностью завершается при высоких температурах. При этом процесс пластической деформации с одной стороны, обеспечивает необходимое формоизменение плиты, а с другой, механическое двойникование зерен  $\alpha$ -фазы при некотором сохранении остаточной  $\beta$ -матрицы (<5 мас.%).

Можно полагать, что появление части  $\alpha$ -зерен с произвольными ориентациями, отличающимися от о.с. Бюргерса и двойниковых ориентаций, возможно вследствие динамической



**Рис. 10.** Экспериментальная (а) и расчетные (б) гистограммы распределения угла разориентации  $\alpha$ -кристаллов в плоскости прокатки плиты сплава Ti–6Al–4V. Жирная сплошная линия соответствует суммарной функции Гаусса, состоящей из функций Гаусса для о.с. Бюргерса (сплошные тонкие линии) и для двойниковых ориентаций (штриховые линии).



рекристаллизации  $\alpha$ -зерен при продолжении ТМО. Если реализация о.с. Бюргерса обусловлена ориентированным ПП, то специфическая роль двойникования связана с действующими деформационно-аккомодационными процессами. Для двойников с учетом имеющих место взаимных комбинаций двойниковых кристаллов углы разориентации составляют  $35^\circ$  и  $85^\circ$  или  $57^\circ$ ,  $64^\circ$  и  $77^\circ$  (соответственно с растяжением или сжатием вдоль оси  $c$ ) [35]. Обнаружено, что особая слоистая глобулярная структура, выделенная кристаллографической текстурой зерен  $\alpha$ -фазы сплава после ТМО, содержит микроскопические зародыши МТО.

### ВЫВОДЫ

При анализе представленных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1) ТМО промышленного сплава ВТ6 (Ti–6Al–4V), выполненная с использованием горячей прокатки, обеспечивает при температурах ниже  $T_{\text{ни}}$  практически полное  $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП с образованием глобулярных высокооднородных по размерам и равноосных зерен  $\alpha$ -фазы, средний размер которых составляет 12 мкм. Количество остаточной  $\beta$ -фазы не превышает 5 мас. %.

2) Обнаружено, что взаимные кристаллографические ориентации и текстура зерен  $\alpha$ -фазы в сплаве определяются в основном о.с. Бюргерса:  $\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$ ;  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$  и механическим двойникованием.

3) Установлено существенное рассеяние кристаллографических ориентаций  $\alpha$ -зерен (до  $10$ – $15^\circ$ ) для каждой группы близких ориентировок, что может быть обусловлено механизмом гетерогенного зарождения и последующего роста  $\alpha$ -кристаллов в  $\beta$ -матрице, подвергаемых пластической деформации прокаткой при высоких температурах вплоть до завершения  $\beta \rightarrow \alpha$ -ПП.

4) Развитие большой горячей пластической деформации обеспечивает также появление двойников в образующейся  $\alpha$ -фазе, сопровождается ее глобуляризацией и возможной динамической рекристаллизацией, что в свою очередь определяет появление части  $\alpha$ -зерен с произвольными ориентациями.

5) Обнаруживаемая микроструктура  $\alpha$ -зерен характеризуется как слоистая по отношению к плоскости прокатки. В пределах анализируемого верхнего слоя по плоскости прокатки  $\alpha$ -зерна ориентационно выделены вдоль (по RD) и поперек (по TD). При этом кристаллографические плоскости базисная  $\{0001\}$ , призматическая  $\{10\bar{1}0\}$  или пирамидальная  $\{10\bar{1}1\}$  ГПУ-решетки  $\alpha$ -фазы преимущественно параллельны плоскости прокатки.

6) Слоистая микроструктура  $\alpha$ -зерен содержит также некоторое количество (порядка  $10/\text{мм}^2$ ) специфических, вытянутых вдоль или поперек направления прокатки столбчатых или планарных кластеров (или зародышей) МТО, выделенных общими о.с. Бюргерса: в пределах кластера почти совпадают кристаллографические плоскости индивидуальных  $\alpha$ -зерен. МТО, тем не менее, не образуют связанных протяженных  $\alpha$ -зерен, несовершенны и индивидуально обособлены межкристаллитными границами или даже разделены зернами других большеугловых разориентаций.

7) Анализ распределения элементного химического состава выявляет повышенную локализацию ванадия в окрестностях границ  $\alpha$ -зерен, на стыках которых возможно также сохранение прослоек остаточной  $\beta$ -фазы. Это сопровождается обеднением ванадием самих зерен и, соответственно, обогащением их по Ti и особенно Al (до 13 ат. %).

Работа выполнена в рамках Госзадания (шифр “Структура”) Г.р. № 122021000033-2 ИФМ УрО РАН с использованием научного оборудования отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН при поддержке РНФ № 21-79-30041 “Закономерности критичности в материалах с дефектами, разработка подходов по мониторингу и прогнозированию ресурса при широкодиапазонном силовом и энергетическом воздействии (приложения в авиационном моторостроении)”. В рамках РНФ были поставлены и сформулированы цели и задачи исследования, изготовлен сплав в однофазном мелкозернистом состоянии  $\alpha$ -фазы методом ТМО, проведено металлургическое изучение и комплексное обследование всех полученных в работе результатов.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Польшкин И.С. Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 96 с.
3. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
4. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпечерные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
5. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС, 2009. 520 с.
6. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives of titanium science and technology // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 844–879.

7. *Bonisch M., Panigrahi A., Stoica M., Calin M., Ahrens E., Zehetbauer M., Skrotzki M., Eckert J.* Giant thermal expansion and  $\alpha$ -precipitation pathways in Ti-alloys // *Nature Comm.* 2017. V. 8. P. 1429.
8. *Mosheh A.O., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Kwame J.S., Aksenov S.A.* Superplasticity of Ti-6Al-4V titanium alloy: macrostructure evolution and constitutive modelling // *Materials.* 2019. V. 12. P. 1756.
9. *Котов А.Д., Михайловская А.В., Мослех А.О., Пурсело Т.П., Просвиряков А.С., Портной В.К.* Сверхпластичность ультрамелкозернистого титанового сплава Ti-4% Al-1% V-3% Mo // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 1. С. 63–72.
10. *Evans W.J., Gostelow C.R.* The effect of hold time on the fatigue properties of a  $\beta$ -processed titanium alloy // *Metall. Trans. A.* 1979. V. 10. P. 1837–1846.
11. *Evans W.J., Bache M.R.* Dwell-sensitive fatigue under biaxial loads in the near-alpha titanium alloy IMI685 // *Int. J. Fatig.* 1994. V. 16. P. 443–452.
12. *Bache M., Cope M., Davies H., Evans W., Harrison G.* Dwell sensitive fatigue in a near alpha titanium alloy at ambient temperature // *Int. J. Fatigue.* 1997. V. 19(93). P. 83–88.
13. *Bache M.R.* A review of dwell sensitive fatigue in titanium alloys: the role of microstructure, texture and operating conditions // *Int. J. Fatig.* 2003. V. 25. P. 1079–1087.
14. *Sinha V., Mills M.J., Williams J.C.* Understanding the contributions of normal-fatigue and static loading to the dwell fatigue in a near-alpha titanium alloy // *Metall. Mater. Trans. A.* 2004. V. 35. № 10. P. 3141–3148.
15. *Tympel P.O., Lindley T.C., Saunders E.A., Dixon M., Dye D.* Influence of complex LCF and dwell load regimes on fatigue of Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 77–88.
16. *Toubal L., Bocher P., Moreau A.* Dwell-fatigue life dispersion of a near alpha titanium alloy // *Int. J. of Fatigue.* 2009. V. 31. P. 601–605.
17. *Pilchack A.L.* Fatigue crack growth rates in alpha titanium: Faceted vs. striation growth // *Scripta Mater.* 2013. V. 68. P. 277–280.
18. *Pilchack A.L.* A simple model to account for the role of microtexture on fatigue and dwell fatigue lifetimes of titanium alloys // *Scripta Mater.* 2014. V. 74. P. 68–71.
19. *Cuddihy M.A., Stapleton A., Williams S., Dunne F.P.E.* On cold dwell facet fatigue in titanium alloy aero-engine components // *Int. J. Fatig.* 2017. V. 97. P. 177–189.
20. *Xu Y., Joseph S., Karamched P., Fox K., Rugg D., Dunne F.P.E., Dye D.* Predicting dwell fatigue life in titanium alloys using modelling and experiment // *Nature communications.* 2020. V. 11. P. 5868.
21. *Hu Z., Zhou X., Liu H., Yi D.* The formation of microtextured region during thermo-mechanical processing in a near- $\beta$  titanium alloy Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe // *J. All. Comp.* 2021. V. 853. P. 156964.
22. *Rezaei M., Zarei-Hanzaki A., Anousheh A.S., Abedi H.R., Pahlevani F., Hossain R., Sahajwalla V., Berto F.* On the damage mechanisms during compressive dwell-fatigue of  $\beta$ -annealed Ti-6242S alloy // *Int. J. Fatig.* 2021. V. 146. P. 106158.
23. *Britton T.B., Biroasca S., Preuss M., Wilkinson A.J.* Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti-6Al-4V alloy // *Scr. Mater.* 2010. V. 62. № 9. P. 639–642.
24. *Littlewood P.D., Wilkinson A.J.* Local deformation patterns in Ti-6Al-4V under tensile, fatigue and dwell fatigue loading // *Int. J. Fatigue.* 2012. V. 43. P. 111–119.
25. *Warwick J.L.W., Jones N.G., Bantounas I., Preuss M., Dye D.* In-situ observation of texture and microstructure evolution during rolling and globularisation on Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2013. V. 61. 1603–1615.
26. *Kulkarni G., Hiwarkar V., Singh R.* Texture evolution of Ti6Al4V during cold deformation // *Int. J. Mater. Mechan. Manufact.* 2019. V. 7. № 6. P. 250–253.
27. *Muth A., John R., Pilchak A., Kalidindi S.R., McDowell D.L.* Analysis of Fatigue Indicator Parameters for Ti-6Al-4V microstructures using extreme value statistics in the transition fatigue regime // *Int. J. of Fatigue.* 2021. V. 153. P. 106441.
28. *Modina I.M., Dyakonov G.S., Stotskiy A.G., Yakovleva T.V., Semenova I.P.* Effect of the texture of the ultrafine-grained Ti-6Al-4V titanium alloy on impact toughness // *Materials.* 2023. V. 16. P. 1318.
29. *Oborin V., Balakhnin A., Naimark O., Gornostyrev Y., Pushin V., Kuranova N., Rasposienko D., Svirid A., Ukusnikov A., Inozemtsev A., Gabov I.* Damage-failure transition in titanium alloy Ti-6Al-4V under dwell fatigue loads // *Fratturaed Integrità Strutturale.* 2024. V. 18. № 67. P. 217–230.
30. *Naimark O., Bayandin Yu., Uvarov S., Bannikova I., Saveleva N.* Critical Dynamics of Damage-Failure Transition in Wide Range of Load Intensity // *Acta Mechanica.* 2021. V. 232. P. 1943–1959.
31. *Naimark O., Oborin V., Bannikov M., Ledon D.* Critical Dynamics of Defects and Mechanisms of Damage-Failure Transitions in Fatigue // *Materials.* 2021. V. 14. № 10. P. 2554.
32. *Пушин В.Г., Распосиенко Д.Ю., Горностырев Ю.Н., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Свирид А.Э., Наймарк О.Б., Балахнин А.Н., Оборин В.А.* Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti-6Al-4V с глобулярной морфологией зерен  $\alpha$ -фазы. Поперечное сечение плиты, перпендикулярное направлению прокатки // *ФММ.* 2024. № 7. (в печати)
33. *Пушин В.Г., Распосиенко Д.Ю., Горностырев Ю.Н., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Свирид А.Э., Наймарк О.Б., Балахнин А.Н., Оборин В.А.* Структурно-фазовые превращения и кристаллографическая текстура в промышленном сплаве Ti-6Al-4V с глобулярной морфологией зерен  $\alpha$ -фазы. Поперечное сечение плиты вдоль направления прокатки // *ФММ.* 2024. № 7. (в печати)
34. *Bohemen S.M.C., Kamp A., Petrov R.N., Kestens L.A.I., Sietsma J.* Nucleation and variant selection of secondary  $\alpha$ -plates in  $\beta$  Ti alloy // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5907–5914.
35. *Laine S.* The role of twinning deformation of  $\alpha$ -phase titanium. Cambridge: University of Cambridge. 2017. 224 p.

**STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS  
AND CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE IN COMMERCIAL Ti–6Al–4V  
ALLOY WITH GLOBULAR MORPHOLOGY OF  $\alpha$ -PHASE GRAINS:  
THE ROLLING PLANE**

**V. G. Pushin<sup>1,2,\*</sup>, D. Yu. Rasposienko<sup>1</sup>, Yu. N. Gornostyrev<sup>1,2</sup>, N. N. Kuranova<sup>1</sup>, V. V. Makarov<sup>1</sup>,  
E. B. Marchenkova<sup>1</sup>, A. E. Svirid<sup>1</sup>, O. B. Naimark<sup>2</sup>, A. N. Balakhnin<sup>2</sup>, and V. A. Oborin<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm', 614013 Russia*

*\*e-mail: pushin@imp.uran.ru*

The commercial Ti–6Al–4V alloy was obtained in an almost single-phase state, formed by finely dispersed globular  $\alpha$ -grains with an average size of 12  $\mu\text{m}$ , using thermomechanical processing, including hot rolling. The microtexture and structure of the alloy were studied using X-ray diffractometry and transmission and scanning electron microscopy, including orientation microscopy. It is found that for  $\alpha$ -grains the Burgers orientation relationships are satisfied, and twin orientations are ensured in the rolling plane. A significant scattering of the crystallographic orientations of  $\alpha$ -grains relative to each other (up to 10°–15°) is established for each group of close Burgers orientations as a result of plastic deformation by rolling at high temperatures. Clusters of microtexture regions in the layered microstructure of grains and the formation mechanisms and mutual crystallographic misorientations of microtexture regions and grains in the alloy have been identified.

*Keywords:* titanium alloy, thermomechanical processing, microstructure, phase composition, texture, microtexture regions

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.15-194.56:621.785.52

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ ПРИ ПониЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2024 г. Р. А. Саврай<sup>а</sup>\*, П. А. Скорынина<sup>а</sup>, Ю. М. Колобылин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт машиноведения им. Э.С. Горкунова УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

\*e-mail: ras@imach.uran.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 06.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Исследованы структура, химический и фазовый состав, микротвердость и шероховатость поверхности жаропрочной хромоникелевой (в мас. %: 24.27 Cr; 18.81 Ni) аустенитной стали, подвергнутой жидкостной цементации при температуре 780°C. Установлено, что микроструктура цементованного слоя преимущественно состоит из обогащенного углеродом аустенита ( $\gamma$ -фазы), карбида хрома  $Cr_7C_3$  и цементита  $Fe_3C$ . Выявлено, что карбиды выделяются как по границам, так и внутри аустенитных зерен, причем по мере удаления от поверхности стали количество и дисперсность внутризеренных карбидов уменьшается. Установлено также, что жидкостная цементация приводит к повышению микротвердости поверхности стали от 200 до 590 HV0.025. Общая глубина упрочнения составила около 200 мкм, при этом упрочненный слой является градиентным. Поверхность цементованной стали характеризуется большей шероховатостью ( $Ra = 2.40$  мкм,  $Rz = 17.60$  мкм) по сравнению с электрополированной поверхностью образцов до цементации ( $Ra = 0.17$  мкм и  $Rz = 1.80$  мкм), что обусловлено влиянием ряда факторов, в частности, окислением поверхности.

**Ключевые слова:** жаропрочная аустенитная сталь, жидкостная цементация, структура, фазовый состав, микротвердость, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0015323024060073, EDN: WQSEBV

#### ВВЕДЕНИЕ

Машиностроительные изделия могут эксплуатироваться в различных условиях, включая воздействие повышенных температур и агрессивных сред. Для работы при достаточно высоких температурах обычно используют различные стали, никелевые сплавы и тугоплавкие металлы. При этом аустенитные стали по жаропрочности превосходят все другие группы сталей и имеют более низкую стоимость, чем никелевые сплавы и тугоплавкие металлы. Кроме того, они отличаются хорошей свариваемостью, высокой пластичностью и удельной технологичностью [1]. В частности, одной из самых распространенных сталей данного класса, особенно в химической и нефтегазовой промышленности, является аустенитная сталь AISI 310S, которая может использоваться при температурах до 800–1000°C даже в коррозионных средах, содержащих концентрированные кислоты и щелочи.

С учетом условий эксплуатации, основные исследования стали AISI 310S направлены на изучение эволюции структуры и свойств при нагреве [2–5], коррозионной стойкости [6–10], водородного охрупчивания [11–15], горячего растрескивания [16, 17], свойств сварных соединений из данной стали [18, 19], износостойкости [20]. Обобщая результаты различных работ, можно отметить, что существенной проблемой при длительной эксплуатации изделий из стали AISI 310S в условиях повышенных температур является высокая вероятность образования  $\sigma$ -фазы и зернограницных карбидов, повышающих риск внезапного хрупкого разрушения и развития межкристаллитной коррозии. Поэтому поиск путей повышения долговечности изделий из стали AISI 310S сохраняет свою актуальность, при этом наиболее перспективным способом является создание защитных диффузионных или плакирующих слоев [21].

По данным многочисленных исследований, поверхностное модифицирование, включая деформационные обработки [22–26], цементацию и азотирование [27–30], а также комбинированные обработки [31–33], способствует значительному упрочнению и повышению эксплуатационных характеристик аустенитных хромоникелевых сталей. В частности, наши исследования показали, что жидкостная цементация при температуре 780°C обеспечивает многократное (от 200 до 890 HV0.025) повышение микротвердости поверхности метастабильной аустенитной стали AISI 321 при общей глубине упрочнения около 500 мкм [34]. Отметим, что снижение температуры цементации позволяет уменьшить карбидообразование и повысить уровень твердорастворного упрочнения. Однако имеется очень мало работ, посвященных поверхностному модифицированию стали AISI 310S [35, 36], при этом в работе [36] было установлено, что облучение электронным пучком способствует повышению усталостной прочности стали AISI 310S более чем в 2 раза. В этой связи значительный научный и практический интерес представляет применение жидкостной цементации для модифицирования поверхности данной стали, а также исследование структуры и свойств цементованной стали AISI 310S.

Следует также отметить, что при проведении поверхностных модифицирующих обработок аустенитных сталей необходимо учитывать возможное влияние таких обработок на коррозионную стойкость. Наши исследования показали, что коррозионная стойкость стали AISI 321 после цементации в аналогичных условиях не ухудшилась [34]. Это связано с тем, что атомы внедрения, в частности углерод, стабилизируют электронное строение железа (как аустенита, так и мартенсита), тем самым повышая его коррозионную стойкость [37, 38]. Кроме того, образующиеся углеродом оксианионы являются эффективными ингибиторами и подавляют анодную коррозию [38].

Цель настоящей работы — исследование структуры, химического и фазового состава, микротвердости и шероховатости поверхности жаропрочной аустенитной стали AISI 310S, подвергнутой жидкостной цементации при температуре 780°C.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала исследования была выбрана жаропрочная аустенитная сталь AISI 310S (аналог 10X23H18) следующего состава (мас. %):

0.04 C; 24.27 Cr; 18.81 Ni; 0.013 Ti; 1.47 Mn; 0.65 Si; 0.23 Mo; 0.25 Co; 0.165 V+Nb; 0.24 Cu; 0.034 P; 0.004 S; остальное Fe. В состоянии поставки сталь представляла собой прокатанный лист толщиной 10 мм. Образцы для цементации изготавливали в виде пластин размерами 52×40 мм методом электроэрозионной резки на станке FANUC Robocut  $\alpha$ -0iE. Термическую обработку (закалку) подготовленных образцов из стали AISI 310S проводили с целью уменьшения структурной неоднородности по следующему режиму: нагрев до температуры 1100°C, выдержка при этой температуре в течение 60 мин, охлаждение в воду. Поверхность образцов подвергали механическому шлифованию и электролитическому полированию.

Жидкостную цементацию образцов закаленной стали AISI 310S проводили с использованием лабораторной печи в тигле диаметром 100 мм и высотой 300 мм в расплаве солей с добавлением карбида кремния состава (в мас. %) 80% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10% NaCl + 10% SiC при температуре 780°C в течение 15 ч. После окончания цементации образцы охлаждали в воде. С целью удаления оксидной пленки поверхность цементованных образцов полировали в хлорно-уксусном электролите состава (в мас. %) 90% CH<sub>3</sub>COOH + 10% H<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> в течение 30 с.

Микроструктуру и фазовый состав стали, а также поверхности образцов до и после цементации изучали с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan VEGA II XMU с системами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) INCA ENERGY 450 и анализа дифракции обратнорассеянных электронов (ДРОЭ) Advanced AZtec HKL. Подготовленные образцы травили в растворе состава 25 об. % HNO<sub>3</sub> + 75 об. % HCl. Для анализа методом дифракции обратнорассеянных электронов, образцы не травили, а дополнительно полировали, сначала с использованием коллоидной суспензии оксида кремния SiO<sub>2</sub> (зерно 0.04 мкм), а затем на установке Linda SemPrep2 в два этапа. При этом на первом этапе полировку осуществляли при ускоряющем напряжении 10 кВ с углом наклона образца к ионному пучку равным 7° в течение 30 мин; на втором этапе полировку осуществляли при ускоряющем напряжении 4 кВ с углом наклона образца к ионному пучку равным 5° в течение 5 мин.

Рентгеноструктурное исследование выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в CuK $\alpha$ -излучении. Определяли фазовый состав, угловое положение линий 2 $\theta$  и интегральную ширину линий В. Количественный рентгенофазовый анализ проводили по методу DDM (Direct Derivation Method) [39].

Микротвердость по методу восстановленного отпечатка определяли на приборе Shimadzu HNV-G21DT при нагрузке 0.245 Н, скорости нагружения 40 мкм/с и выдержке под нагрузкой 15 с. Измерение микротвердости по глубине цементованного слоя проводили на поперечном шлифе. Параметры шероховатости поверхности образцов определяли с помощью оптического профилометра Wyko NT-1100.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные о микроструктуре стали AISI 310S после термической обработки. Структура состоит из аустенитных зерен ( $\gamma$ -фазы),  $\delta$ -феррита, а также включений карбидов ванадия ( $V,Nb$ )C, хрома  $Cr_7C_3$  и цементита  $Fe_3C$ . Количественное содержание фаз при-

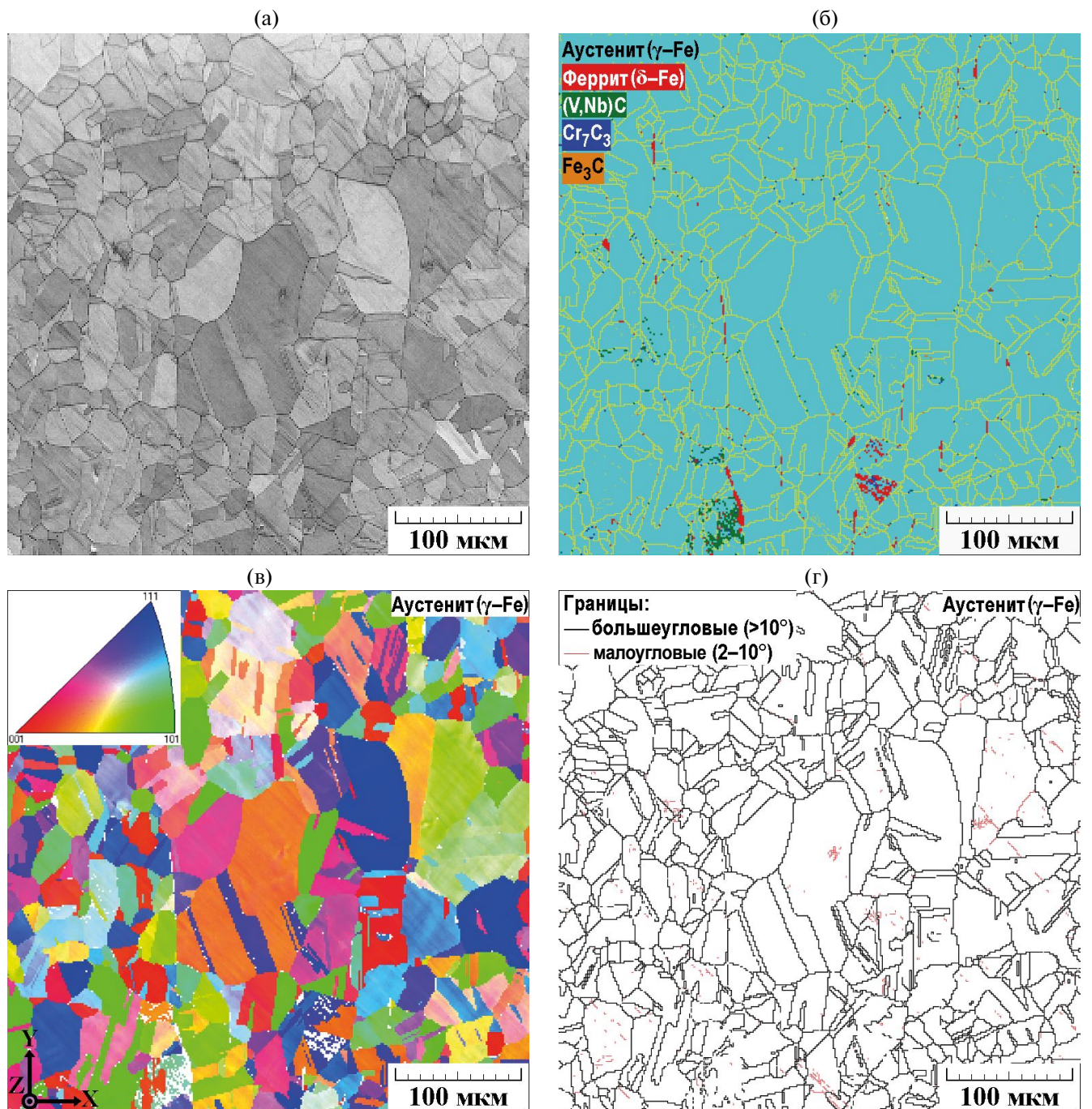


Рис. 1. Микроструктура (ДОЭ) стали AISI 310S в закаленном состоянии: а – контраст полос; б – карта фаз с наложенными границами в аустените; в – карта ориентировок (в направлении Z) аустенита; г – карта разориентировок границ в аустените.

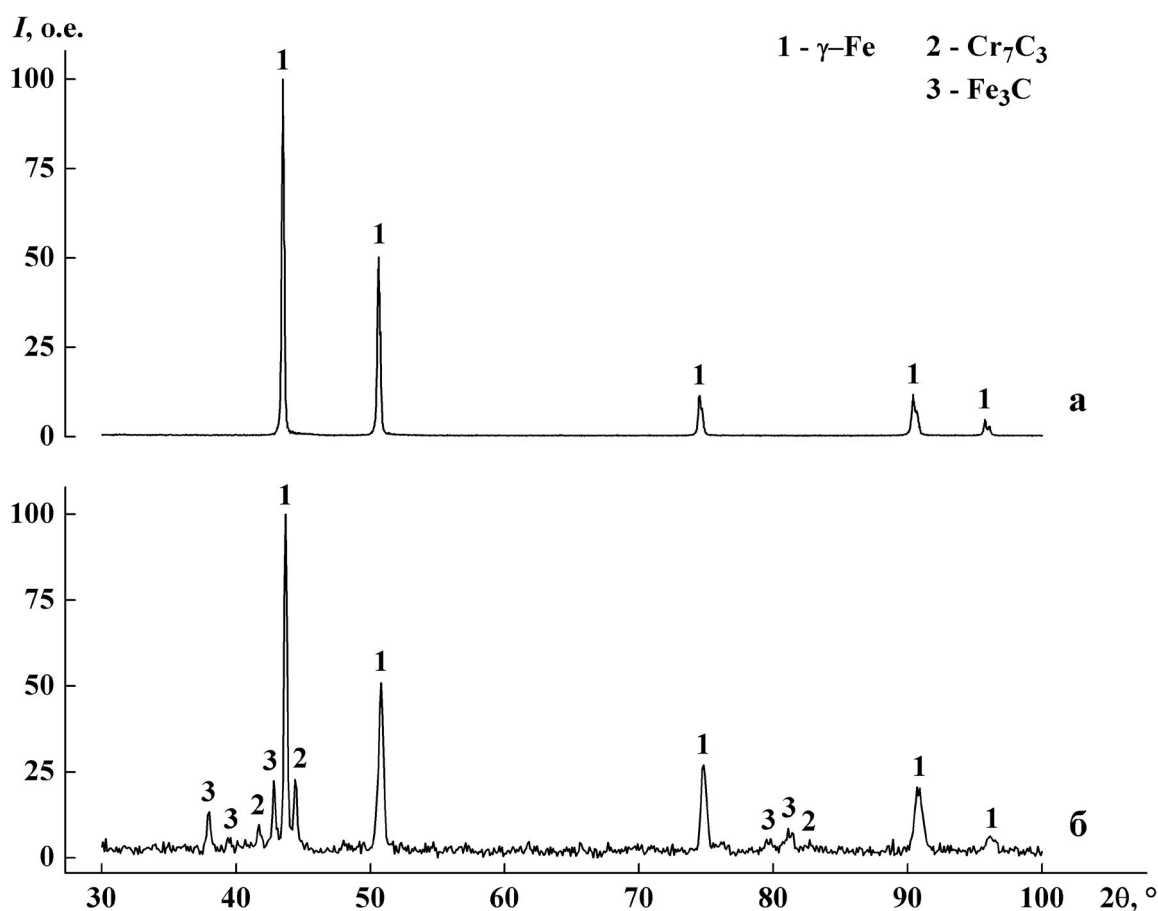
ведено в табл. 1. Как видно из рис. 1б,  $\delta$ -феррит и карбиды расположены преимущественно на границах аустенитных зерен или вблизи них, при этом  $\delta$ -феррит и карбид ванадия (V,Nb)C могут образовывать скопления. После закалки отсутствует преимущественная ориентировка зерен аустенита (см. рис. 1в), и в аустените преобладают большеугольные границы (см. рис. 1г). Отметим, что  $\delta$ -феррит и карбиды не обнаруживаются с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 2а) ввиду их небольшого количества (см. табл. 1). Микротвердость стали AISI 310S в закаленном состоянии составляет  $200 \pm 8$  HV0.025.

Структура поверхностного слоя цементованной стали AISI 310S представлена на рис. 3. Из рис. 3а видно, что на глубине до 100–110 мкм находится сплошной слой с неравномерной травимостью, а на глубине от 100–110 до 190–200 мкм неравномерной травимостью характеризуются преимущественно границы аустенитных зерен, двойников и прилегающие к ним участки структуры. Более подробное исследование микроструктуры слоя с неравномерной травимостью показало наличие частиц, выделившихся по границам аустенитных зерен и двойников (см. рис. 3б). В пределах зерен аустенита также наблюдается образование большого количества частиц различной дисперсности (размером от 0.1–0.2 до 2–3 мкм), при этом по мере удаления от поверхности стали частицы становятся крупнее, и появляются участки, практически свободные от выделений (см. рис. 3б, 3в). В нижележащих слоях (на глубине более 100–110 мкм) можно видеть только выделение дисперсных частиц по границам аустенитных зерен и двойников, а структурные изменения в пределах зерен аустенита не наблюдаются (см. рис. 3а).

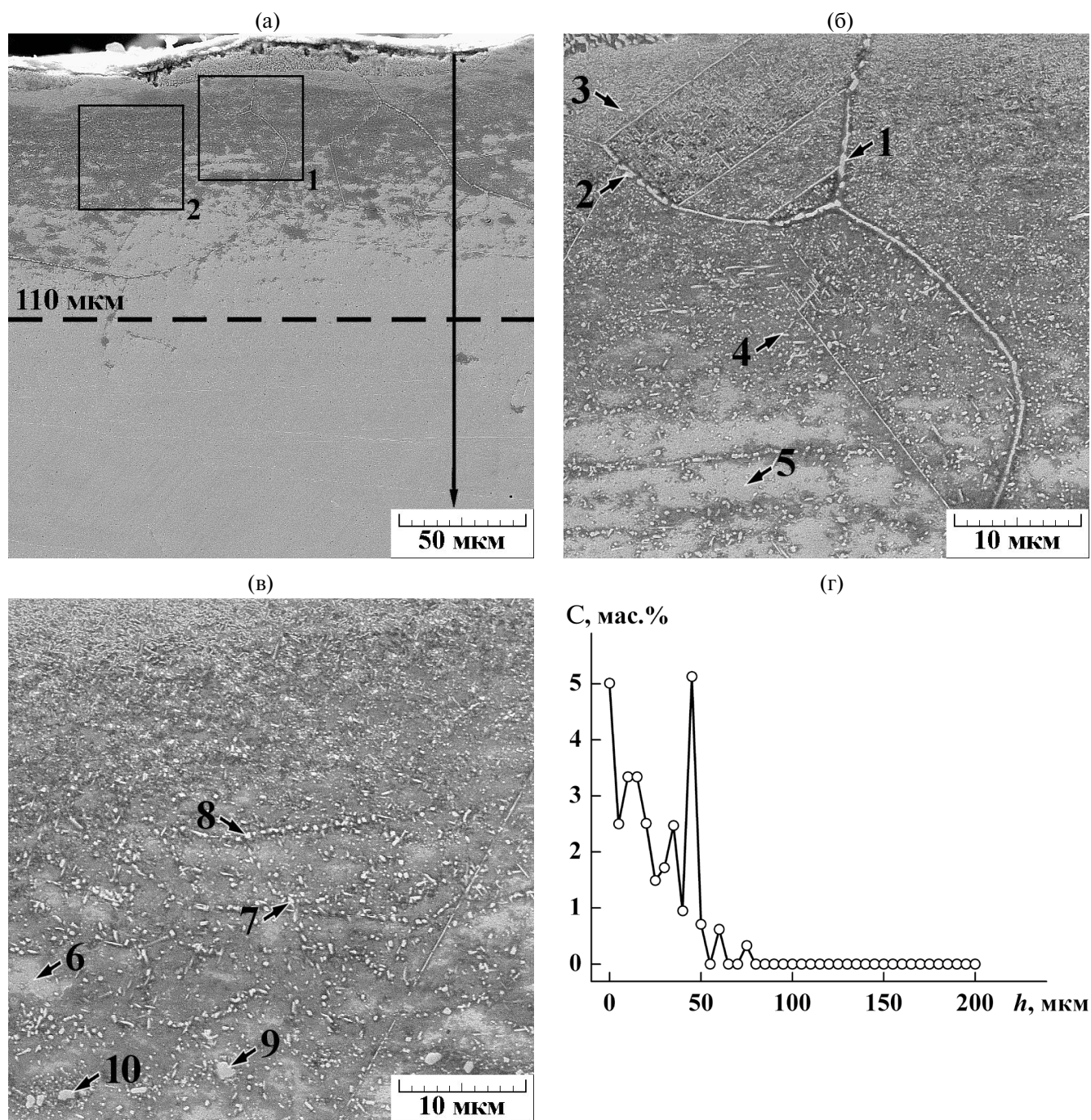
**Таблица 1.** Количественное содержание А фаз (ДОРЭ) в стали AISI 310S после термической обработки

Фаза	$\gamma$ -Fe	$\delta$ -Fe	(V,Nb)C	$Cr_7C_3$	$Fe_3C$
А, %	98.74	0.57	0.47	0.16	0.06

Рентгеноструктурный анализ стали AISI 310S после жидкостной цементации при температуре 780°C и удаления оксидной пленки показал, что в поверхностном слое стали наряду с  $\gamma$ -фа-



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы поверхности стали AISI 310S перед цементацией (а) и после цементации (б).



**Рис. 3.** Микроструктура (СЭМ) поверхностного слоя стали AISI 310S после цементации: а – общий вид; б – участок, обозначенный рамкой 1 на рис. а; в – участок, обозначенный рамкой 2 на рис. а; г – распределение углерода по глубине поверхностного слоя (энергодисперсионный микроанализ проводили вдоль линии сканирования, которая обозначена вертикальной стрелкой на рис. а). Стрелками 1–10 обозначены участки, на которых проводили точечный энергодисперсионный микроанализ.

зой, присутствует карбид хрома  $Cr_7C_3$  и цементит  $Fe_3C$  (см. рис. 2б). Количественный рентгенофазовый анализ показал содержание карбида хрома  $Cr_7C_3$  в количестве 27.8 мас. % и цементита  $Fe_3C$  в количестве 11.5 мас. %. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа це-

ментованной стали (табл. 2), частицы на границах аустенитных зерен (указаны стрелками 1, 2 на рис. 3б) содержат повышенное количество углерода и хрома, что, с учетом данных рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2б), позволяет идентифицировать данные частицы как карбиды



**Таблица 2.** Результаты ЭДС-анализа цементованной стали AISI 310S для участков, указанных на рис. 3б, 3в

Участок	Содержание, мас. %					
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Fe
1	4.06	32.74	14.62	1.53	0.83	46.22
2	4.17	33.86	14.00	1.51	0.75	45.71
3	3.31	27.90	16.76	1.55	0.68	49.80
4	2.03	26.26	18.15	1.34	0.63	51.59
5	2.28	27.30	17.84	1.73	0.65	50.20
6	—	26.27	18.79	1.47	0.68	52.79
7	6.28	28.84	16.02	1.43	1.02	46.41
8	6.75	29.63	15.54	1.40	0.93	45.75
9	3.94	40.58	12.75	1.34	0.58	40.81
10	3.39	39.51	13.51	1.23	0.68	41.68

хрома  $Cr_7C_3$ . Между скоплениями дисперсных частиц (размером 0.1–0.5 мкм), расположенными в теле зерна на различной глубине (указаны стрелками 3, 4 на рис. 3б), микрорентгеноспектральный анализ не выявляет существенных различий химического состава, однако содержание углерода выше вблизи поверхности образца (см. табл. 2). Светлые участки, практически свободные от выделений (указаны стрелками 5, 6 на рис. 3б, 3в) характеризуются значительным разбросом содержания углерода вплоть до его отсутствия в некоторых участках (см. табл. 2).

Более крупные (размером около 1 мкм) частицы, расположенные в теле зерна (указаны стрелками 7, 8 на рис. 3в), содержат повышенное количество углерода, что, с учетом данных рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2б), позволяет идентифицировать данные частицы как цементит  $Fe_3C$ . Отметим также существенно более высокое содержание кремния при анализе данных участков. Это связано с кинетикой роста цементитных частиц, поскольку кремний практически не растворим в цементите, и в процессе роста вытесняется на межфазную границу “карбид–матрица”. В результате на межфазной границе образуется обогащенный кремнием слой [40], а при ЭДС-анализе (в участок анализа диаметром 2–3 мкм попадают не только карбидные частицы, но и соседние участки матрицы) фиксируется локальное повышение содержания кремния (см. табл. 2). Можно предположить, что вытеснение кремния на межфазную границу “карбид–матрица” имеет место и при росте частиц карбида хрома  $Cr_7C_3$ , поскольку при анализе участков, содержащих данные карбиды (указаны стрелками 1, 2 на рис. 3б), также фиксируется повышенное содержание кремния. Частицы округлой формы, отличающиеся от других выделений существенно большими (до 3 мкм) размерами (указаны стрелками 9, 10 на рис. 3в),

содержат наибольшее количество хрома и наименьшее количество никеля (см. табл. 2), что позволяет идентифицировать данные частицы как  $\delta$ -феррит [41]. Характер распределения углерода по глубине поверхностного слоя (см. рис. 3г) свидетельствует о том, что с увеличением глубины количество углерода постепенно снижается, при этом пик на глубине 45 мкм соответствует границе аустенитного зерна, содержащей карбиды хрома (см. рис. 3а).

С целью уточнения фазового состава цементованной стали AISI 310S, был проведен анализ методом дифракции обратно-рассеянных электронов (рис. 4). Из этих данных видно, что скопления дисперсных частиц, расположенные в теле зерна на различной глубине (см. рис. 3б, 3в), действительно представляют собой карбид хрома  $Cr_7C_3$  и цементит  $Fe_3C$ . Отметим, что скопления дисперсных частиц могут состоять как из карбидов разного типа, так и из карбидов преимущественно одного типа (см. рис. 4). Анализ методом дифракции обраторассеянных электронов также показал, что крупные частицы округлой формы (указаны стрелками 9, 10 на рис. 3в) действительно представляют собой  $\delta$ -феррит (см. рис. 4б). Очевидно, что морфология  $\delta$ -феррита в закаленной и цементованной стали AISI 310S имеет некоторые отличия. Это обусловлено развитием процессов сфероидизации  $\delta$ -феррита при нагреве [41–43].

На рис. 5 представлены результаты измерения микротвердости в поверхностном слое стали AISI 310S. Из рис. 5 следует, что микротвердость стали после цементации возрастает от  $200 \pm 8$  до  $590 \pm 30$  HV0.025, что, например, сопоставимо с твердостью деформационно нестабильной стали AISI 321 после интенсивной поверхностной пластической деформации по некоторым режимам с образованием мартенсита деформации [24]. Повышенная микротвердость цементован-

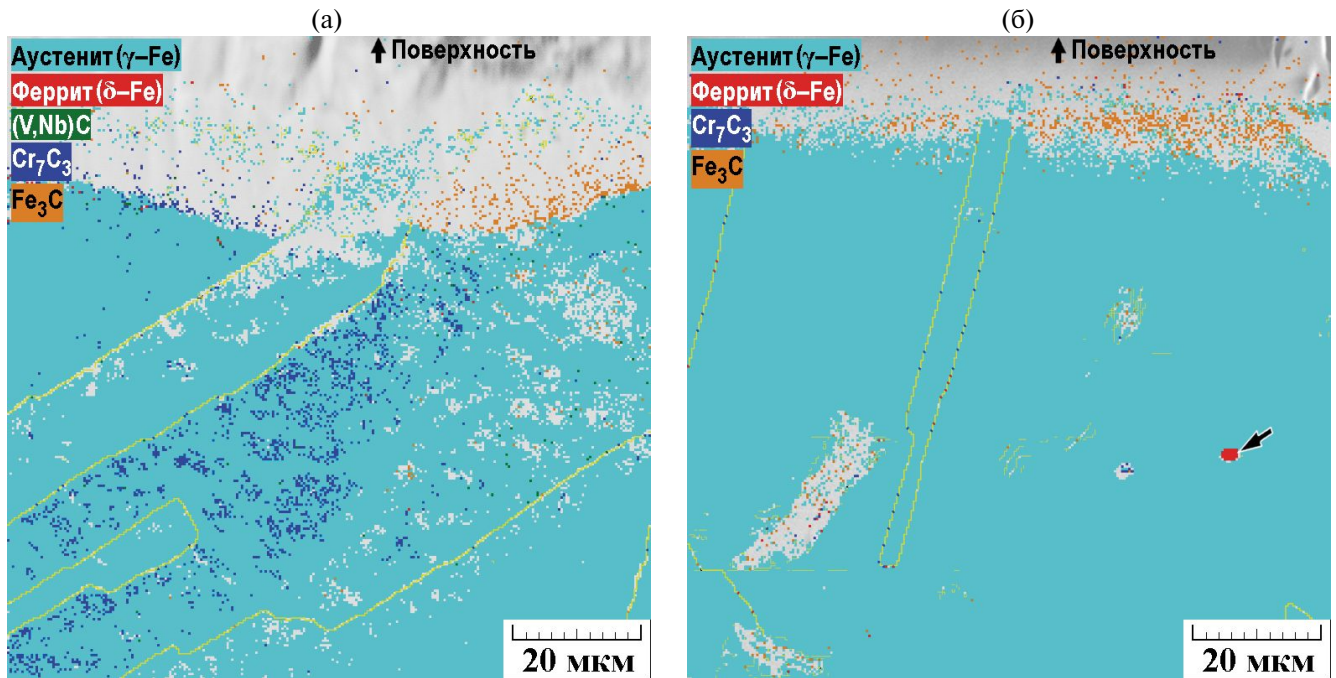


Рис. 4. Микроструктура (ДОЭ) поверхностного слоя стали AISI 310S после цементации: а, б – карты фаз с наложенными границами в аустените. Стрелкой на рис. 4б обозначена крупная частица δ-феррита.

ной стали AISI 310S обусловлена следующими факторами: а) твердорастворным упрочнением вследствие насыщения аустенита углеродом, и б) дисперсионным упрочнением в результате выделения карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  внутри аустенитных зерен (см. рис. 3б, 3в, 4). Учитывая интенсивное карбидообразование и высокую дисперсность карбидной фазы в приповерхностном слое (см. рис. 3, 4), можно предположить, что существенный вклад в рост микротвердости поверхности стали вносит дисперсионное упрочнение в результате выделения когерентных частиц. Однако этот вопрос требует дальнейшего исследования. Поверхностный слой цементованной стали характеризуется сильным отрицательным градиентом твердости в слое глубиной до 110 мкм, при этом общая глубина упрочнения составила около 200 мкм (см. рис. 5). Уменьшение микротвердости стали с удалением от поверхности обусловлено постепенным уменьшением количества и дисперсности карбидной фазы, а также содержания углерода в аустените (см. рис. 3б–г). Таким образом, жидкостная цементация стали AISI 310S при температуре  $780^\circ\text{C}$  обеспечивает формирование градиентного упрочненного слоя глубиной около 200 мкм.

Исследование поверхности стали AISI 310S (рис. 6) показало, что после электролитического полирования образцов (до цементации) была

Микротвердость, HV0.025

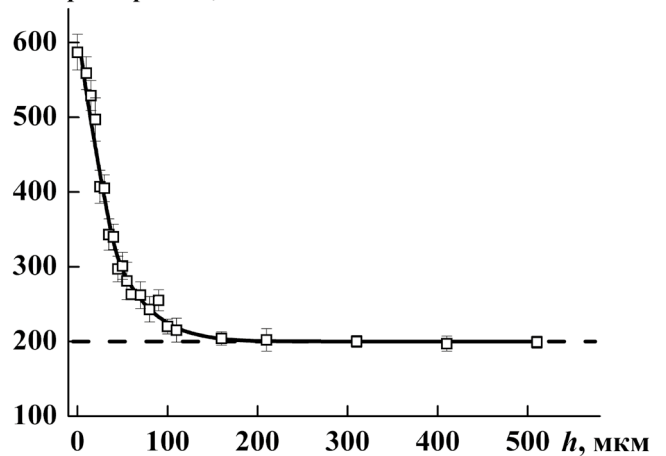
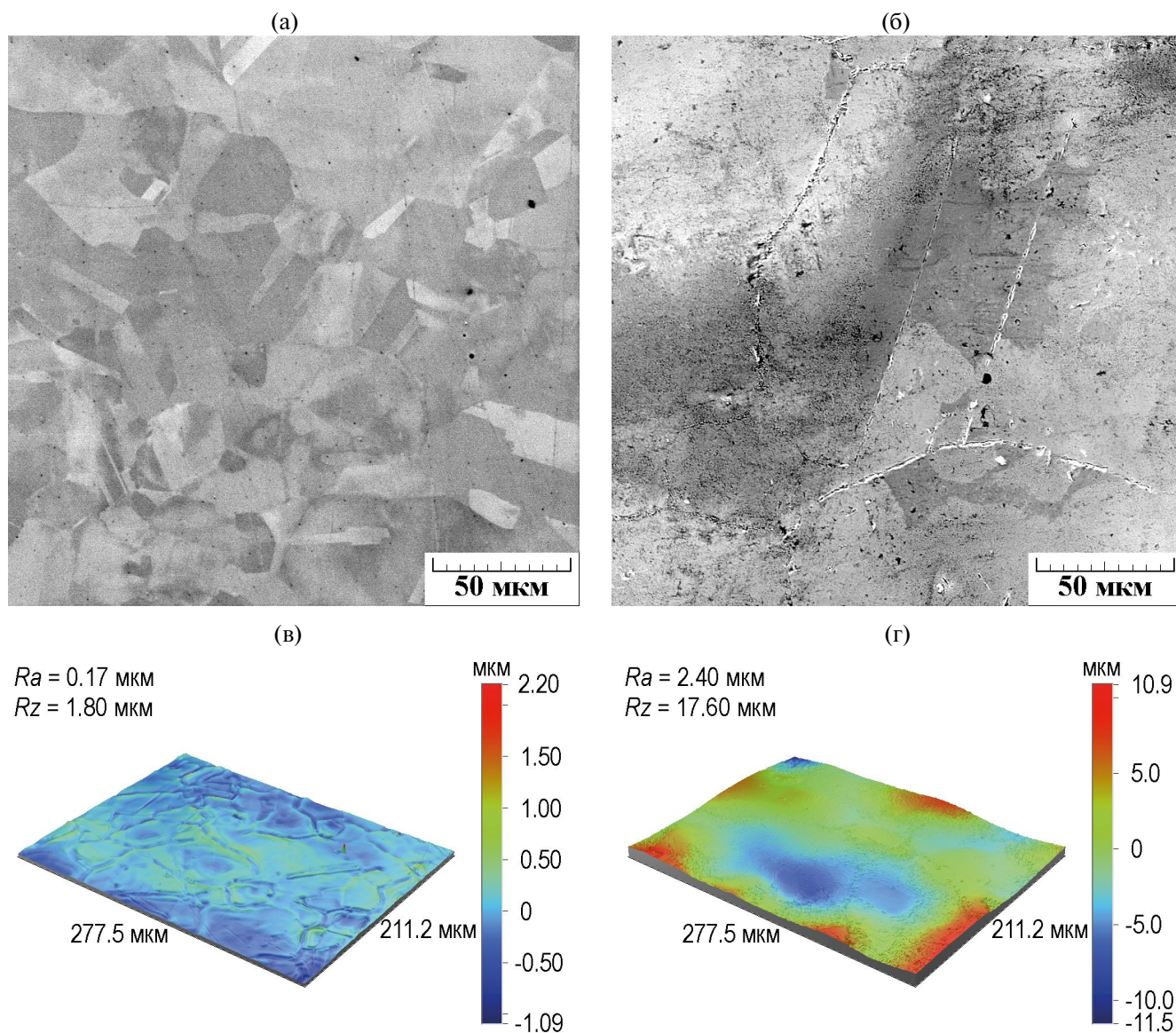


Рис. 5. Распределение микротвердости HV0.025 в поверхностном слое цементованной стали AISI 310S. Штриховой линией обозначена микротвердость стали перед цементацией.

сформирована гладкая поверхность с характерными ямками травления и параметрами шероховатости  $R_a = 0.17 \pm 0.05$  мкм и  $R_z = 1.80 \pm 0.40$  мкм (см. рис. 6а, 6в). Поверхность цементованной стали AISI 310S характеризуется большей шероховатостью (см. рис. 6б, 6г) по сравнению с электрополированной поверхностью. В частности, после цементации параметр  $R_a$  увеличился до  $2.40 \pm 0.20$  мкм, а параметр  $R_z$  до  $17.60 \pm 3.40$  мкм. Отметим, что на шероховатость поверхности цементованных сталей могут влиять несколько



**Рис. 6.** Вид поверхности (а, б – СЭМ; в, г – оптическая профилометрия) стали AISI 310S перед цементацией (а, в) и после цементации (б, г).

факторов, а именно, пластическая деформация, а также формирование и последующее удаление оксидного слоя. С практической точки зрения, окисление поверхности может быть снижено путем изменения состава карбюризатора.

Известно, что сжимающие напряжения в цементованных сталях могут составлять значительную величину, по разным оценкам, от 1.6 до 5.8 ГПа [44]. Релаксация напряжений происходит путем пластической деформации аустенита, а в структуре стали могут наблюдаться признаки деформации, например, полосы скольжения [45], которые наблюдали в стали AISI 321 [34, 46]. Однако в стали AISI 310S после цементации в аналогичных условиях полосы скольжения не наблюдаются (см. рис. 6б). Это может быть об-

условлено тем, что при цементации стали AISI 310S имеет место более интенсивное карбидообразование, чем при цементации стали AISI 321, содержащей меньшее количество хрома и никеля. Действительно, количественный рентгенофазовый анализ цементованной стали AISI 321 с использованием данных работы [34] показал содержание карбида хрома  $Cr_{23}C_6$  в количестве 8.1 мас. % и цементита  $Fe_3C$  в количестве 1.2 мас. %, то есть общее содержание карбидной фазы в четыре раза меньше. По результатам некоторых исследований, увеличение содержания никеля существенно облегчает и ускоряет выделение карбидов в хромоникелевых сплавах с аустенитной структурой. Так, увеличение содержания никеля в хромоникелевом сплаве от 9 до 22 мас. %

привело к росту интенсивности карбидообразования при отжиге в 17 раз, а основными структурными механизмами этого влияния являются ускорение диффузии железа и хрома, а также рост плотности дислокаций [47]. Отметим, что атомы замещения, как и любые примеси, искажают кристаллическую решетку, а возникающие при этом напряжения препятствуют движению и аннигиляции дислокаций, а также способствуют образованию новых дислокаций. Ускорение диффузии, по-видимому, обусловлено снижением плотности упаковки атомов в кристаллической решетке с увеличением содержания никеля, поскольку атомы никеля имеют меньший радиус, чем атомы железа и хрома. Большое количество карбидов приводит к снижению содержания углерода в аустените и, соответственно, более низкому уровню остаточных напряжений. По-видимому, облегченное карбидообразование также является причиной того, что глубина упрочненного слоя в стали AISI 310S (около 200 мкм) оказалась меньше, чем в стали AISI 321 (около 500 мкм) после цементации по аналогичному режиму [34], а также причиной укрупнения карбидов по мере удаления от поверхности (см. рис. 3б, 3в). Известно, что скорость диффузии углерода в металлах на несколько порядков выше, чем в карбидах. Поэтому увеличение толщины карбидного слоя приводит к уменьшению скорости диффузии углерода вглубь металла и ее локализации, что сопровождается зарождением и ростом карбидных частиц преимущественно в местах локализации диффузии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние жидкостной цементации при температуре 780°C на структуру, химический и фазовый состав, микротвердость и шероховатость поверхности деформационно стабильной аустенитной стали AISI 310S. Установлено, что микроструктура цементованного слоя преимущественно состоит из обогащенного углеродом аустенита ( $\gamma$ -фазы), карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Выявлено, что карбиды выделяются как по границам, так и внутри аустенитных зерен, причем по мере удаления от поверхности стали количество и дисперсность внутризеренных карбидов уменьшается. Присутствовавший в микроструктуре закаленной стали  $\delta$ -феррит претерпел сфероидизацию при нагреве в процессе цементации.

Установлено также, что жидкостная цементация приводит к повышению микротвердости поверхности стали AISI 310S от 200 до 590 HV0.025. Это обусловлено твердорастворным упрочнением

вследствие насыщения аустенита углеродом и дисперсионным упрочнением в результате выделения карбидов. Общая глубина упрочнения составила около 200 мкм, при этом упрочненный слой является градиентным. Поверхность цементованной стали AISI 310S характеризуется большей шероховатостью ( $R_a = 2.40$  мкм,  $R_z = 17.60$  мкм) по сравнению с электрополированной поверхностью образцов до цементации ( $R_a = 0.17$  мкм и  $R_z = 1.80$  мкм), что обусловлено влиянием ряда факторов, в частности, окислением поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМАШ УрО РАН. Экспериментальные исследования проведены в ЦКП “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
2. *Tavares S.S.M., Moura V., da Costa V.C., Ferreira M.L.R., Pardal J.M.* Microstructural changes and corrosion resistance of AISI 310S steel exposed to 600–800°C // *Mater. Charact.* 2009. V. 60. P. 573–578.
3. *Pardal J.M., Carvalho S.S., Barbosa C., Montenegro T.R., Tavares S.S.M.* Failure analysis of AISI 310S plate in an inert gas generator used in off-shore oil platform // *Eng. Fail. Anal.* 2011. V. 18. P. 1435–1444.
4. *Gojic M., Nagode A., Kosec B., Kozuh S., Šavli Š., Holjevac-Grguric T., Kosec L.* Failure of steel pipes for hot air supply // *Eng. Fail. Anal.* 2011. V. 18. P. 2330–2335.
5. *Kosec L., Šavli Š., Kozuh S., Holjevac-Grguric T., Nagode A., Kosec G., Drazic G., Gojic M.* Transformation of austenite during isothermal annealing at 600–900°C for heat-resistant stainless steel // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 567. P. 59–64.
6. *Lim T.-H., Hwang E.R., Ha H.Y., Nam S.W., Oh I.-H., Hong S.-A.* Effects of temperature and partial pressure of  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  on corrosion behaviour of stainless-steel in molten Li/Na carbonate salt // *J. Power Sources.* 2000. V. 89. P. 1–6.
7. *Ni C.S., Lu L.Y., Zeng C.L., Niu Y.* Electrochemical impedance studies of the initial-stage corrosion of 310S stainless steel beneath thin film of molten  $(0.62\text{Li}, 0.38\text{K})_2\text{CO}_3$  at 650°C // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 1018–1024.
8. *Qiana J., Chena Ch., Yua H., Liu F., Yang H., Zhang Zh.* The influence and the mechanism of the precipitate/austenite interfacial C-enrichment on the intergranular corrosion sensitivity in 310S stainless steel // *Corros. Sci.* 2016. V. 111. P. 352–361.
9. *Wang W., Guan B., Li X., Lu J., Ding J.* Corrosion behavior and mechanism of austenitic stainless steels in

- a new quaternary molten salt for concentrating solar power // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2019. V. 194. P. 36–46.
10. *Yu Zh., Liu Zh., Ye F., Ramadini C., Xia L.* The degradation mechanism of 304, 310S, 316L and 321 stainless steels in E-scrap smelting slag // *Corros. Sci.* 2022. V. 197. Art. 110098.
  11. *Ulmer D.G., Altstetter C.J.* Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations // *Acta Metall. Mater.* 1991. V. 39. No. 6. P. 1237–1248.
  12. *Lai C.L., Tsay L.W., Chen C.* Effect of microstructure on hydrogen embrittlement of various stainless steels // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V. 584. P. 14–20.
  13. *Chen T.C., Chen S.T., Tsay L.W.* The role of induced  $\alpha'$ -martensite on the hydrogen-assisted fatigue crack growth of austenitic stainless steels // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 10293–10302.
  14. *Neuharth J.J., Cavalli M.N.* Investigation of high-temperature hydrogen embrittlement of sensitized austenitic stainless steels // *Eng. Fail. Anal.* 2015. V. 49. P. 49–56.
  15. *Mohapatra J.N., Kulkarni R., Kumar D.S., Balachandran G.* Failure analysis of areal gas distribution skirt plate // *Eng. Fail. Anal.* 2022. V. 131. Art. 105885.
  16. *Safari A.R., Forouzan M.R., Shamanian M.* Hot cracking in stainless steel 310s, numerical study and experimental verification // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 63. P. 182–190.
  17. *Almomani A., Mourad A.-H.I., Barsoum I.* Effect of sulfur, phosphorus, silicon, and delta ferrite on weld solidification cracking of AISI 310S austenitic stainless steel // *Eng. Fail. Anal.* 2022. V. 139. Art. 106488.
  18. *Kimura M., Ichihara A., Kusaka M., Kaizu K.* Joint properties and their improvement of AISI 310S austenitic stainless steel thin walled circular pipe friction welded joint // *Mater. Des.* 2012. V. 38. P. 38–46.
  19. *Mortezaie A., Shamanian M.* An assessment of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dissimilar welds between Inconel 718 and 310S austenitic stainless steel // *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 2014. V. 116. P. 37–46.
  20. *Zhang C., Neu R.W.* Temperature-frequency wear mechanism maps for a heat-resistant austenitic stainless steel // *Wear*. 2023. V. 522. Art. 204844.
  21. *Добротворский А.М., Гюлиханданов Е.Л., Масликова Е.И.* Дegradaция структуры и свойств труб из теплостойких сталей после длительной эксплуатации на нефтеперерабатывающих предприятиях // *Научно-технические ведомости СПбГТУ*. 2016. № 1 (238). С. 136–144.
  22. *Кузнецов В.П., Макаров А.В., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А., Роговая С.А., Киряков А.Е.* Упрочнение и повышение качества поверхности деталей из аустенитной нержавеющей стали алмазным выглаживанием на токарно-фрезерном центре // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2011. № 11. С. 16–26.
  23. *Макаров А.В., Скорынина П.А., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А.* Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2015. № 4 (69). С. 80–92.
  24. *Savrai R.A., Makarov A.V., Malygina I.Yu., Rogovaya S.A., Osintseva A.L.* Improving the strength of the AISI 321 austenitic stainless steel by frictional treatment [Electronic resource] // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2017. Is. 5. P. 43–62. URL: [http://dream-journal.org/issues/2017-5/2017-5\\_149.html](http://dream-journal.org/issues/2017-5/2017-5_149.html)
  25. *Наркевич Н.А., Шуленов И.А., Миронов И.П.* Структура, механические и триботехнические свойства аустенитной азотистой стали после фрикционной обработки // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 4. С. 421–428.
  26. *Макаров А.В., Скорынина П.А., Юровских А.С., Осинцева А.Л.* Влияние технологических условий наноструктурирующей фрикционной обработки на структурно-фазовое состояние и упрочнение метастабильной аустенитной стали // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 12. С. 1300–1311.
  27. *Cao Y., Ernst F., Michal G.M.* Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 4171–4181.
  28. *Silva I.C., Rebello J.M.A., Bruno A.C., Jacques P.J., Nysten B., Dille J.* Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel // *Scripta Mater.* 2008. V. 59. P. 1010–1013.
  29. *Fernandes F.A.P., Gallego L.C.C.J.* Microstructure of nitrided and nitrocarburized layers produced on a superaustenitic stainless steel // *J. Mater. Sci. Technol.* 2008. V. 2. Is. 2. P. 158–164.
  30. *Ceschini L., Chiavari C., Marconi A., Martini C.* Influence of the counter material on the dry sliding friction and wear behaviour of low temperature carburized AISI316L steel // *Tribol. Int.* 2013. V. 67. P. 36–43.
  31. *Макаров А.В., Гаврилов Н.В., Самойлова Г.В., Мамаев А.С., Осинцева А.Л., Саврай Р.А.* Влияние непрерывного и газоциклического плазменного азотирования на качество наноструктурированной поверхности аустенитной нержавеющей стали // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2017. № 2 (75). С. 55–66.
  32. *Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Меньшаков А.И., Гавико В.С.* Влияние фрикционной обработки и низкотемпературной плазменной цементации на структуру и фазовый состав метастабильной аустенитной стали // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 5. С. 409–416.
  33. *Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Коган Л.Х., Меньшаков А.И.* Влияние фрикционной обработки и низкотемпературной плазменной цементации на микротвердость и электромагнитные характеристики метастабильной аустенитной стали // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 8. С. 748–755.
  34. *Savrai R.A., Skorynina P.A.* Structural-phase transformations and changes in the properties of AISI 321

- stainless steel induced by liquid carburizing at low temperature // *Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 443. Art. 128613.
35. Чиркова А.Г., Рубцов А.В., Арсланова А.И., Гафарова В.А., Кузеев И.П. Силицирование высоколегированной стали из твердой фазы // *Нефтегазовое дело.* 2019. Т. 17. № 4. С. 93–99.
  36. Konovalov S., Ivanov Yu., Gromov V., Panchenko I. Fatigue-induced evolution of AISI 310S steel microstructure after electron beam treatment // *Materials.* 2020. V. 13. Is. 20. Art. 4567.
  37. Sun J., Tang H., Wang C., Han Z., Li S. Effects of alloying elements and microstructure on stainless steel corrosion: a review // *Steel Res. Int.* 2022. V. 93. Is. 5. Art. 2100450. P. 1–19.
  38. Kadowaki M., Saengdeejing A., Muto I., Chen Y., Masuda H., Katayama H., Doi T., Kawano K., Miura H., Sugawara Y., Hara N. First-principles analysis of the inhibitive effect of interstitial carbon on an active dissolution of martensitic steel // *Corros. Sci.* 2020. V. 163. Art. 108251. P. 1–11.
  39. Toraya H. A new method for quantitative phase analysis: Direct derivation of weight fractions from observed intensities and chemical composition data of individual crystalline phases // *Rigaku Journal.* 2018. V. 34. Is. 1. P. 3–8.
  40. Kim B., Celada C., San Martín D., Sourmail T., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. The effect of silicon on the nanoprecipitation of cementite // *Acta Mater.* 2013. V. 61. Is. 18. P. 6983–6992.
  41. Arh B., Tehovnik F., Vode F. Transformation of the  $\delta$ -ferrite in SS2343 austenitic stainless steel upon annealing at 1050°C, 1150°C and 1250°C // *Metals.* 2021. V. 11. Is. 6. Art. 935.
  42. Gigović-Gekić A., Avdusinović H., Hodžić A., Mandžuka E. Effect of temperature and time on decomposition of  $\delta$ -ferrite in austenitic stainless steel // *Materials and Geoenvironment.* 2020. V. 67. Is. 2. P. 65–71.
  43. Mateša B., Samardžić I., Dunder M. The influence of the heat treatment on delta ferrite transformation in austenitic stainless steel welds // *Metalurgija.* 2012. V. 51. Is. 2. P. 229–232.
  44. Borgioli F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase // *Metals.* 2020. V. 10. Is. 2. Art. 187.
  45. Maistro G., Nyborg L., Vezzu S., Cao Y. Microstructural characterization and layer stability of low-temperature carburized AISI 304L and AISI 904L austenitic stainless steel // *Metall. Ital.* 2015. Is. 11–12. P. 21–30.
  46. Саврай П.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Особенности структуры и свойства поверхности метастабильной аустенитной стали, подвергнутой жидкостной цементации при пониженной температуре // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 1. С. 72–78.
  47. Kegg G.R., Silcock J.M. The effect of nickel on the precipitation of chromium carbide in austenite // *Metal Science Journal.* 1972. V. 6. Is. 1. P. 47–56.

## STRUCTURE AND SURFACE PROPERTIES OF STABLE AUSTENITIC STEEL SUBJECTED TO LIQUID CARBURIZING AT LOWERED TEMPERATURE

R. A. Savrai<sup>1</sup>\*, P. A. Skorynina<sup>1</sup>, and Yu. M. Kolobylin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gorkunov Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620049 Russia

\*e-mail: ras@imach.uran.ru

The paper studies the structure, chemical and phase composition, microhardness, and surface roughness of heat-resistant chromium–nickel (in wt %: 24.27 Cr and 18.81 Ni) austenitic steel subjected to liquid carburizing at a temperature of 780°C. It is established that the microstructure of the carburized layer predominately consists of carbon-rich austenite ( $\gamma$ -phase), chromium carbide  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , and cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . It is revealed that carbides precipitate both at boundaries and inside the austenite grains; as we move away from the steel surface, the amount and dispersity of intragranular carbides decreases. It is also established that liquid carburizing leads to an increase in the microhardness of steel surface from 200 to 590 HV0.0025. The total depth of hardening is approximately 200  $\mu\text{m}$ , and the hardened layer is gradient-wise. The surface of the carburized steel is characterized by large surface roughness ( $R_a = 2.40 \mu\text{m}$  and  $R_z = 17.60 \mu\text{m}$ ), compared to the electropolished surface of specimens before carburizing ( $R_a = 0.17 \mu\text{m}$  and  $R_z = 1.80 \mu\text{m}$ ), which is caused by several factors, including, e.g., oxidation of the surface.

**Keywords:** heat-resistant austenitic steel, liquid carburizing, structure, phase composition, microhardness, surface roughness

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.26

### МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ Zr–Nb-СПЛАВА ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2024 г. А. Н. Петрова<sup>а, \*</sup>, И. Г. Бродова<sup>а</sup>, В. В. Астафьев<sup>а</sup>, Д. Ю. Распосиенко<sup>а</sup>,  
А. О. Курьшев<sup>а</sup>, А. Н. Балахнин<sup>б</sup>, С. В. Уваров<sup>б</sup>, О. Б. Наймарк<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013 Россия

\*e-mail: petrova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Исследовано влияние обработки лазерными наносекундными импульсами поверхности образцов из сплава Zr–1%Nb в отожженном состоянии и после их двухэтапной деформационной обработки *abc*-прессованием и прокаткой. Методами оптической и сканирующей микроскопии описана морфология модифицированной поверхности образцов, проведена количественная оценка ее микрорельефа, сформированного в результате испарения и плавления тонкого слоя материала, подвергнутого лазерной обработке. Проведены дюрометрические измерения с целью определения твердости приповерхностного слоя и его упрочнения, вызванного лазерно-индуцированными ударными волнами. На основании данных EBSD-анализа описана структура образцов в приповерхностном слое. Установлено влияние исходного размера зерна на качество модифицированной поверхности, а также на глубину и упрочнение приповерхностных слоев.

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

DOI: 10.31857/S0015323024060082, EDN: WQLFKL

#### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе циркония находят широкое применение в атомной и химической промышленности, в авиастроении и медицине. Проблема эффективной экономичной обработки деталей ответственного назначения и улучшения физико-механических свойств циркония и сплавов на его основе остается актуальной. В последнее время для улучшения механических свойств различных металлических материалов применяют методы модифицирования поверхности, в том числе, новый метод лазерной обработки импульсами короткой пико-, нано- и субнаносекундной длительности – лазерную ударную обработку (*laser shock peening*) [1]. Метод позволяет обрабатывать любые поверхности образцов и деталей различной формы. При лазерной ударной обработке высокая энергия лазерного импульса воздействует на поверхность материала. Когда короткий лазерный импульс большой мощности достигает поверхности обрабатываемого металла, металл испаряется и формируется

плазма, характеризующаяся высокой температурой и давлением, что создает ударную волну в обрабатываемом материале. При воздействии ударной волны на поверхности образца формируется пластически деформированный слой. Таким образом, в приповерхностном слое образца возникают сжимающие остаточные напряжения. Остаточные напряжения максимальны на поверхности и постепенно снижаются с увеличением глубины слоя. Однако слой, где возникают остаточные напряжения, лимитирован по толщине и зависит от материала. Также на толщину слоя влияет количество циклов лазерной обработки [2, 3, 4].

Исследовано влияние ударной лазерной обработки на структуру приповерхностного слоя и уровень остаточных напряжений в алюминиевых сплавах [5, 6], никелевых сплавах [7], сталях [8, 9], технически чистом титане [10] и титановых сплавах [11, 12], магниевых сплавах [13]. Известно, что модифицированный слой контролирует развитие и рост трещин и может суще-

ственно улучшить усталостные свойства материала [4, 14–15]. В работе [16] сплав Ti–6Al–4V подвергали лазерной ударной обработке и было показано, что в тонком приповерхностном слое образцов наблюдаются повышенные значения микротвердости и остаточных сжимающих напряжений, при этом повышается усталостный ресурс сплава. Для технически чистого титана [10] лазерная ударная обработка привела к повышению сопротивления усталостному разрушению более, чем на 100% при приложении циклической нагрузки растяжением и количестве циклов до  $10^6$ . Показано, что данный эффект связан с формированием при лазерной ударной обработке модифицированного приповерхностного слоя толщиной 1–2 мкм с вытянутыми перпендикулярно поверхности образца структурными элементами. Данная структура формируется в процессе направленной кристаллизации расплавленного лазерным пучком тонкого слоя. Обработка приводит к формированию рельефной поверхности, которая может быть полезна для биосовместимых материалов, используемых в медицине [17].

Так как цирконий также является биосовместимым материалом, то преимущества лазерной обработки, такие как модификация структуры и морфологии поверхности, повышение твердости и усталостных свойств, могут быть удачно использованы для получения перспективных материалов на его основе. Влияние лазерной ударной обработки на модификацию поверхности циркониевых материалов недостаточно изучено. Известна работа [18], в которой авторы исследовали рельеф поверхности; и сопротивление электрохимической коррозии сплава Zr–1%Nb–1%Sn (мас. %) после ударно-волновой лазерной обработки, а также твердость и структуру сплава вблизи обработанной поверхности. Цель данной работы – изучение влияния исходной структуры циркониевого сплава Э110 на рельеф поверхности, структуру и твердость в приповерхностном слое после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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

Образцы в двух структурных состояниях: после отжига в атмосфере аргона при температуре 580° (3 ч) и после двухэтапной деформационной обработки, включающей *abc*-прессование

**Таблица 1.** Химический состав сплава Э110

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

и прокатку, были изготовлены в институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Более подробно технология изготовления образцов описана в [19]. *Abc*-прессование включало три цикла при температуре 400–500°C; прокатку осуществляли в рифленых валках при комнатной температуре со степенью ~75%. Для снятия напряжений проводили отжиг в среде аргона при температуре 350°C, 1 ч. Образцы для лазерной обработки поверхности представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной ~1 мм. Перед обработкой поверхность готовили с помощью механической шлифовки на абразивной бумаге с зернистостью от P120 до P2000. Лазерная обработка проводилась под слоем воды (толщина слоя ~2 мм) на установке “МиниМаркер-2”. Принципиальная схема установки показана на рис. 1а.

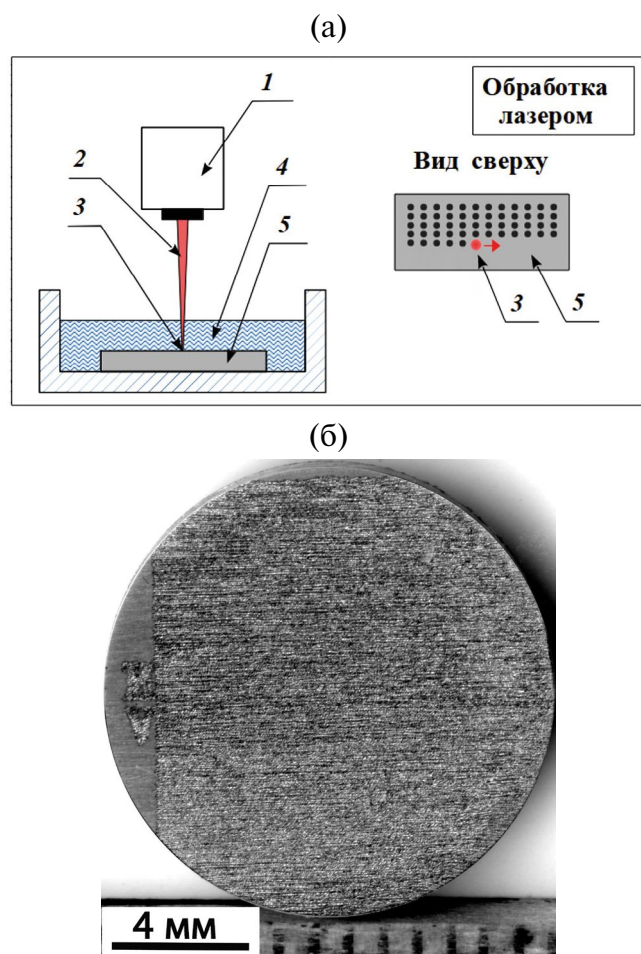
В установке стоит иттербиевый наносекундный импульсный волоконный лазер производства IPG Photonics с длиной волны излучения 1064 нм. Параметры облучения: длительность импульса 200 нс, энергия в импульсе 1 мДж, диаметр пятна сфокусированного на поверхности лазерного пучка ~30 мкм. Обработку поверхности проводили в сканирующем режиме, луч лазера перемещался по поверхности образца “линия за линией” так, чтобы зоны воздействия (пятна) соприкасались, но не накладывались друг на друга. Поверхность образцов после лазерной обработки, на которой четко видна траектория луча лазера (трек), показана на рис. 1б.

Структурные исследования проводили на световом микроскопе “Neophot-32” и сканирующем электронном микроскопе “Tescan MIRA LMS” (Чехия) с системой энергодисперсного анализа (ЭДС) “AZtecLive Advanced Ultim Max” и системой анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) “AZtecHKL Advanced Symmetry”.

Структуру сплава также исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-200CX.

Для построения карт рельефа и профилей рельефа модифицированных поверхностей с помощью микроскопа Neophot-32, оборудованного цифровой камерой E31SPM20000KPA, на исследованных участках или в интересующих точках вдоль прямой линии получали серии изо-





**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки (а) и внешний вид обработанной поверхности образца (б): 1 – лазерная головка с объективом; 2 – луч лазера; 3 – точка фокусировки лазерного луча на поверхности образца; 4 – вода, слой 2 мм; 5 – обрабатываемый образец (вид спереди).

бражений с переменным фокусом, определяя значения высоты с лимба микровинта и разницу высот относительно принятой нулевой точки. Карты рельефа получали с помощью программы Helicon Focus.

Образцы для структурного анализа методами электронной микроскопии подготавливали с использованием механического полирования на суспензии окиси хрома, финишную полировку осуществляли на суспензии коллоидного кремния. Электрополировку образцов для EBSD и утонение для ПЭМ-анализа проводили в электролите на основе метилового и *n*-бутилового спиртов и хлорной кислоты в соотношении 10 : 6 : 1.

Рентгеноструктурный фазовый анализ выполнен на дифрактометре “Bruker Advance-D8” в медном  $K\alpha$ -излучении с шагом съемки  $0.02^\circ$  и временем экспозиции 2 с в каждой точке. Анализ

полученных дифрактограмм проводили с помощью программ DIFFRAC.EVA 4.0 и DIFFRAC.TOPAS 5.0.

Микротвердость сплава на обработанной лазером (на плоских гладких участках дна кратеров) и необработанной лазером поверхности (после полировки) измеряли на микротвердомере ПМТЗ при нагрузке 20 г. При этом длины диагоналей отпечатков отличались менее, чем на 5%. Погрешность определения микротвердости на микротвердомере ПМТЗ не превышала 10%. Микротвердость методом Кнупа в поперечном сечении образца измеряли с помощью микротвердомера Qness Q10A+ (Qness GmbH, Австрия) с шагом 4 мкм при нагрузке 10 г. Использование индентора Кнупа позволило измерить микротвердость образцов после лазерной обработки в тонком приповерхностном слое.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

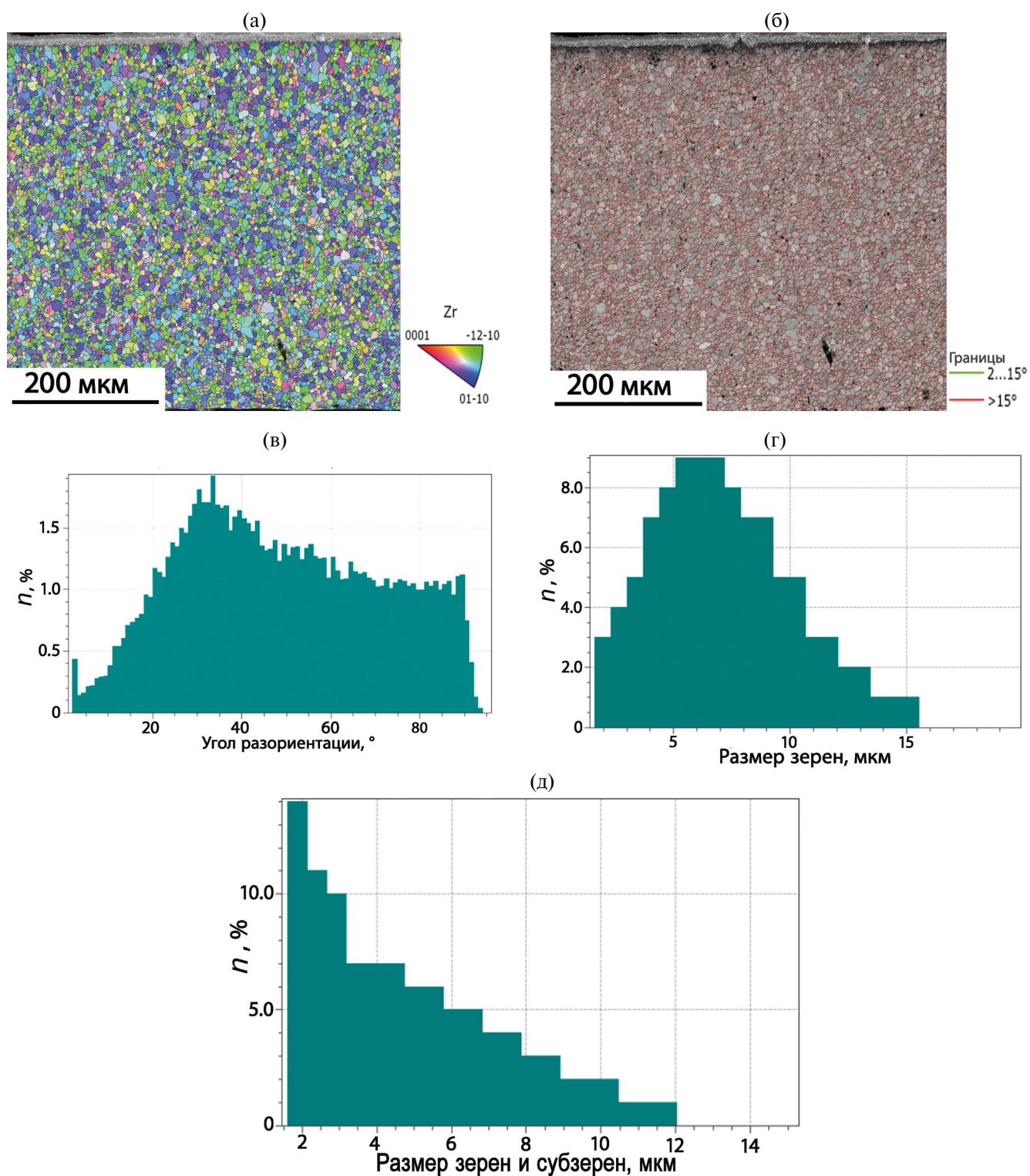
Структура поперечного сечения образца из отожженного сплава до лазерной обработки приведена на рис. 2. На рис. 2а показана ориентационная карта участка, который в глубину от поверхности составляет. Карта границ и распределение границ по углам разориентировки, свидетельствующие, что доля большеугловых границ (БУГ  $>15^\circ$ ) составляет 95.3%, показаны на рис. 2б, в. Рис. 2г, д иллюстрируют распределение зерен и субзерен по размерам. Согласно спектру, показанному на рис. 2г, средний размер зерен, разделенных БУГ, равен  $4.4 \pm 2.5$  мкм, а средний размер элементов структуры с учетом субзерен, содержащих малоугловые границы (МУГ от 2 до  $15^\circ$ ), уменьшается до  $2.8 \pm 1.5$  мкм (рис. 2д).

Результатом двухэтапной деформационной обработки и последующего отжига является формирование более дисперсной структуры, состоящей из зерен и субзерен с развитой сеткой БУГ и МУГ. Согласно ПЭМ, средний размер зерен и субзерен составляет 300–350 нм (рис. 3).

Таким образом, для лазерной обработки в качестве двух разных структурных состояний были взяты мелкозернистые (МЗ) и ультрамикросталлические (УМК) образцы.

На рис. 4а, б показаны поверхности МЗ- и УМК-образцов после лазерной обработки, на которых четко видна траектория луча лазера (трек), а каждый трек содержит цепочками расположенные кратеры, образовавшиеся при воздействии одиночного импульса.

При данном режиме обработки занятая кратерами площадь поверхности образцов близка к



**Рис. 2.** Результаты EBSD-анализа мелкозернистой структуры исходного образца из отожженного сплава: а – ориентационная карта; б – карта границ элементов структуры; в – спектр границ элементов структуры; г – распределение зерен с большеугловыми границами по размеру; д – распределение зерен и субзерен по размеру.

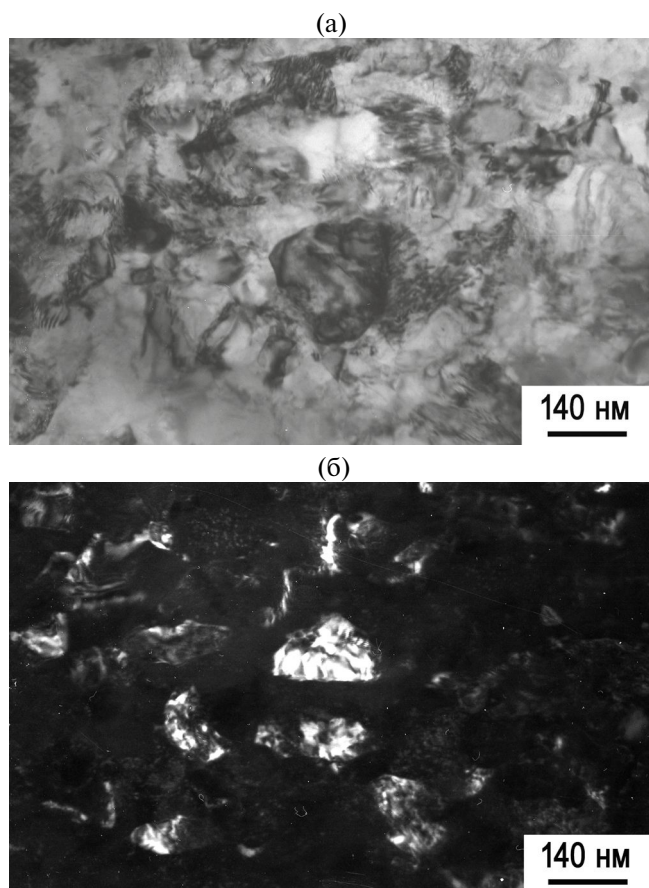


Рис. 3. Микроструктура исходного ультра-микроструктурного образца. ПЭМ: а – светлое поле; б – темное поле в рефлексе  $112_{\alpha Zr}$ .

100%. Тем не менее, как на МЗ, так и на УМК-образцах встречаются узкие, шириной приблизительно равные диаметру пятна лазера, немодифицированные участки. Кратеры представляют собой растекшиеся капли расплава, образовавшиеся при воздействии единичного лазерного импульса. Их форма чаще всего близка к округлой с неровными оплавленными краями. Сравнение морфологии кратеров на модифицированных поверхностях МЗ- и УМК-образцов не выявило существенного различия поверхностей.

Все кратеры имеют некоторую глубину относительно необработанных участков поверхности и выпуклые стенки, на которых видны капли закристаллизовавшегося расплава (рис. 5). На дне кратера видны микротрещины (рис. 5в), образование которых, вероятно, является следствием возникновения термических напряжений при быстрой кристаллизации.

По оптическим изображениям модифицированных поверхностей МЗ- и УМК-образцов были построены карты рельефа поверхности (рис. 6). На рисунках отмечены глубины крате-

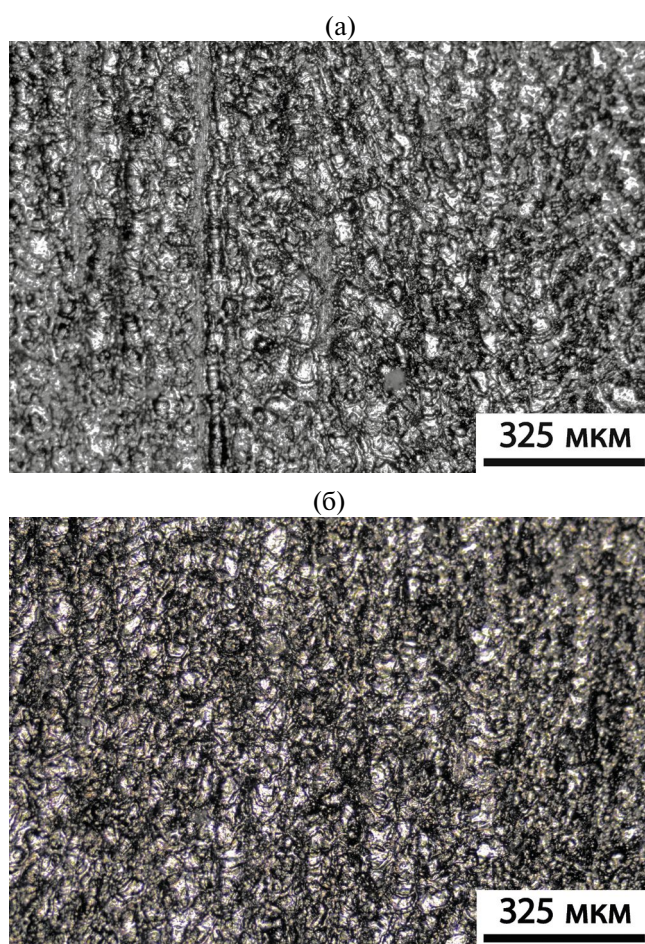


Рис. 4. Треки на модифицированной поверхности образцов: а – МЗ-образец; б – УМК-образец.

ров (обозначены со знаком “–”) и высоты их стенок. За “0” точку отсчета принята необработанная часть поверхности образца (указана стрелкой на рис. 6). Согласно этим данным, средние значения глубины кратеров составляют 2 мкм для МЗ и 2.3 мкм для УМК-образца, а средняя высота стенок одинакова и равна 5.2 мкм.

На рис. 7а показан пример кратера на поверхности МЗ-образца. Кратер имеет симметричную форму с выпуклыми краями и постепенно увеличивающейся глубиной к центру. Пример профиля рельефа кратера несимметричной формы в УМК-образце приведен на рис. 7б.

Известно, что измельчение структуры материала деформационными методами приводит к повышению его механических свойств и, в частности, твердости.

Для сравнения эффекта упрочнения при измельчении структуры сплава были проведены дюрометрические измерения исходных образ-

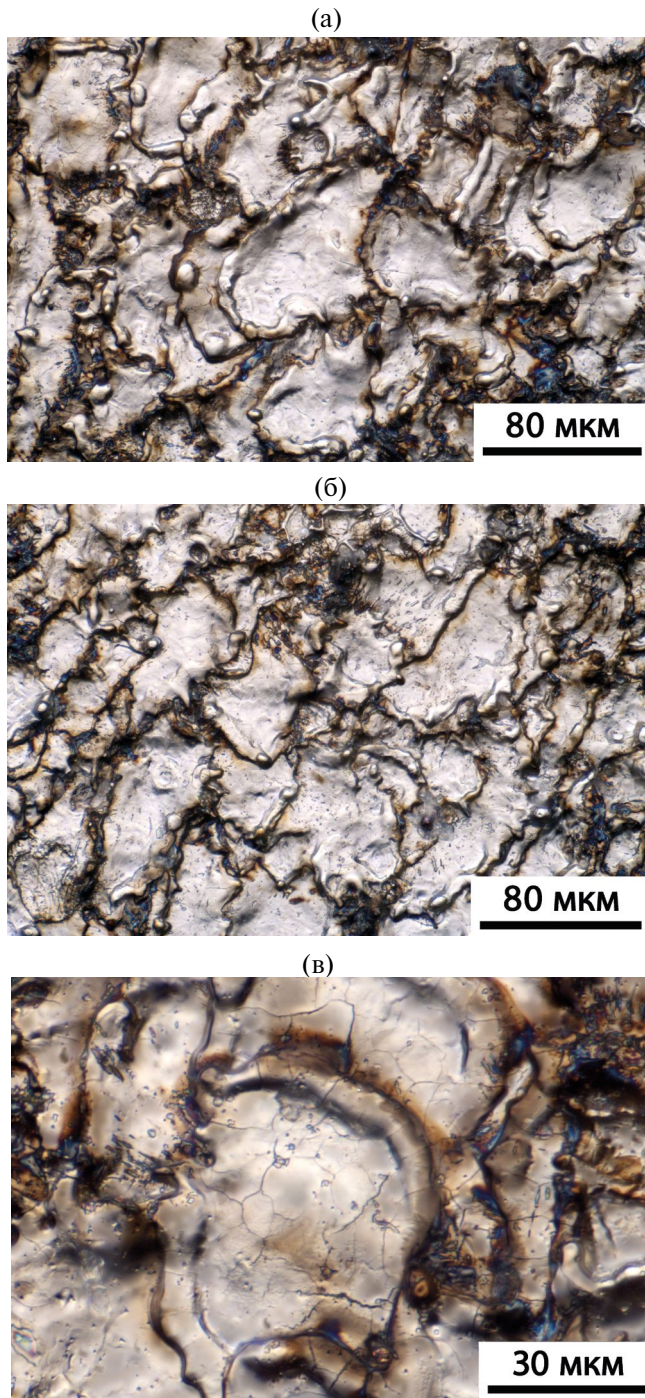


Рис. 5. Структура кратеров при разных увеличениях: а, в – МЗ-образец; б – УМК-образец.

цов в МЗ- и УМК-состояниях. Результаты измерения указаны в табл. 2.

Сравнение микротвердости исходных до обработки образцов с разным размером зерна показывает, что формирование УМК-структуры вызывает рост твердости в 1.8 раза.

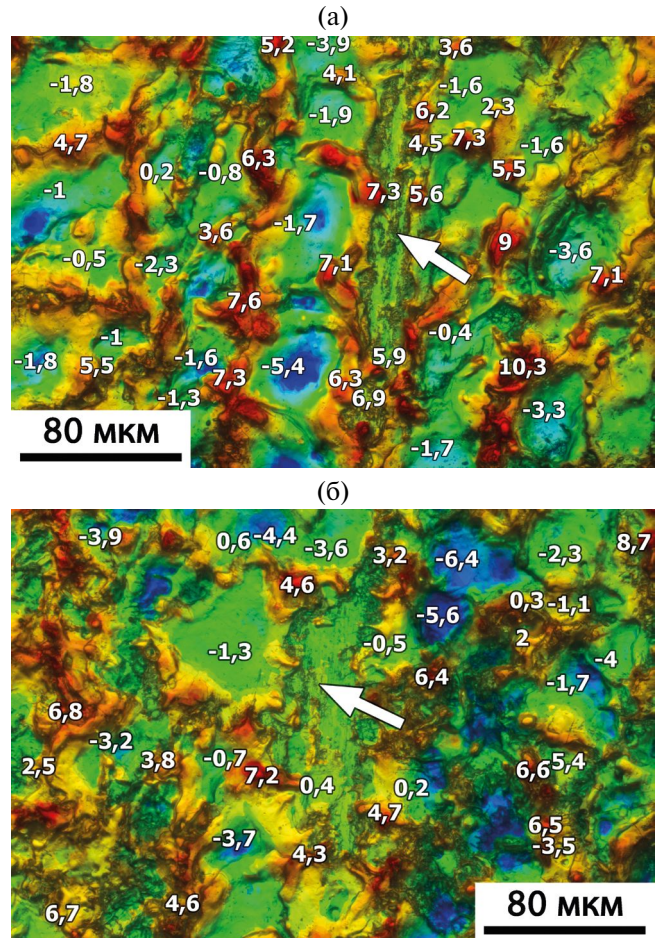


Рис. 6. Карты рельефа модифицированных поверхностей: а – МЗ-образец; б – УМК-образец. Значения величин глубины и высоты указаны в мкм.

Таблица 2. Микротвердость поверхности МЗ- и УМК-образцов до и после лазерной обработки

Образец	До обработки, HV	После обработки, HV
МЗ	140	260
УМК	250	350

При измерении микротвердости после лазерной обработки индентирование проводили на гладких плоских участках дна крупных кратеров. Как следует из полученных результатов, микротвердость УМК-образца после лазерной обработки составила 350 HV, что в 1.4 раза больше микротвердости МЗ-образца. Сравнение значений микротвердости обоих образцов до и после лазерной обработки свидетельствует о том, что после облучения наносекундными лазерными импульсами, независимо от исходной структуры образцов, приповерхностные слои упрочняют-

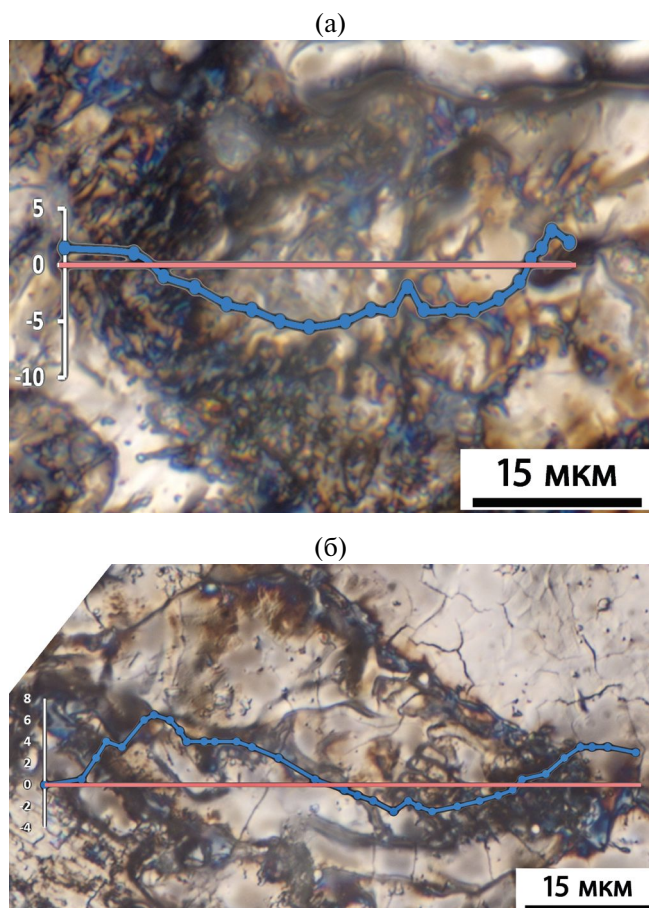


Рис. 7. Профили рельефа модифицированной поверхности по линии: а – МЗ-образец; б – УМК-образец.

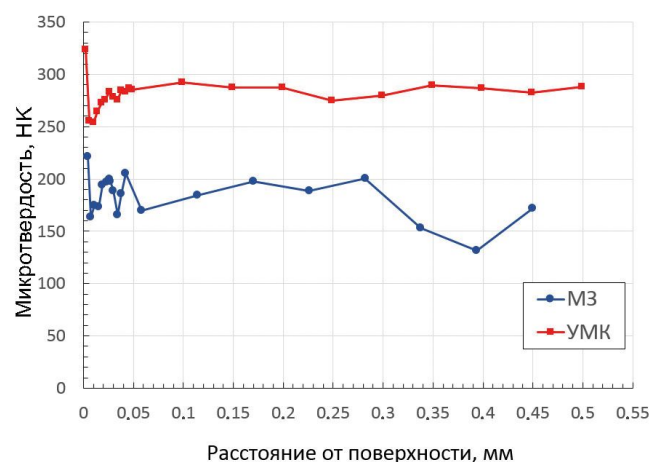


Рис. 8. Микротвердость по Кнупу на поперечном сечении образцов после лазерной ударной обработки.

ся, и микротвердость повышается в МЗ-образце в 1.8 раза, а в УМК – в 1.4 раза.

Для оценки степени наклепа приповерхностных слоев проведены измерения микротвердости индентором Кнупа на поперечных сечениях

образцов. Измерения проводили по толщине образца на разном расстоянии от модифицированной поверхности. В приповерхностных слоях, расположенных на глубине менее 0.05 мм, шаг измерений составлял 0.004 мм, далее – 0.05 мм. Нулевые точки выбирали произвольно вблизи обработанной поверхности, всего проведено 5 серий испытаний для каждого состояния. Результаты дюрометрических измерений представлены на рис. 8. Данные зависимости построены по средним значениям микротвердости.

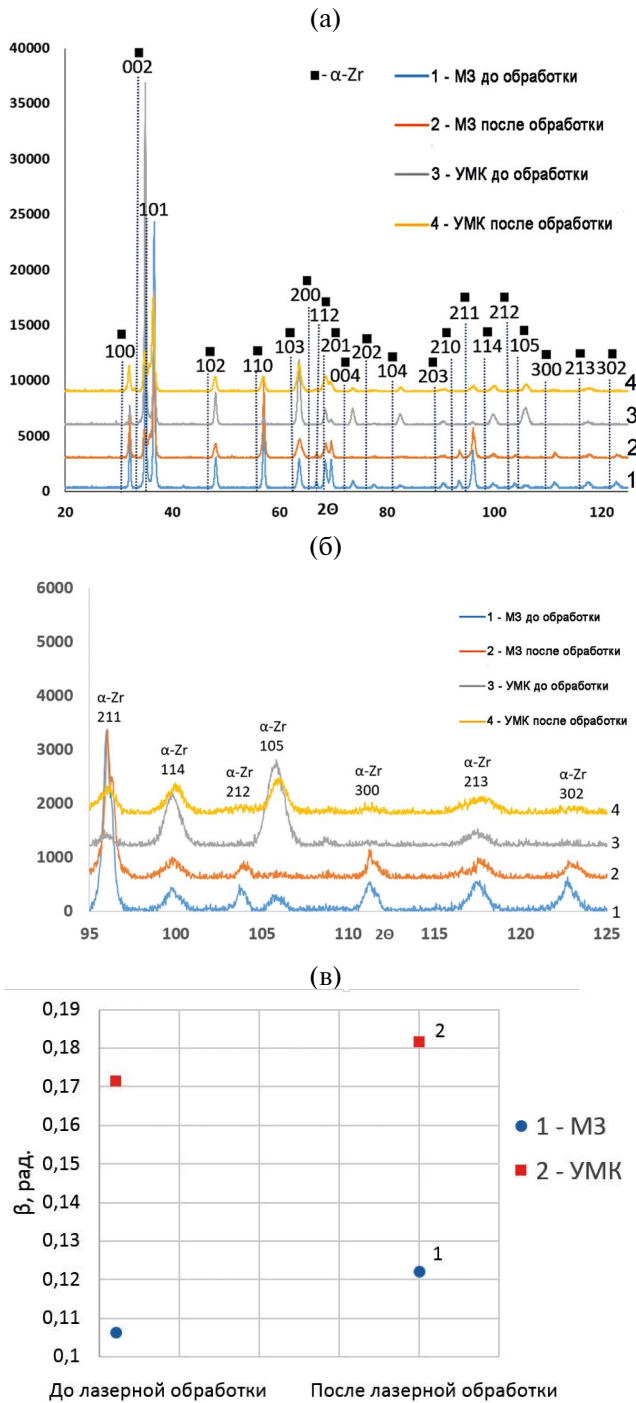
Согласно рис. 8 наблюдается три зоны разной микротвердости. У самой модифицированной поверхности МЗ-образца в слое, не превышающем 4 мкм, 221 НК0.01. Далее, на глубине до 50 мкм, находится зона со средней микротвердостью 186 НК0.01. В третьей зоне более 50 мкм по глубине средние значения составляют 175 НК0.01.

Средние значения микротвердости вблизи поверхности УМК-образца выше, и в слое толщиной 4 мкм достигают значений 323 НК0.01. Среднее значения твердости 285 НК0.01 фиксируются в слоях, расположенных дальше, чем 50 мкм от модифицированной поверхности, а в промежуточном слое (от 4 до 50 мкм) среднее значение 275 НК0.01.

Сравнение значений микротвердости приповерхностного слоя толщиной 4 мкм в поперечном сечении со значениями микротвердости, измеренной на модифицированной поверхности МЗ- и УМК-образцов, показывает хорошее совпадение, т.е. можно считать, что в процессе лазерной обработки произошел лазерный наклеп и твердость МЗ- и УМК-сплавов возросла до 2200–2600 и 3200–3500 МПа соответственно.

Фазовый состав модифицированной поверхности образцов хорошо иллюстрируют результаты рентгеноструктурного анализа. На рис. 9а показаны дифрактограммы, полученные с поверхности образцов до и после лазерной обработки, из которых следует, что все дифракционные максимумы относятся к фазе  $\alpha\text{Zr}$  т.е. лазерная обработка не изменяет фазовый состав образцов.

Анализировали и сравнивали ширину рентгеновских линий в интервале углов  $2\theta$  от  $100^\circ$  до  $125^\circ$  (рис. 9б), по которой можно оценить уровень микроискажений кристаллической решетки циркония. Установили, что пики на дифрактограммах, снятых с обработанных поверхностей МЗ- и УМК-образцов (спектры 2 и 4), более размыты и имеют большую ширину и меньшую интенсивность, чем пики на дифрактограммах, полученных с необработанных образцов (спек-



**Рис. 9.** Полные дифрактограммы (а) и участок дифрактограмм (б) МЗ- и УМК-образцов, изменение средней интегральной ширины рентгеновских пиков (в) до и после обработки.

тры 1 и 3). На рис. 9в приведено изменение средней интегральной ширины трех дифракционных максимумов (*HKL* 114, 105, 213), показывающее одинаковый для образцов с разным размером зерна рост микроискажений решетки Zr, свя-

занный с создаваемой ударной волной пластической деформацией. Возникающие на поверхности и в приповерхностных слоях остаточные сжимающие напряжения инициируют образование структурных дефектов, повышают плотность дислокаций, что вызывает упрочнение областей, подвергнутых лазерной обработке.

Рис. 10 демонстрирует результаты структурного анализа приповерхностного слоя МЗ-образца после лазерной обработки. Исследованная область от поверхности в глубину составляет ~15–17 мкм.

Согласно представленным данным, на ориентационной карте (рис. 10а) не визуализируется приповерхностный слой с отличающейся структурой. В выделенном участке структуры преобладают БУГ, их количество составляет 90.2% (рис. 10б, г). Средний размер зерен и субзерен равен 2.5 мкм, а разброс значений составил 0.3–6.3 мкм (рис. 10в). Таким образом, размер зерна и соотношение БУГ и МУГ соответствуют структурным характеристикам, определенным вдали от модифицированной поверхности и указанным на рис. 2.

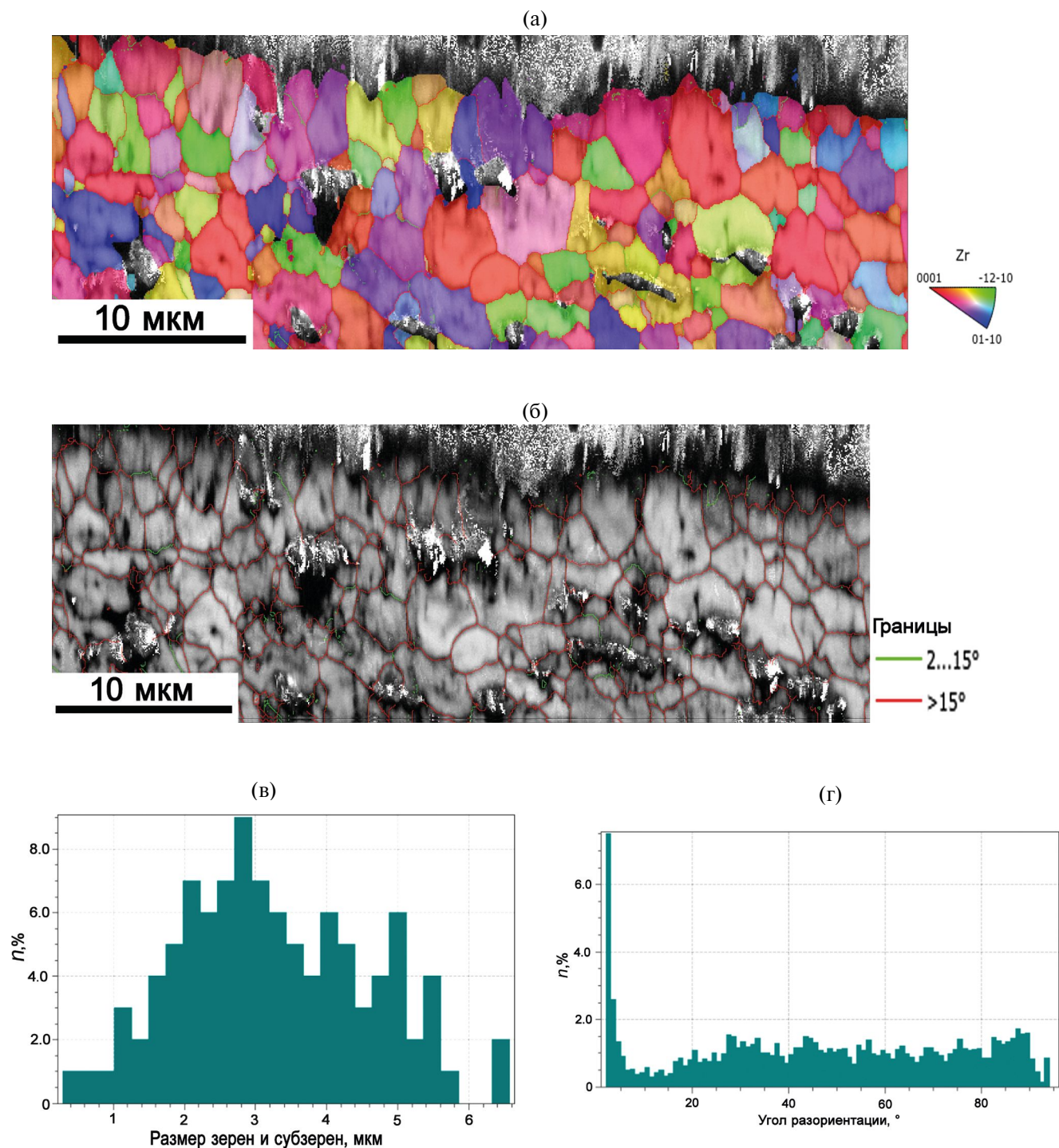
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что при лазерном воздействии происходит модификация поверхности образцов из циркониевого сплава Э110. В результате лазерной обработки на поверхности формируется микрорельеф, повторяющий траекторию сканирующего луча лазера и образованный кратерами, которые возникают в местах “микровзрыва” под действием единичного импульса. Быстрый рост температуры в этой точке вызывает плавление сплава, а быстрый теплоотвод через основной материал образца вследствие малой длительности импульса приводит к сверхбыстрой кристаллизации.

Сравнение модифицированных поверхностей МЗ- и УМК-образцов показало отсутствие принципиальных отличий их морфологий, т.е. формирование микрорельефа не зависит от размера зерна в сплаве до лазерной обработки.

Дюрометрическими исследованиями установлено, что лазерно-индуцированные ударные волны, создавая остаточные сжимающие напряжения, вызывают эффект упрочнения тонкого (толщиной несколько мкм) приповерхностного слоя. Лазерный наклеп обнаружен на всех образцах, независимо от исходного размера зерна.

Микротвердость приповерхностных слоев образцов после лазерной обработки превы-



**Рис. 10.** Результаты EBSD-анализа структуры МЗ-образца после лазерной обработки: а – ориентационная карта; б – карта границ элементов структуры; в – распределение зерен и субзерен по размеру; г – спектр границ элементов структуры.

шает исходную микротвердость МЗ- и УМК-образцов приблизительно в 1.5–1.8 раза. В УМК-образце микротвердость модифицированного слоя, составила более 300 НВ, что в сочетании с ультрамелким зерном дает основание предположить существенное повышение сопротивления

усталостному разрушению сплава после его обработки наносекундным лазерным облучением.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИФМ УрО РАН (шифр “Структура” Г.р. № 122021000033-2) с использованием научного оборудования отдела электронной микроско-

пии ЦКП ИФМ УрО РАН и при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-79-30041 “Закономерности критичности в материалах с дефектами, разработка подходов по мониторингу и прогнозированию ресурса при широкодиапазонном силовом и энергетическом воздействии (приложения в авиационном моторостроении)”. В рамках проекта РНФ были поставлены и сформулированы цели и задачи исследования, получены образцы сплава Э110, проведена обработка их поверхности наносекундными лазерными импульсами, проведено комплексное обсуждение всех полученных в работе результатов.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Montross C.S., Tao Wei, Lin Ye, Graham Clark, Yiu-Wing Mai.* Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review // *Intern. J. Fatigue.* 2002. V. 24. P. 1021–1036.
2. *Masse G., Barreau J.* Surface modification by laser induced shock waves // *Surf. Eng.* 1995. V. 11. P. 131–132.
3. *Dane C., Hackel L., Daly J.* Shot peening with laser // *Adv. Mater. Process.* 1998. V. 153. P. 37–48.
4. *Zhang Y., You J., Lu J., Cui C., Jiang, Y., Ren X.* Effects of laser shock processing on stress corrosion cracking susceptibility of AZ31B magnesium alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. P. 3947–3953.
5. *Zhang H., Yu Ch.* Laser shock processing of 2024-T62 aluminum alloy // *Mater. Sci. Eng.: A.* 1998. V. 257. № 2. P. 322–327.
6. *Montross C.S., Florea V., Swain M.V.* Influence of coatings on sub-surface mechanical properties of laser peened 2011-T3 aluminum // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 1801–1807.
7. *Zhou L., Li Y.H., He W.F., Wang X.D., Li Q.P.* Laser shock processing of Ni-base superalloy and high cycle fatigue properties // *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 697–698. P. 235–238.
8. *Banas G., Elsayed-Ali H.E., Lawrence F.V., Rigsbee J.M.* Laser shock-induced mechanical and microstructural modification of welded maraging steel // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. P. 2380–2384.
9. *Song Sh., Yizhou Sh., Zonghui Ch., Weibiao X., Zhao-ru H., Shuangshuang S., Weilan L.* Laser shock peening regulating residual stress for fatigue life extension of 30CrMnSiNi2A high-strength steel // *Optics & Laser Technology.* 2023. V. 169. P. 110094.
10. *Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В., Одинцова Г.В., Храмов Г.В.* Исследование влияния обработки лазерными импульсами наносекундной длительности на микроструктуру и сопротивление усталости технически чистого титана // *Письма в ЖТФ.* 2022. Т. 48. № 2. С. 15–19.
11. *Clauer A.H.* Lasershock peening for fatigue resistance // *Surface performance of titanium.* Warrendale (PA): TMS. 1996. P. 217–230.
12. *Ruschau J.J., John R., Thompson S.R., Nicholas T.* Fatigue crack nucleation and growth rate behaviour of laser shock peened titanium // *International Journal of Fatigue.* 1999. V. 21. P. 199–209.
13. *Kamkarrad H., Narayanswamy S., Tao X.S.* Feasibility study of high-repetition rate laser shock peening of biodegradable magnesium alloys // *Int. Adv. Manuf. Technol.* 2014. V. 74. P. 1237–1245.
14. *Hatamleh O.A.* Comprehensive investigation on the effects of laser and shot peening on fatigue crack growth in friction stir welded AA 2195 joints // *Int. J. Fatigue.* 2009. V. 31. P. 974–988.
15. *Trdan U., Grum J.* Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods // *Corros. Sci.* 2012. V. 59. P. 324–333.
16. *Zhang X.C., Zhang Y.K., Lu J.Z., Xuan F.Z., Wang Z.D., Tu S.T.* Improvement of fatigue life of Ti-6Al-4V alloy by laser shock peening // *Materials Science and Engineering: A.* 2010. V. 527. № 15. P. 3411–3415.
17. *Veiko V.P., Karlagina Yu.Yu., Egorova E.E., Zernitskaya E.A., Kuznetsova D.S., Elagin V.V., Zagaynova E.V., Odintsova G.V.* In vitro investigation of laser-induced microgrooves on titanium surface // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1571. P. 012010.
18. *Li Zh. Y., Guoa X.W., Yua Sh.J., Ninga Ch.M., Jiaob Y.J., Caia Zh.B.* Influence of laser shock peening on surface characteristics and corrosion behavior of zirconium alloy // *Mater. Characteriz.* 2023. V. 206. P. 113387.
19. *Eroshenko A.Yu., Mairambekova A.M., Sharkeev Yu.P., Kovalevskaya Zh.G., Khimich M.A.* Structure, phase composition and mechanical properties in bioinert zirconium-based alloy after severe plastic deformation // *Letters Mater.* 2017. Т. 7. № 4. P. 469–472.



## SURFACE MODIFICATION OF Zr–Nb ALLOY BY NANOSECOND PULSE LASER PROCESSING

A. N. Petrova<sup>1,\*</sup>, I. G. Brodova<sup>1</sup>, V. V. Astafiev<sup>1</sup>, D. Yu. Rasposienko<sup>1</sup>, A. O. Kuryshv<sup>1</sup>,  
A. N. Balakhnin<sup>2</sup>, S. V. Uvarov<sup>2</sup>, and O. B. Naimark<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia*

*\*e-mail: petrova@imp.uran.ru*

The effect of nanosecond pulse laser processing of the Zr–1% Nb alloy surface of specimens in the annealed state and after their two-stage deformation treatment by *abc*-pressing and rolling has been investigated. The morphology of the modified surface of specimens is described using optical and scanning microscopy. Furthermore, the microrelief formed as a result of vaporization and melting of a thin layer of material subjected to laser processing is evaluated quantitatively. Durometric measurements were conducted to ascertain the hardness of the near-surface layer and the impact of laser-induced shock waves on its hardness. The electron backscattering diffraction (EBSD) analysis data were employed to describe the structure of the specimens in the near-surface layer. The influence of the initial grain size on the quality of the modified surface, as well as on the depth and hardening of the near-surface layers has been established.

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

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71'74

### ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВОВ $\tau$ -MnAl(Ga), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2024 г. А. С. Фортуна<sup>a,\*</sup>, Н. М. Важинский<sup>a</sup>, К. С. Нечаев<sup>a</sup>, Т. А. Морозова<sup>a</sup>,  
М. В. Горшенков<sup>a</sup>, Д. Ю. Карпенков<sup>a</sup>, Е. С. Малютина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,  
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: fortuna.as@misis.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Сплав номинального состава  $Mn_{35}Al_{36}Ga_9$  был получен 4 различными способами, обеспечивающими разную скорость охлаждения. Два объемных образца были получены индукционной плавкой с последующей закалкой в воду от температуры гомогенизирующего отжига 1100°C: один помещался в воду внутри запаянной кварцевой ампулы, а другой закаливался непосредственно в воду. Другие два образца были получены путем закалки из жидкого состояния на медное колесо, вращающееся при линейной скорости 10 м/с и 40 м/с, в виде лент. Таким образом получали образцы, закаленные с различной скоростью. На этих образцах были установлены закономерности фазовых переходов, протекающих при нагреве, выявлены различия между закономерностями в случае объемных и быстрозакаленных образцов. На основании полученных данных выдвинуто предположение, что фазовый переход  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  имеет черты массивного превращения. Измерены магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленных лент. Показана высокая термическая стабильность быстрозакаленных лент, легированных галлием.

**Ключевые слова:** MnAl, магнитотвердые материалы, микроструктура, фазовые превращения, быстрая закалка

DOI: 10.31857/S0015323024060091, EDN: WQKZHU

#### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее применение электрических машин в различных областях формирует запрос на новые магнитные материалы со свойствами, конкурирующими с магнитотвердыми гексаферритами, когда речь идет как о производительности, так и о массе конечного изделия. Сплавы системы Mn–Al со структурой ферромагнитной  $\tau$ -фазы (структурный тип  $L1_0$ , пространственная группа  $P4/mmm$ ) имеют намагниченность  $I_s = 600$  кА/м, константу магнитокристаллической анизотропии  $K_1 = 1.7 \times 10^6$  МДж/м<sup>3</sup>, температуру Кюри  $T_C = 650$  К и потенциальное значение максимального магнитного произведения  $(BH)_{max} \approx 112$  кДж/м<sup>3</sup> [1]. Такие сплавы представляют интерес с точки зрения использования в элементах электрических машин. Расчеты показывают, что замена магнитотвердых гексаферритов на  $\tau$ -MnAl может привести к существенному снижению массы (на 20%) электродвигателя [2]. Кроме того, использование сплавов  $\tau$ -MnAl удов-

летворяет запросу на поиск постоянных магнитов, не содержащих редкоземельных элементов, поскольку данные элементы дороги и неэквивалентно распределены между странами [3]. Отдельно также можно отметить европейский проект Passenger [4], направленный на улучшение свойств Sr-гексаферритов и MnAlC-магнитов, что позволит заменить редкоземельные магниты в нескольких прикладных применениях. В рамках этого проекта были определены пять основных продуктов, в частности, электронные велосипеды, электронные мотоциклы, электронные автомобили, электронные скутеры и насосные приводы, элементы которых могут быть изготовлены из магнитотвердых сплавов  $\tau$ -MnAl. Однако характеристики имеющихся магнитов на основе  $\tau$ -MnAl далеки от теоретического значения, определяющего возможности их коммерческого использования, что обусловлено в первую очередь недостаточной термической стабильностью ферромагнитной фазы, затрудняющей их обработку [5].

Исследования показали, что легирование сплавов  $\tau$ -MnAl галлием позволяет повысить стабильность ферромагнитной фазы [6, 7], без существенного снижения температуры Кюри и намагниченности насыщения. При этом меняются закономерности фазовых превращений: как показала работа Мих с соавторами [6] в тройных сплавах формирование  $\tau$ -фазы осуществляется из двух фаз:  $\epsilon$  и  $\gamma_2$ , результатом чего становятся две  $\tau$ -фазы, обозначенные в настоящей работе как  $\tau(\epsilon)$  и  $\tau(\gamma_2)$ , отличающиеся по составу. Первая фаза, по предположению авторов [6], является менее термодинамически стабильной, чем вторая. Снижение скорости распада  $\tau$ -фазы при легировании галлием показали также Zhao с соавторами [8]. Экономически целесообразным является внесение небольшого количества галлия, что обусловлено его высокой стоимостью. Это также выгодно с точки зрения величины коэрцитивной силы: в статье [9] приводится зависимость коэрцитивной силы от содержания галлия, согласно которой максимум  $H_c$  достигается при внесении в сплав около 10% ат. Ga.

Подбор оптимальных режимов обработки сплавов  $\tau$ -MnAl(Ga) требует внимательного изучения закономерностей фазовых переходов и формирования микроструктуры, информации по которым в настоящий момент недостаточно. Целью данной работы являлось установление зависимостей фазового состава и магнитных свойств от скорости охлаждения при получении ферромагнитных сплавов  $\tau$ -MnAl.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для установления зависимости микроструктуры (фазового состава) от скорости закалки сплава номинального состава  $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$  были исследованы как объемные образцы, так и быстрозакаленные ленты, полученные методом спиннингования. Исходный сплав заданного номинального состава был получен методом индукционной плавки чистых компонентов в атмосфере инертного газа (аргона). Слиток затем был разделен на части для изготовления массивных и ленточных образцов. Массивные образцы с размерами  $4 \times 5 \times 10$  мм<sup>3</sup> запаивали в кварцевые ампулы, заполненные аргоном (0.3 атм), и нагревали в печи до температуры 1100°C. Один образец закачивали в воду, предварительно разбив ампулу. Второй подвергали закалке в воду вместе с кварцевой ампулой для реализации более низкой скорости закалки. Оставшаяся часть образца была использована для получения быстрозакаленных лент методом спиннингования при линейной скорости вращения медного колеса ( $v$ ) 10 м/с и 40 м/с. При проведении спиннинго-

вания камера с барабаном и кварцевым тиглем предварительно вакуумировалась, после чего образец в кварцевом тигле нагревался индуктором до жидкого состояния (температура расплава составляла около 1300°C), после чего расплав выдавливался из тигля избыточным давлением аргона около 50 кПа. Образцы имели следующие форму и размеры: ленты шириной около 3 мм и толщиной  $50 \pm 10$  мкм при линейной скорости вращения колеса 10 м/с, чешуйки шириной около 1 мм и толщиной  $10 \pm 5$  мкм – при  $v = 40$  м/с.

Термообработку образцов проводили в интервале температур 400–700°C в атмосфере воздуха, нагрев осуществлялся с печью, выдержка при заданной температуре составляла 20 мин, охлаждение производилось на воздухе. Образующаяся на поверхности оксидная пленка имела малую толщину и перед проведением исследования ее удаляли полированием, вследствие чего пленка не оказывала влияния на результаты исследования.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для всех образцов проводили в интервале температур 50–800°C, скорость нагрева 10°C/с. В качестве эталона использовали пустой корундовый тигель. Начальный и конечный участки графиков были обрезаны, так как на ход кривой на данных участках влияла тепловая инерция прибора. Для объемных образцов были получены кривые однократного нагрева и охлаждения. Быстрозакаленные ленты подвергали нагреву дважды для выявления тепловых эффектов необратимых превращений. Температуры фазовых превращений устанавливали путем аппроксимации пиков функциями Гаусса с определением их центра тяжести.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $Cu-K_{\alpha}$ , графитовый монохроматор). Для снижения влияния текстуры съемку производили с вращением кюветы. Быстрозакаленные ленты перед проведением измерений измельчали в порошок и помещали в кювету, не дающую фона на рентгенограммах. Качественный и количественный фазовый анализ проводили с использованием пакета прикладных программ X-RAY, реализующего модифицированный метод Ритвельда подгонки расчетных рентгенограмм под экспериментальные [10]. Для осуществления количественного анализа методом Ритвельда в качестве модельных использовали рентгенограммы фаз, вероятности заполнения узлов элементарной ячейки которых были заданы в соответствии с их приблизительным химическим составом (определенных для массивных образцов). Заполнение узлов решетки ( $\beta$ -Mn) проводилось следующим

образом: позиции 8(c) полностью заняты Mn, позиции 12d заполнены атомами с вероятностью 0.78 (Al), 0.22 (Mn) [11].

Анализ микроструктуры образцов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3) в сигнале отраженных электронов (ускоряющее напряжение 20 кВ). Химический состав образцов и отдельных фаз устанавливали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) анализатором X-Act Oxford Instruments. Пробо-подготовку массивных образцов для СЭМ осуществляли стандартной металлографической полировкой, финальную полировку образцов проводили как электролитически, так и механически с использованием коллоидного кремния (50 нм). Быстрозакаленные ленты перед полированием скрепляли при помощи токопроводящего связующего (эпоксидной смолы).

Измерения петель гистерезиса осуществляли на вибромагнетометре VSM-250 при максимальном значении внешнего поля равном 2 Тл.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

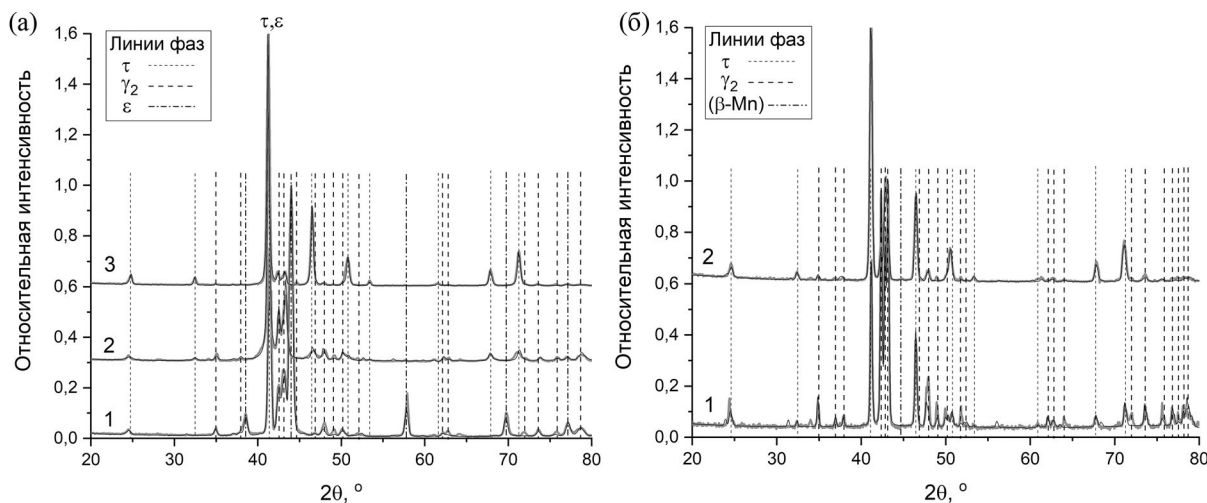
Закалка в воду привела к формированию микроструктуры, состоящей из двух фаз  $\epsilon$  и  $\gamma_2$  (рис. 1а). Объемные доли  $\epsilon$ - и  $\gamma_2$ -фаз составили  $67.9 \pm 3.4\%$  и  $32.1 \pm 1.6\%$  соответственно. Такое фазовое состояние отличается от того, что обычно наблюдается в двойных сплавах  $\tau$ -MnAl, в которых в результате аналогичной закалки фиксируется только  $\epsilon$ -фаза [12]. Фиксация фазы, имеющей аналогичную  $\gamma_2$ -кристаллическую решетку, происходит при закалке двойных сплавов  $Mn_{55}Ga_{45}$ , причем результатом закалки также

является однофазное состояние [13]. Наблюдаемый фазовый состав качественно согласуется с работой [6]. Фактический элементный состав образца, определенный методом МРСА, составил Mn – 54.1 %, Al – 37.6 %, Ga – 8.3 % (ат.).

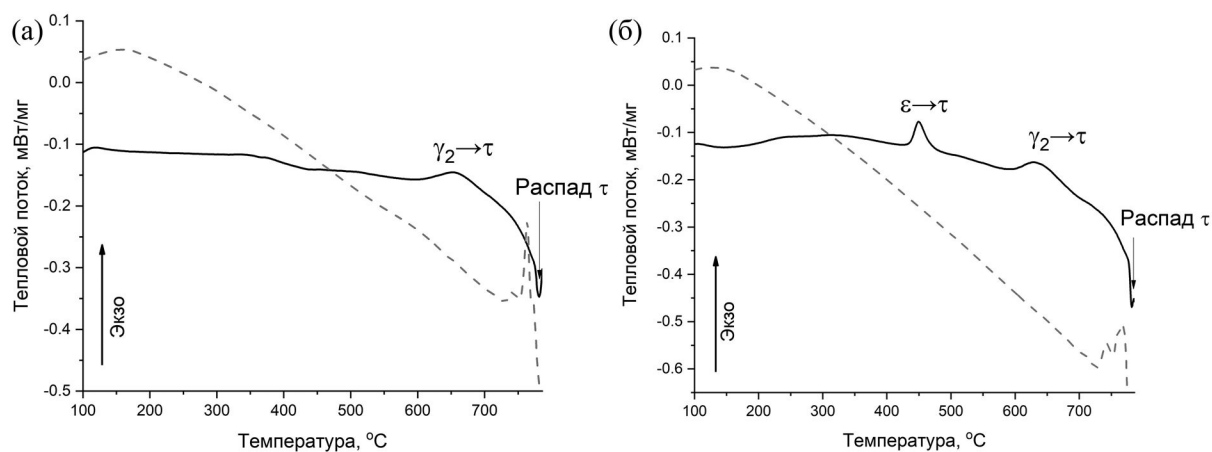
Закалка с ампулой позволяет реализовать скорость охлаждения, называемую “промежуточной”, при которой не происходит образование равновесных фаз, но и не фиксируется высокотемпературная фаза. После закалки с ампулой массивный образец имел двухфазную структуру (рис. 1б)  $\tau$ -фазы и  $\gamma_2$ -фазы в количестве  $31.3 \pm 1.6\%$  и  $68.7 \pm 3.4\%$  по объемной доле. По всей видимости, при охлаждении с “промежуточной” скоростью,  $\epsilon$ -фаза переходит в  $\tau$ -фазу непосредственно в процессе охлаждения, как это обычно реализуется при “промежуточной” скорости охлаждения, например, в [14]. Элементный состав данного образца составил Mn – 56.3 %, Al – 34.5 %, Ga – 9.3 % (ат.).

Следует отметить, что количественный фазовый состав двух образцов не согласуется: содержание  $\gamma_2$ -фазы в данных образцах различно, а доля  $\epsilon$ -фазы не совпадает с долей  $\tau$ -фазы. Однако образцы исследовали в крупнокристаллическом состоянии, в результате чего могла изменяться относительная интенсивность рентгеновских линий, оказывая влияние на точность количественного фазового анализа. Некоторое изменение количественного соотношения фаз также может быть обусловлено наблюдаемыми слабыми отличиями элементного состава.

Установление температур фазовых переходов в массивных образцах осуществляли с использованием метода ДСК. Кривые нагрева и охлаждения приведены на рис. 2. На кривых охлаждения



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов, закаленных (а) – в воду (1 – закалка, 2 – отжиг 500°C, 3 – отжиг 700°C, тонкая черная линия – аппроксимация); (б) – с ампулой (1 – закалка, 2 – отжиг 700°C, тонкая черная линия – аппроксимация).



**Рис. 2.** Зависимости теплового потока от температуры при нагреве и охлаждении для массивных образцов, полученных: а) закалкой с ампулой, б) закалкой в воду; сплошная линия – нагрев, штриховая линия – охлаждение.

при температурах ниже  $700^{\circ}\text{C}$  не наблюдается тепловых эффектов, следовательно, все превращения, происходящие при нагреве, являются необратимыми. Кроме того, не наблюдается теплового эффекта фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик, что связано с низким тепловым эффектом данного перехода.

Закаленный с ампулой образец претерпевает только одно превращение при нагреве (рис. 2а). Исходя из [6] можно предположить, что данный эффект обусловлен фазовым переходом  $\gamma_2 \rightarrow \tau$ , происходящим в тройных сплавах Mn–Al–Ga. Для проверки данной гипотезы закаленный с ампулой образец был отожжен при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ , превышающей температуру пика ДСК-кривой, равную  $653 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Согласно результатам РСА, фазовый состав образца после отжига представлял собой  $71.0 \pm 3.6\%$   $\tau$ -фазы,  $25.5 \pm 1.3\%$   $\gamma_2$  и  $3.6 \pm 0.2\%$  ( $\beta$ -Mn). Увеличение объемной доли  $\tau$ -фазы на 40% подтверждает реализацию перехода  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  при заданной температуре. Выделение небольшого количества ( $\beta$ -Mn) может быть обусловлено началом распада менее стабильной  $\tau(\epsilon)$ .

На кривой нагрева образца, закаленного в воду (рис. 2б), наблюдаются два тепловых эффекта, отвечающих фазовым переходам. Проведение двух отжигов при температурах, превышающих температуры пиков тепловых эффектов, показало, что первое превращение представляет собой  $\epsilon \rightarrow \tau$  (линии  $\epsilon$ -фазы не обнаруживаются на рентгенограмме после отжига при температуре  $500^{\circ}\text{C}$ , см. рис. 1а), а второе –  $\gamma_2 \rightarrow \tau$ . Температура пика, отвечающего превращению  $\epsilon \rightarrow \tau$ , составляет  $451 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  –  $638 \pm 4^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, увеличение скорости охлаждения образца привело к небольшому снижению температуры  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  перехода. Это превращение за отведенное время

выдержки при отжиге не протекло полностью, так как на рентгенограмме после отжига при  $700^{\circ}\text{C}$  присутствуют линии  $\gamma_2$ . Однако, согласно количественному анализу, ее содержание составляет около 10% по объему, в то время как после первого отжига ее количество достигало 49%. Необходимость длительной выдержки для осуществления фазового перехода  $\gamma_2 \rightarrow \tau$ , а также размытость пика теплового эффекта на ДСК-кривой в обоих массивных образцах говорят о более низкой скорости протекания данного превращения в сравнении с превращением  $\epsilon \rightarrow \tau$ .

Температура начала теплового эффекта, связанного с высокой скоростью распада  $\tau$ -фазы (в наибольшей степени, происходящей из  $\gamma_2$ ) для обоих образцов одинакова и составила  $780^{\circ}\text{C}$  по кривой нагрева.

Параметры решеток фаз, определенные методом РСА, приведены в табл. 1. Параметры решеток  $\tau$ -фазы, полученной различными способами: закалкой с последующим отжигом и

**Таблица 1.** Параметры решетки  $\tau$ -фазы ( $a$  и  $c$  выражены в ангстремах) в закаленных образцах до и после отжигов

Обработка	Закалка в воду	Закалка с ампулой
Закалка	–	$a = 2.765$ $c = 3.598$ $c/a = 1.301$
Отжиг при $500^{\circ}\text{C}$	$a = 2.765$ $c = 3.595$ $c/a = 1.300$	–
Отжиг при $700^{\circ}\text{C}$	$a = 2.764$ $c = 3.598$ $c/a = 1.302$	$a = 2.764$ $c = 3.610$ $c/a = 1.306$

охлаждением с “промежуточной” скоростью, близки по значениям.

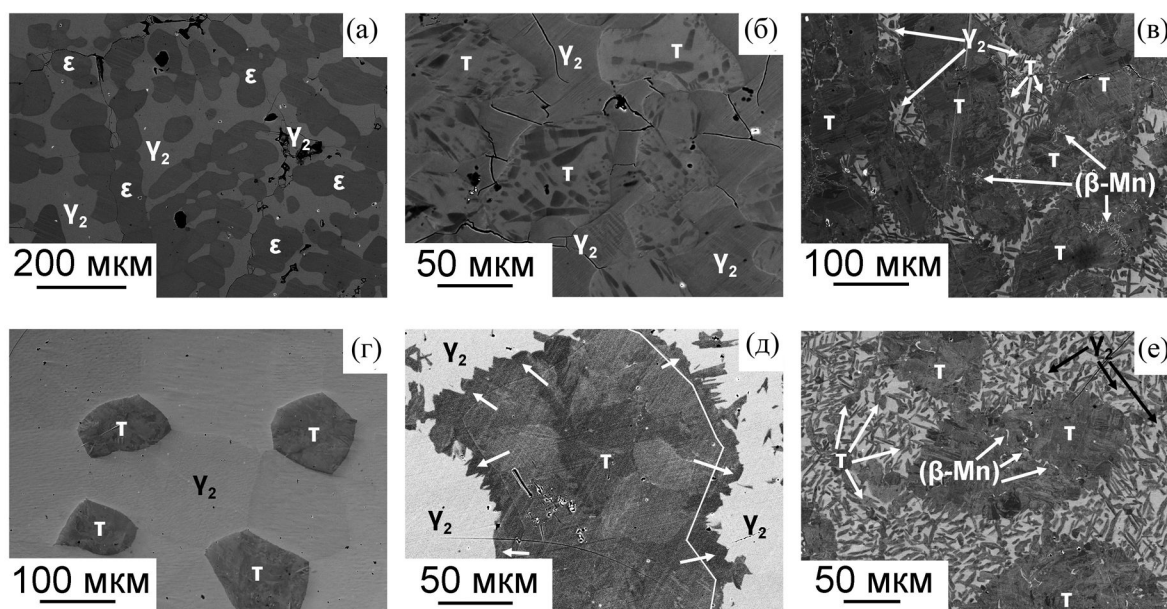
Степень тетрагональности (отношение  $c/a$ ) слабо возрастает с повышением температуры отжига, что может быть обусловлено увеличением содержания галлия в  $\tau$ -фазе. Согласно [6], следует ожидать различия составов  $\tau(\epsilon)$  и  $\tau(\gamma_2)$ , что должно отражаться на положении центров тяжести пиков вплоть до их раздвоения ввиду различия параметров решеток. Однако в данной работе превращение не прошло полностью за выбранное время отжига, поэтому сдвиг линий не был детектирован на рентгенограмме.

Анализ шлифов при помощи СЭМ (рис. 3) подтверждает результаты РСА. Как после закалки в воду, так и после закалки с ампулой (рис. 3а и 3г), светлым элементом микроструктуры на изображении является фаза  $\gamma_2$ . В образце, закаленном с ампулой, эта фаза имеет средний состав Mn–55.6%, Al–35.1%, Ga–9.3% (ат.). Фаза  $\gamma_2$  обогащена по галлию и обеднена по марганцу относительно  $\tau$ -фазы, характеризующейся составом Mn–58.1%, Al–33.6%, Ga–8.4% (ат.), что согласуется с [7]. Составы фаз в разных областях образца изменяются количественно, что обусловлено некоторой неоднородностью распределения химических элементов в сплаве. Однако качественные зависимости сохраняются. Заметим, что отношение Al : Ga в среднем для  $\tau$ -фазы составляет 4.03, а для  $\gamma_2$ -фазы – 3.77. Т. е., в среднем атомы Ga несколько чаще занимают узлы решетки  $\gamma_2$ -фазы.

Контраст  $\tau$ -фазы на шлифе закаленного в воду образца, отожженного при 500°C (рис. 3б), скорее всего обусловлен применением для данного образца электролитического полирования. При электролитическом полировании многофазного образца возможно появление рельефа из-за разной скорости растворения фаз. Рельеф поверхности образца повлиял на наблюдаемый контраст. Идентификация фаз была осуществлена на основании анализа элементного состава фаз с учетом результатов РСА. Темные области внутри  $\tau$ -фазы вероятно, являются остатками  $\epsilon$ -фазы, не завершившей превращение в  $\tau$ -фазу, или же двойниками  $\tau$ -фазы, отличающийся контраст которых обусловлен их ориентировкой.

Для образца, закаленного с ампулой, дополнительно проводили отжиг при температуре 500°C из исходного закаленного состояния (рис. 3д). Так как изучаемые фазы являются метастабильными, то при температурах более низких, чем значения, определенные по ДСК-кривым, также могут происходить фазовые переходы, так как образец выдерживается в течение некоторого времени при повышенной температуре, однако скорость перехода будет замедлена. Это позволило увидеть начало превращения  $\gamma_2 \rightarrow \tau$ . Видно, что рост фазы  $\tau(\gamma_2)$  начинается от границы зерна  $\tau(\epsilon)$ , видимой на снимке (с правой стороны зерна для наглядности поверх этой границы проведена линия).

После отжига при температуре 700°C в обоих образцах (рис. 3в, 3д) в небольшом количе-



**Рис. 3.** Микроструктура массивных образцов после: а) закалки в воду, б) закалки в воду и отжига при 500°C, в) закалки в воду и отжига при 700°C, г) закалки с ампулой, д) закалки с ампулой и отжига при 500°C, е) закалки с ампулой и отжига при 700°C.

стве наблюдаются маленькие светлые частицы ( $\beta$ -Mn). Согласно [6], эти частицы являются следствием начала распада метастабильной фазы  $\tau(\epsilon)$ . Подтверждением этому служит наблюдение частиц внутри тех областей  $\tau$ -фазы образца, закаленного с ампулой, которые присутствовали в исходном состоянии, то есть представляли собой  $\tau(\epsilon)$ .

Превращение  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  не было реализовано полностью в обоих образцах ввиду недостаточной продолжительности выдержки. По структуре шлифа можно заметить, что образование новой  $\tau(\gamma_2)$  происходит на разных участках: 1) от интерфейса  $\tau(\epsilon) / \gamma_2$ , как после отжига при 500°C (рис. 3д), 2) по границам зерен исходной  $\gamma_2$ -фазы (рис. 3е), 3) внутри областей  $\gamma_2$ -фазы, причем вдоль определенных кристаллографических направлений (рис. 3в, 3е). Было проведено исследование состава двух различных по морфологии областей  $\tau$ -фазы, наблюдаемых на рис. 3е: исходных равноосных зерен  $\tau(\epsilon)$  и тонких пластинок  $\tau(\gamma_2)$ , выделившихся внутри областей  $\gamma_2$ -фазы. Для двух  $\tau$ -фаз наблюдается та же зависимость состава, что и для исходного (закаленного с ампулой) состояния. Фаза  $\tau(\epsilon)$  обогащена по Mn, но обеднена по Ga и Al: Mn—56.2%, Al—36.1%, Ga—7.7% (ат.), —  $\tau(\gamma_2)$  при этом имеет состав Mn—53.3%, Al—37.6%, Ga—9.1% (ат.). Отношение Al : Ga сохраняет свой прежний характер, принимая значение 4.69 для  $\tau(\epsilon)$  и 4.13 для  $\tau(\gamma_2)$ , т. е. атомы галлия с большей вероятностью располагаются в решетке  $\tau(\gamma_2)$ . Отсюда можно сделать вывод, что  $\tau(\gamma_2)$ , по всей видимости, наследует состав фазы  $\gamma_2$ .

Таким образом, фазовый переход  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  имеет следующие черты: для образования  $\tau(\gamma_2)$  требуется длительная выдержка при повышенной температуре, что присуще переходам, протекаю-

щим по диффузионному механизму; превращение протекает без заметного изменения состава; выделение  $\tau(\gamma_2)$  происходит как по границам зерен, вдоль которых диффузия осуществляется с высокой скоростью, так и по выделенным кристаллографическим направлениям, что может быть обусловлено как сдвиговым характером превращения, так и более высокой скоростью диффузии, а также выигрышем упругой и/или поверхностной энергии вдоль этих направлений. Исходя из имеющихся данных, можно предположить, что превращение по своему характеру является массивным. Об этом также свидетельствует вид  $\tau(\gamma_2)$  — бесформенные массивы, отделенные от фазы, за счет которой происходит рост, волнистой границей, — растущей от интерфейса  $\tau(\epsilon) / \gamma_2$ , как показано на рисунке 3д. Однако в полной мере механизм превращения  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  в настоящий момент не ясен и требует дальнейшего исследования.

Микроструктура быстрозакаленных лент в исходном закаленном состоянии приведена на рис. 4. В обоих случаях микроструктура двухфазная дендритная. Приведенная на рисунке 4б микроструктура ленты, закаленной при  $v = 40$  м/с, была получена от поперечного сечения ленты, поэтому показывает структуру как вблизи контактной с колесом, так и вблизи внешней (неконтактной) поверхностей (отметим, что лента располагалась наклонно относительно плоскости шлифа, поэтому ширина полученного участка больше толщины ленты). Видно, что качественных отличий по фазовому составу вблизи обеих поверхностей не наблюдается, однако фазы имеют различную дисперсность. Это обусловлено неравномерностью скорости охлаждения, которая тем выше, чем ближе поверхность колеса. Элементный состав быстрозакаленных

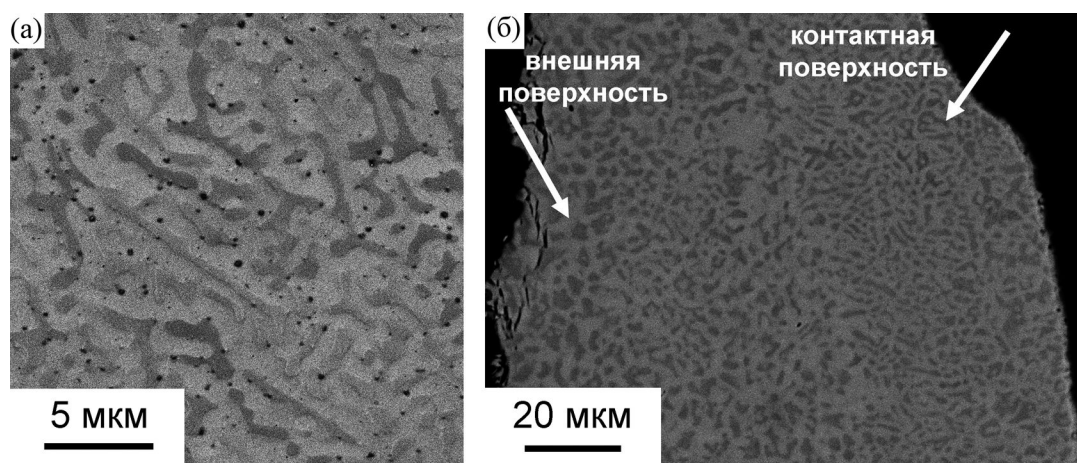


Рис. 4. Микроструктура исходных быстрозакаленных лент, закаленных при линейной скорости вращения медного колеса: а — 10 м/с, б — 40 м/с.

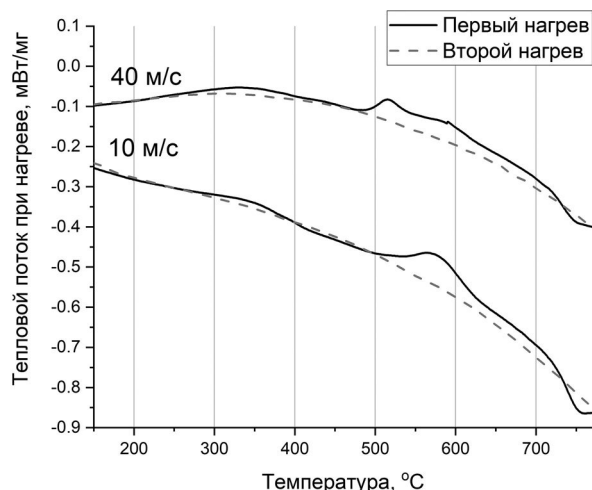


Рис. 5. Зависимости теплового потока при первом и повторном нагреве быстрозакаленных лент.

лент, определенный методом МРСА, составил Mn – 54.9%, Al – 36.3%, Ga – 8.8% (ат.) при  $v = 10$  м/с и Mn – 54.7%, Al – 36.4%, Ga – 8.9% (ат.) при  $v = 40$  м/с.

Подробный анализ фазового состояния лент, закаленных при  $v = 10$  м/с, был проведен авторами работы в более ранней статье [15]. Основным результатом работы [15] стало установление порядка фазовых переходов при нагреве: 1)  $\epsilon \rightarrow \gamma_2$ , 2)  $\epsilon \rightarrow \tau(\epsilon)$ , 3)  $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$  и параллельно 4)  $\tau(\epsilon) \rightarrow \beta$ , 5) растворение ( $\beta$ -Mn) в решетке  $\tau$ -фазы, 6) распад  $\tau$ -фазы. Рассмотрим, какие из приведенных закономерностей справедливы при более высокой скорости закалки.

С увеличением скорости охлаждения при переходе от закалки с ампулой к закалке в воду и к спиннингованию при  $v = 10$  м/с и 40 м/с не наблюдается монотонного изменения содержания фаз. Так, например, доля  $\gamma_2$ -фазы составляет при указанных обработках 68.7%, 32.1%, 57.6% и 46.3% соответственно. Таким образом, соотношение фаз, фиксируемое при закалке, определяется иными параметрами.

На рис. 5 представлены кривые зависимости теплового потока от температуры при нагреве быстрозакаленных лент. Сравнительный анализ показывает общее сходство наблюдаемых процессов при общем снижении температур фазовых переходов с увеличением скорости охлаждения. Однако в случае метастабильных фаз температура фазового перехода сильно зависит от скорости нагрева. Поэтому было проведено качественное установление последовательности фазовых переходов.

Для установления характера фазовых переходов быстрозакаленной при  $v = 40$  м/с ленты

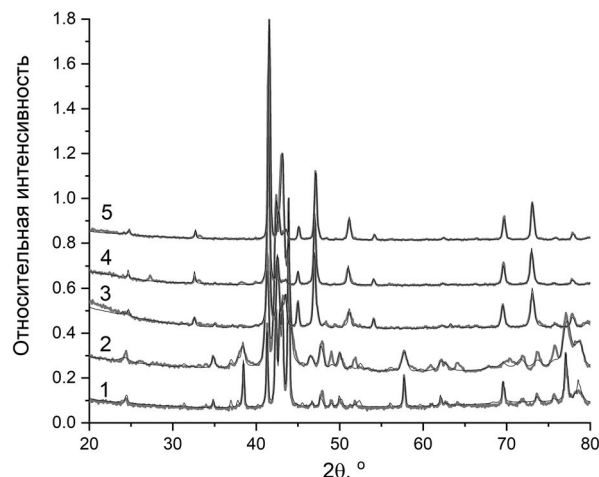


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы, закаленной при линейной скорости вращения колеса 40 м/с ленты в исходном – 1, и отожженной при различных температурах состояниях: 2 – 400°C, 3 – 550°C, 4 – 650°C, 5 – 700°C, тонкая линия – аппроксимация.

были проведены отжиги при различных температурах. Рентгенограммы отожженных образцов приведены на рис. 6, а результаты количественного фазового анализа в сравнении с аналогичными результатами для ленты, закаленной при  $v = 10$  м/с (рентгенограммы которых могут быть найдены в [15]), представлены на рис. 7. Общий ход кривых, показывающих изменения фазового состава, сохраняется при повышении скорости закалки. Отжиг при 400°C в обоих случаях приводит к росту содержания  $\gamma_2$  – фазы. Однако после отжига при 400°C лента, закаленная при  $v = 40$  м/с, демонстрирует наличие более 10%  $\tau$ -фазы, в то время как лента, закаленная при  $v = 10$  м/с, ее не содержала. Параметры решетки  $\tau$ -фазы составили  $a = 2.761 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.560 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.289$ . В обеих лентах после отжига при температуре 440°C сохраняется  $\epsilon$ -фаза (в количестве 15.3% и 19.4% при  $v = 10$  и 40 м/с. Однако, если в лентах, закаленных при  $v = 10$  м/с, отжиг при этой температуре приводит к началу образования  $\tau(\epsilon)$ , то лента, закаленная при  $v = 40$  м/с, содержит уже 14.3% этой фазы. Остальное составляет  $\gamma_2$ . При повышении температуры отжига до 525°C в структуре лент уже не обнаруживается  $\epsilon$ -фазы, которая полностью переходит в  $\tau(\epsilon)$ , рост содержания которой продолжается, и, вероятно, в  $\gamma_2$ . Одновременно с этим начинается выделение частиц ( $\beta$ -Mn). Учитывая низкую степень тетрагональности решетки  $\tau(\epsilon)$ , можно предположить, что она, как и в объемных образцах, обеднена по Ga и обогащена по Mn, вследствие чего ее стабильности снижена. Поэтому выделение частиц ( $\beta$ -Mn) объясняется распадом



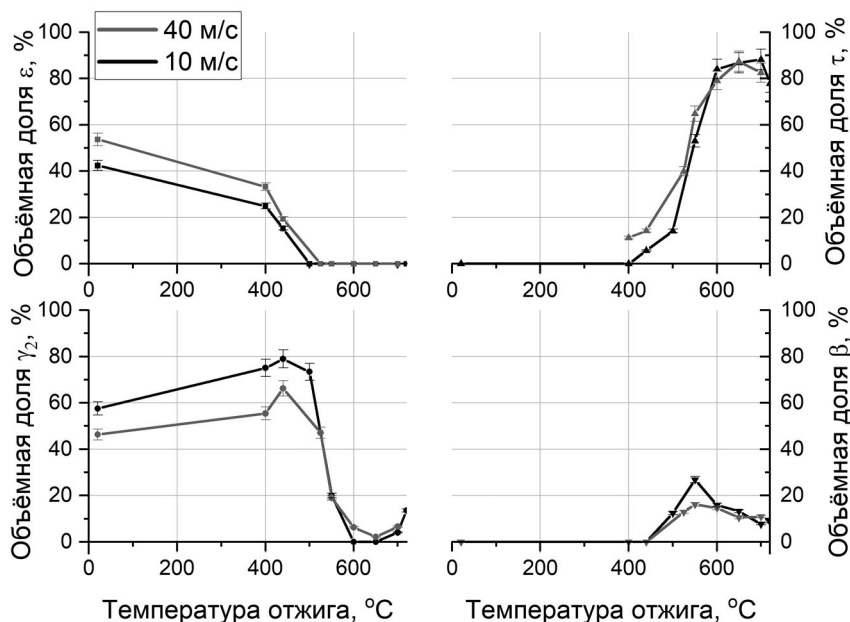


Рис. 7. Зависимости объемных долей фаз быстрозакаленных при  $v = 10$  м/с и при  $v = 40$  м/с лент от температуры отжига.

$\tau(\epsilon)$ . Максимум объемной доли частиц ( $\beta$ -Mn) был достигнут при температуре отжига  $550^\circ\text{C}$ , где он составил 16.3%, что меньше значения, полученного для лент, закаленных при  $v = 10$  м/с (26.9%). Однако учитывая дискретность набора температур отжигов и общее смещение тепловых эффектов на ДСК-кривых в сторону меньших температур при повышении значения  $v$  (рис. 5), истинный максимум концентрации ( $\beta$ -Mn) мог быть достигнут при меньшей температуре. Дальнейшее повышение температуры отжига привело к снижению концентрации ( $\beta$ -Mn).

Максимум содержания  $\tau$ -фазы в ленте, закаленной при  $v = 40$  м/с, в данной работе был достигнут после отжига при  $650^\circ\text{C}$  и составил 87.4% по объемной доле. Параметры решетки фазы при этом составили  $a = 2.760 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.620 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.312$ . Отношение параметров  $c/a$  заметно больше, чем отношение параметров  $\tau$ -фазы, образованной при температуре отжига  $400^\circ\text{C}$ . Причиной роста  $c/a$  является увеличение концентрации галлия в  $\tau$ -фазе с повышением доли  $\tau(\gamma_2)$  в славе.

Таким образом, закономерности фазовых переходов, выявленные для лент, закаленных при  $v = 10$  м/с, остаются справедливыми и при более высокой скорости закалки.

Температура распада  $\tau$ -фазы для лент при увеличении  $v$  слабо смещается в сторону меньших температур:  $750.0 \pm 2.3^\circ\text{C}$  при  $v = 10$  м/с и  $746.0 \pm 1.6^\circ\text{C}$  при  $v = 40$  м/с. Обе температуры существенно ниже, чем температура распада фер-

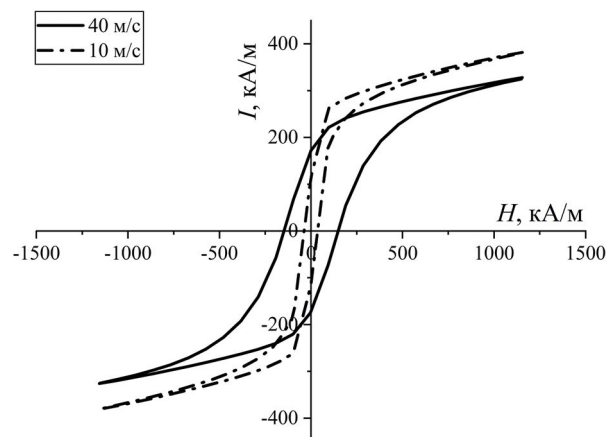


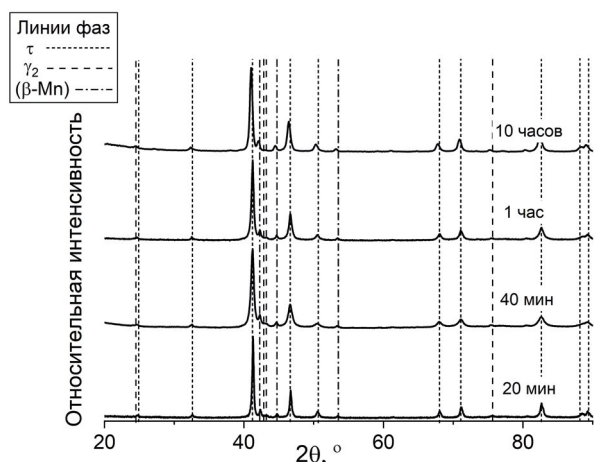
Рис. 8. Петли гистерезиса для лент, полученных при скорости вращения медного колеса 10 и 40 м/с.

ромагнитной фазы в массивных образцах, где она составляет  $780^\circ\text{C}$ .

Магнитные гистерезисные свойства лент, отожженных при температуре  $700^\circ\text{C}$ , были получены в поле, максимальное значение которого достигало 2 Тл, что ниже поля насыщения ( $\mu_0 H_a = 2K_1/I_s \approx 5.7$  Тл). Таким образом, представленные на рис. 8 петли гистерезиса являются частными. Значения свойств, определенных по петлям, показаны в табл. 2. Лента, закаленная при  $v = 40$  м/с, характеризуется более высокими значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, но более низкой максимальной намагниченностью в поле 2 Тл. Повышение

**Таблица 2.** Магнитные гистерезисные свойства лент, отожженных при 700°C

$v$ , м/с	$I_r$ , кА/м	$I_{max}$ , кА/м	$H_c$ , кА/м
10	97	410	35
40	175	352	149



**Рис. 9.** Рентгенограммы быстрозакаленных при  $v = 10$  м/с лент, отожженных при 700°C в течение различного времени.

остаточной намагниченности  $I_r$  и коэрцитивной силы  $H_c$  может быть обусловлено измельчением размера зерна, которое было продемонстрировано на сплаве  $Mn_{53}Al_{47}$  в статье [12]. В данной статье, однако, было показано, что ленты  $\tau$ -MnAl при быстрой закалке приобретают структуру  $\epsilon$ -фазы, которая при последующем отжиге превращается в  $\tau$ -фазу без существенного изменения размеров зерна. В настоящей работе исходная структура являлась двухфазной, причем фазовые составляющие имели вид не зерен, а дендритов. Поэтому объяснение наблюдаемого эффекта требует проведения в будущем дополнительных исследований зеренной структуры отожженных лент. Максимальная намагниченность  $I_{max}$ , достигаемая в данной работе, является относительно низкой: намагниченность насыщения двойных сплавов  $\tau$ -MnAl составляет около 600 кА/м. Это объясняется приложением поля, не приводящего к намагничиванию до насыщения. В работе [16] на быстрозакаленных при  $v = 30$  м/с лентах состава  $Mn_{55}Al_{45}$  были достигнуты следующие свойства в поле 1.7 Тл:  $H_c = 185$  кА/м (2.32 кЭ),  $\sigma_{max} \approx 64.4$  А $\times$ м<sup>2</sup>/кг (что соответствует  $I_{max} \approx 335$  А/м), что достаточно близко к свойствам лент, закаленных при  $v = 40$  м/с. Более низкая  $I_{max}$  при более высокой скорости  $v$  может объясняться тем, что большее количество

межзеренных границ затрудняет намагничивание образца путем смещения доменной стенки.

Ленты, закаленные при  $v = 10$  м/с, также исследовались на температурную стабильность  $\tau$ -фазы путем выдержки при температуре 700°C в течение разного времени от 20 мин до 10 ч (рис. 9). Авторы работы [7] исследовали стабильность массивного образца состава  $Mn_{55}Al_{38.57}Ga_{6.43}$  при температуре 700°C. Согласно их статье, первые признаки присутствия равновесных фаз появлялись на рентгенограммах спустя 4 ч. После выдержки в течение 24 ч отмечалось присутствие более 77%  $\tau$ -фазы. По результатам РСА быстрозакаленные ленты содержат некоторое количество равновесных фаз уже спустя 20 минут выдержки:  $\tau - 88.2 \pm 4.4\%$ ,  $(\beta-Mn) - 7.7 \pm 0.4\%$ ,  $\gamma_2 - 4.1 \pm 0.2\%$ . Видно, что при повышении продолжительности выдержки происходит увеличение интенсивности линий  $(\beta-Mn)$ , являющейся продуктом распада  $\tau$ -фазы. Однако линии  $\gamma_2$  после 10-часовой выдержки на рентгенограмме отсутствуют, что говорит о том, что данная фаза завершила превращение в  $\tau$ -фазу. После 10-часовой выдержки наблюдается следующий фазовый состав:  $\tau - 89.4 \pm 4.5\%$ ,  $(\beta-Mn) - 10.6 \pm 0.5\%$ . Таким образом, содержание  $(\beta-Mn)$  возросло всего на 3%, что говорит о высокой термической стабильности быстрозакаленных лент, легированных Ga. Как было показано на массивных образцах, склонность к распаду с выделением  $(\beta-Mn)$  проявляет фаза  $\tau(\epsilon)$ . Вероятнее всего, длительная выдержка при 700°C приводит к дораспаду фазы  $\tau(\epsilon)$ , который наблюдался и при более низкой температуре отжига. Оставшаяся ферромагнитная фаза  $\tau(\gamma_2)$ , проявляющая более высокую термодинамическую стабильность, способна сохраняться при температурах, близких к температуре распада, в течение длительного времени.

### ВЫВОДЫ

1. Повышение скорости охлаждения массивных образцов приводит к изменению фиксируемого при закалке состояния: от  $\tau + \gamma_2$  при закалке с ампулой к  $\epsilon + \gamma_2$  при закалке в воду. При проведении дальнейшего нагрева происходят фазовые превращения  $\epsilon \rightarrow \tau(\epsilon)$  (только в закаленном в воду образце) и  $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$  (в обоих образцах). Температура фазового перехода  $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ , измеренная при непрерывном нагреве, снизилась при повышении скорости охлаждения. Особенности структуры  $\tau(\gamma_2)$ -фазы, а также кинетики фазового перехода  $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$  позволяют предположить, что  $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$  протекает по массивному механизму.

2. Существенное повышение скорости закалки с переходом от массивных образцов к бы-

строзакаленным лентам приводит к изменению закономерностей фазовых превращений относительно массивных образцов. Это проявляется в выделении частиц ( $\beta$ -Mn) при низких температурах и последующим их растворением при высоких. При повышении линейной скорости вращения медного колеса происходит смещение фазовых переходов в область более низких температур. Выделить точные температуры фазовых переходов, протекающих в лентах, нельзя. Так как участвующие в переходах фазы являются метастабильными, поэтому сами переходы протекают в интервалах температур, а температура начала перехода определяется кинетикой нагрева.

3. Повышение скорости быстрой закалки приводит к повышению коэрцитивной силы и снижению максимальной намагниченности в ненасыщающем поле.

4. Длительная выдержка (10 ч) быстрозакаленных лент при температуре 700°C не привела к существенному изменению доли ферромагнитной фазы, что свидетельствует о высокой термической стабильности ферромагнитной фазы, получаемой в быстрозакаленных лентах.

Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00161 <https://rscf.ru/project/23-13-00161/>, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap // *Scripta Mater.* 2012. V. 67. P. 524–529.
2. Kontos S., Ibrayeva A., Leijon J., Möreé G., Frost A.E., Schönström L., Gunnarsson K., Svedlindh P., Leijon M., Eriksson S. An Overview of MnAl Permanent Magnets with a Study on Their Potential in Electrical Machines // *Energies.* 2020. V. 13. P. 5549 (1–14).
3. Smith Stegen K. Heavy Rare Earths, Permanent Magnets, and Renewable Energies: An Imminent Crisis // *Energy Policy.* 2015. V. 79. P. 1–8.
4. Passenger for Sustainable and Efficient RE-Free Magnets [электронный ресурс]: Developing Sustainable Rare-Earth-Free Permanent Magnets, URL: <https://passenger-project.eu/> (дата обращения 12.12.2023).
5. Zhao S., Wu Y., Zhang C., Wang J., Fu Z., Zhang R., Jiang C. Stabilization of  $\tau$ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys // *J. Alloys Compounds.* 2018. V. 755. P. 257–264.
6. Mix T., Bittner F., Müller K.-H., Schultz L., Woodcock T.G. Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable // *Acta Mater.* 2017. V. 128. P. 160–165.
7. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // *Results in Mater.* 2020. V. 5. P. 100068 (1–4).
8. Zhao S., Wu Y., Jiao Z., Xu Y., Wang J., Zhang T., Jiang C. Evolution of Intrinsic Magnetic Properties in L10 Mn–Al Alloys Doped with Substitutional Atoms and Correlated Mechanism: Experimental and Theoretical Studies // *Phys. Rev. Applied.* 2019. V. 11. P. 064008 (1–13).
9. Zhao H., Yang W.Y., Shao Z.Y., Tian G., Zhou D., Chen X.P., Xia Y.H., Xie L., Liu S.Q., Du H.L., Han J.Z., Wang C.S., Yang Y.C., Yang J.B. Structural evolution and magnetic properties of L1<sub>0</sub>-type Mn<sub>54.5</sub>Al<sub>45.5-x</sub>Ga<sub>x</sub> (x = 0.0, 15.0, 25.0, 35.0, 45.5) phase // *J. Alloys Compounds.* 2016. V. 680. P. 15–19.
10. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // *Metal Sci. Heat Treatment.* 2000. V. 42. № 7–8. P. 309–313
11. Fang H., Kontos S., Ångström J., Cedervall J., Svedlindh P., Gunnarsson K., Sahlberg M. Directly obtained  $\tau$ -phase MnAl, a high performance magnetic material for permanent magnets // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 237. P. 300–306.
12. Jia Y., Wu Y., Xu Y., Zheng R., Zhao S., Skokov K.P., Maccari F., Aubert A., Gutfleisch O., Wang J., Wang H., Zou J., Jiang C. Roadmap towards optimal magnetic properties in L1<sub>0</sub>-MnAl permanent magnets // *Acta Materialia.* 2023. V. 245. P. 118654 (1–16).
13. Mix T., Müller K.-H., Schultz L., Woodcock T.G. Formation and magnetic properties of the L10 phase in bulk, powder and hot compacted Mn–Ga alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 391. P. 89–95.
14. Bittner F., Schultz L., Woodcock T.G. Twin-like defects in L1<sub>0</sub> ordered  $\tau$ -MnAl–C studied by EBSD // *Acta Mater.* 2015. V. 101. P. 48–54.
15. Fortuna A.S., Morozova T.A., Karpenkov D.Yu., Gorchshenkov M.V. Features of Phase Composition and Structure of Rapidly Quenched Ferromagnetic Mn–Al–Ga Alloy // *Phys. Met. Metal.* 2024. V. 125. № 2. P. 196–202.
16. Xiang Z., Deng B., Zhang X., Wang X., Cui E., Yu L., Song Y., Lu W. Nanocrystalline MnAlV rare-earth-free Permanent Magnetic Alloys with Improved Magnetization and Thermal Stability // *Intermetallics.* 2020. V. 116. P. 106638 (1–6).

## PHASE-STRUCTURAL STATE OF $\tau$ -MnAl(Ga) ALLOYS PREPARED AT DIFFERENT COOLING RATES

A. S. Fortuna<sup>1</sup>, \*, N. M. Vazhinskiĭ<sup>1</sup>, K. S. Nechaev<sup>1</sup>, T. A. Morozova<sup>1</sup>,  
M. V. Gorshenkov<sup>1</sup>, D. Yu. Karpenkov<sup>1</sup>, and E. S. Maljutina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia

\*e-mail: fortuna.as@misis.ru

An alloy with a nominal composition of  $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$  is prepared by four different methods which ensure different cooling rates. Two bulk samples are prepared by induction melting followed by water quenching from a homogenizing temperature of 1100°C; one of the samples was sealed in a quartz ampoule and subjected to water quenching, whereas the other sample directly was subjected to water quenching. Two samples are prepared in the form of ribbons by quenching from the melt on a rotating copper wheel at linear speeds of 10 and 40 m/s. Thus, samples quenched at different rates are prepared. For these samples, regularities of phase transitions occurred during heating are determined, and difference in the regularities for the bulk and rapidly quenched samples are found. Based on the data obtained, we make an assumption that the  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  phase transition has features of a bulk transition. Magnetic hysteretic properties of the rapidly quenched ribbons are measured. The high thermal stability of the rapidly quenched ribbons alloyed with gallium is shown.

*Keywords:* MnAl, hard magnetic materials, microstructure, phase transformations, rapid quenching

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.56

### ВЛИЯНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© 2024 г. Ю. В. Хлебникова<sup>а</sup>\*, И. Л. Яковлева<sup>а</sup>, Л. Ю. Егорова<sup>а</sup>, Т. Р. Суаридзе<sup>а</sup>,  
Н. Л. Черненко<sup>а</sup>, В. В. Рябов<sup>б</sup>, С. В. Коротовская<sup>б</sup>, Е. И. Хлусова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

\*e-mail: yulia\_kh@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Исследована структура и механические свойства листового проката толщиной 40 мм из низкоуглеродистой низколегированной стали, подвергнутой термомеханической обработке по различным режимам. Установлены структурные факторы, влияющие на получение высоких механических свойств. Показано, что комплексная обработка, включающая закалку с прокатного нагрева и высокотемпературный отпуск с последующим дополнительным циклом закалки и отпуска, приводит к формированию однородной по сечению листового проката фрагментированной бейнитной структуры с дисперсными карбидами ниобия и цементитного типа. Такая структура обеспечивает предел текучести не менее 630 МПа в сочетании с высокими значениями работы удара при отрицательных температурах и уровне пластичности  $\delta \approx 20\%$ .

**Ключевые слова:** низкоуглеродистая сталь, листовый прокат, закалка с прокатного нагрева, отпуск, структура, речный бейнит, цементит, карбиды ниобия, предел текучести, работа удара

**DOI:** 10.31857/S0015323024060104, **EDN:** WQKUNM

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие при производстве изделий для нефтегазовой и строительной отрасли, в тяжелом машиностроении и судостроении применяются низкоуглеродистые экономнолегированные стали. Ответственные элементы крупномасштабных сварных конструкций с высокой эксплуатационной надежностью, работающие в сложных напряженных состояниях, а также при экстремально низких температурах в акватории Северного Ледовитого океана, должны быть изготовлены из сталей, обладающих оптимальным сочетанием прочности, пластичности, коррозионной стойкости, хладостойкости и свариваемости. Поскольку одним из основных требований к изделиям из таких сталей является хорошая свариваемость, то существует необходимость в ограничении углеродного эквивалента стали и, соответственно, снижении содержания углерода, которое, в свою очередь, ведет к снижению прочностных характеристик стали. Поэтому основным способом производства хла-

достойких свариваемых сталей является термомеханическая обработка (ТМО), позволяющая эффективно упрочнить сталь и одновременно повысить ударную вязкость [1].

Наибольшее распространение при производстве листового проката из низкоуглеродистой легированной стали получил технологический цикл, включающий закалку с прокатного нагрева (ЗПН) с последующей термообработкой по различным режимам, как правило включающим высокотемпературный отпуск.

Совершенствование технологии производства листового проката из низкоуглеродистых сталей для улучшения технологических и механических характеристик предусматривает в первую очередь получение новых знаний о фазовых и структурных превращениях, протекающих в разных термо-кинетических условиях  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Так, авторы [2], анализируя изменения структуры в зависимости от режимов термоулучшения листового проката стали марки 09ХГН2МД с пределом текучести не ме-

нее 690 МПа, установили особенности карбидообразования при высоком отпуске, влияющие на уровень механических свойств. Влияние микролегирования на фазовые превращения и структуру низкоуглеродистых сталей рассмотрено в работах [3–8]. В частности, в работе [3] было показано, что ниобий в низкоуглеродистых сталях категорий прочности (КП) 420, 620, 690, 750 и 890 независимо от общего уровня легирования существенно замедляет рекристаллизацию во всем температурном диапазоне горячей прокатки. Неоднозначное влияние ванадия и ниобия на кинетику  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения отмечалось в работах [4–7]. В работе [8] показано, что снижение содержания хрома до 0.42% оказывает благоприятное влияние на хладостойкость и трещиностойкость низкоуглеродистых сталей. Получению высоких значений ударной вязкости при снижении температуры  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения способствует формирование ультрамелкозернистой структуры [9–14]. В монографиях [15, 16] обобщены и проанализированы структуры и свойства свариваемых трубных низкоуглеродистых сталей, формирующиеся в процессе термомеханической обработки.

Предметом обсуждения в работах [17–19] являются вопросы коррозионной стойкости низкоуглеродистых сталей. В работах [20, 21] проведено моделирование роста аустенитного зерна в низколегированных сталях при аустенитизации, в [22, 23] установлена взаимосвязь между формирующейся в ходе термомеханической обработки структурой стали и уровнем механических свойств. Было выяснено, что в низкоуглеродистых низколегированных сталях выделение карбидной фазы по границам  $\alpha$ -кристаллов или в теле кристаллов не позволяет интерпретировать бейнит как верхний, образующийся в области высоких температур  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения,

или нижний, образующийся в области низких температур. Неоднозначные данные о влиянии дополнительной термообработки после ЗПН на структурно-фазовое состояние и свойства низкоуглеродистой стали делают необходимым проведение дополнительных исследований.

Цель настоящей работы – анализ влияния технологии изготовления листового проката из низкоуглеродистой стали марки 09ХН2МБ на ее структуру и механические свойства.

## МЕТОДИКА

Исследовали промышленный листовой прокат толщиной 40 мм из низкоуглеродистой стали марки 09ХН2МБ. Содержание основных легирующих элементов (исключая серу, фосфор, мышьяк, азот, бор и олово, содержание которых составляет тысячные и десятитысячные доли процента) представлено в табл. 1.

Исследована структура листового проката после обработки по четырем различным схемам. Два листа после ЗПН по двум режимам без дополнительной обработки (№ 1 и № 2), один лист после ЗПН и высокого отпуска (ЗПН+О, № 3) и один лист после ЗПН и комплексной обработки, включающий высокий отпуск и последующую повторную закалку с высоким отпуском (ЗПН+О+З+О, № 4). Все механические испытания проведены в “НИЦ Курчатовский институт – ЦНИИ КМ Прометей”, полученные характеристики представлены в табл. 2.

Образцы для электронно-микроскопического исследования вырезали из приповерхностного слоя и центральной части листа, плоскость поверхности фольги во всех случаях была параллельно поверхности листа.

Электронно-микроскопическое исследование тонких фольг на просвет выполнено по стандартной методике на электронных микроскопах JEM 200-CX при ускоряющем напряжении 160 кВ и Теспаі G<sup>2</sup>30 Twin при ускоряющем напряжении 300 кВ. Тонкие фольги изготовлены электролитическим способом в стандартном реактиве Ленуара. Идентификацию структурных составляющих и состава карбидной фазы прово-

**Таблица 1.** Основные легирующие элементы в исследуемой стали (в мас.%)

C	Si	Mn+Ni+Cu	Cr+Mo	Al	V+Nb+Ti
0.09	0.26	2.89	0.68	0.03	0.04

**Таблица 2.** Обработка и механические свойства листового проката

Номер листа	Обработка	Температура отпуска, °С	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	Работа удара, $KV^{-40}$ , Дж
№ 1	ЗПН1 (температура закалки 920°С)	–	930	860	10.5	–	93–134
№ 2	ЗПН2 (температура закалки 945°С)	–	890	750	9.5	–	109–123
№ 3	ЗПН+О	600	780	700	19.5	69	141–189
№ 4	ЗПН+О+З+О	580	710	630	20.0	73	208–247

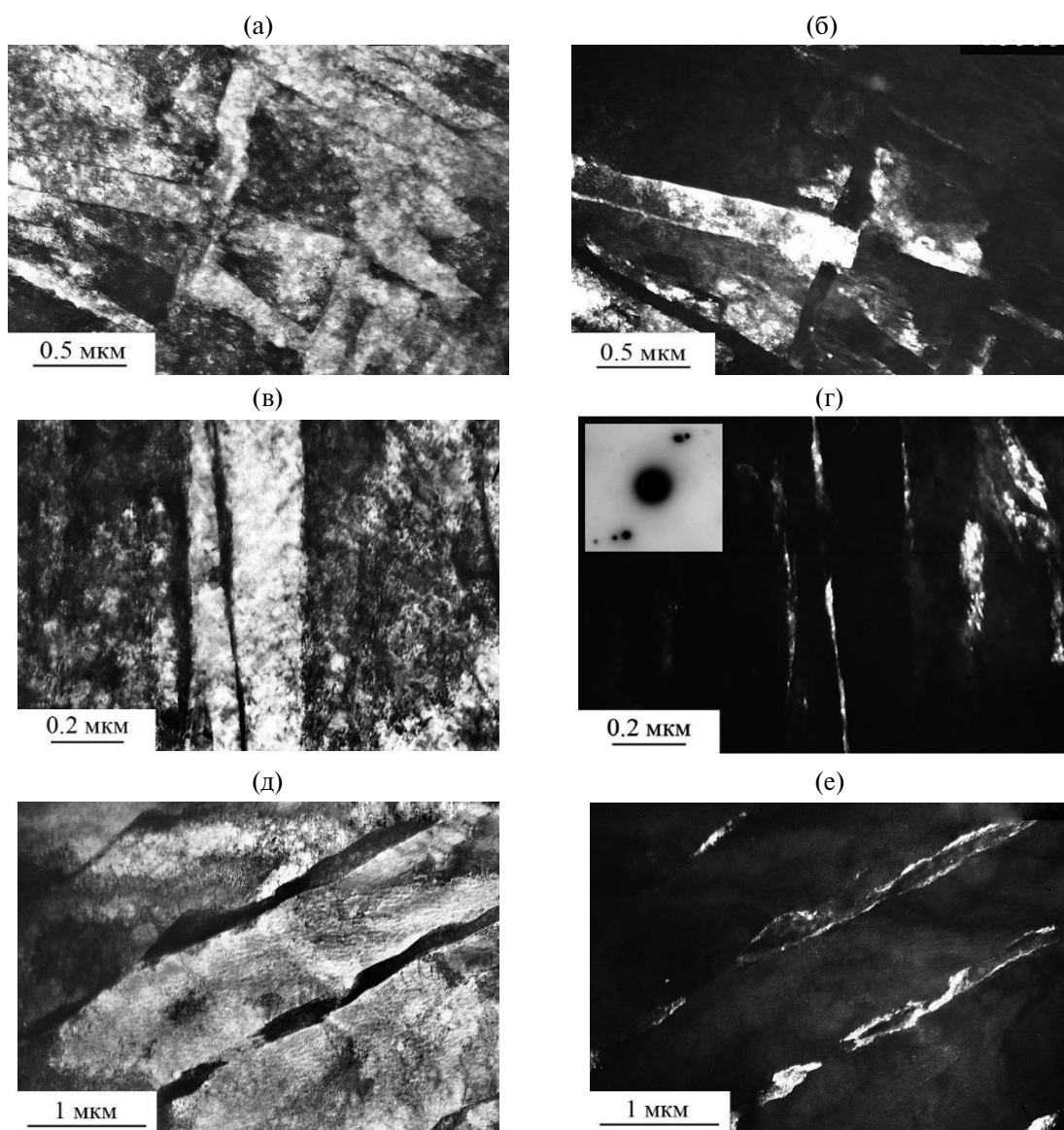
дили на основе анализа темнопольных изображений и электронно-дифракционных картин. В ряде случаев межплоскостные расстояния, соответствующие наблюдаемым на микродифракциях рефлексам, определяли непосредственно в колонне микроскопа Tescan G<sup>2</sup>30 Twin.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

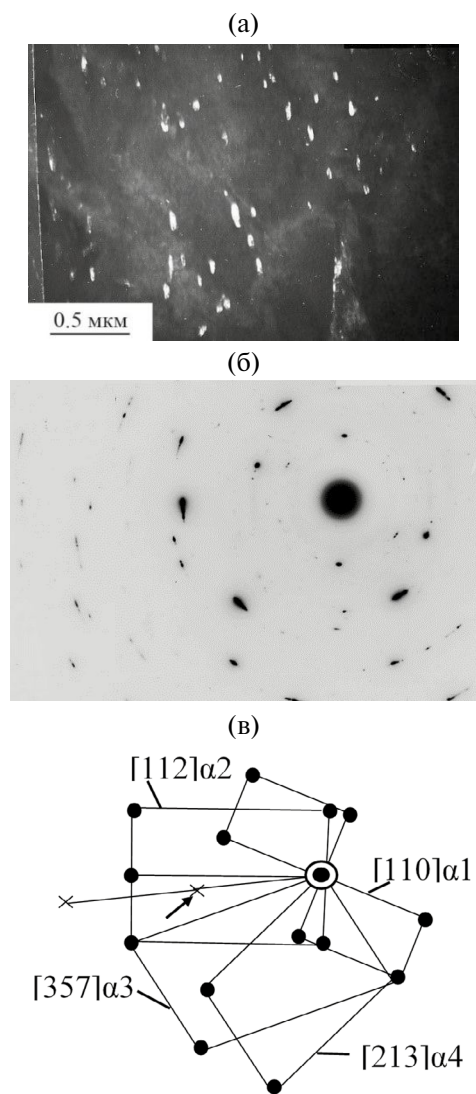
В первую очередь анализировали структуру листов № 1 и № 2 после ЗПН без дополнительной термообработки, режимы ЗПН1 и ЗПН2 отличались температурой закалки: лист № 1 был закален от температуры 920°C, лист № 2 был за-

кален от температуры 945°C. Структура приповерхностного слоя исследуемых образцов приведена на рис. 1.

После ЗПН1 на поверхности листа № 1 сформировалась мартенсито-бейнитная структура в основном речной морфологии. Для речного мартенсита характерно сочленение реек типа “паркет”, как например, на рис. 1а. Можно отметить частичную фрагментацию реек и высокую плотность дислокаций. Темнопольное изображение на рис. 1б демонстрирует заметную разориентацию в пределах отдельной мартенситной рейки, проявляющуюся в разном контрасте по длине рейки, при этом соответствующий дан-



**Рис. 1.** Участки речного мартенсита с прослойками остаточного аустенита в приповерхностном слое листов № 1 (а–г) и № 2 (д, е); а, в, д – светлопольные изображения; б – темнопольное изображение в совмещенном рефлексе мартенсита  $g_1=121\alpha$  и аустенита  $g_2=113\gamma$ ; г, е – темнопольные изображения в рефлексе остаточного аустенита  $g=002\gamma$ .



**Рис. 2.** Участок структуры приповерхностного слоя листа № 2 с карбидами: а – темнопольное изображение в рефлексе цементита  $g=313_{Fe_3C_3}$ ; б – электронограмма; в – схема расшифровки, рефлекс  $g=313_{Fe_3C_3}$  указан стрелкой.

ной ориентировке рефлекс на электронно-дифракционной картине “вытянут” в азимутальном направлении. Участки неречного строения (как мартенсита, так и глобулярного бейнита) составляют относительно небольшую долю, по оценке примерно 30–40 полей зрения – около 30%. На дифракционных картинах наряду с рефлексами  $\alpha$ -фазы обнаруживаются рефлексы  $\gamma$ -фазы. На темнопольном изображении, полученном в рефлексе  $\gamma$ -фазы, в отражающем положении находятся прослойки остаточного аустенита, располагающиеся между мартенситными рейками (рис. 1в, г), толщина прослоек составляет около 30–40 нм. Фрагмент электронограммы с

рефлексами  $g=111_\gamma$  и  $g=110_\alpha$  на врезке к рис. 1г демонстрирует выполнение ориентационных соотношений (О.С.) Курдюмова–Закса между мартенситом и остаточным аустенитом.

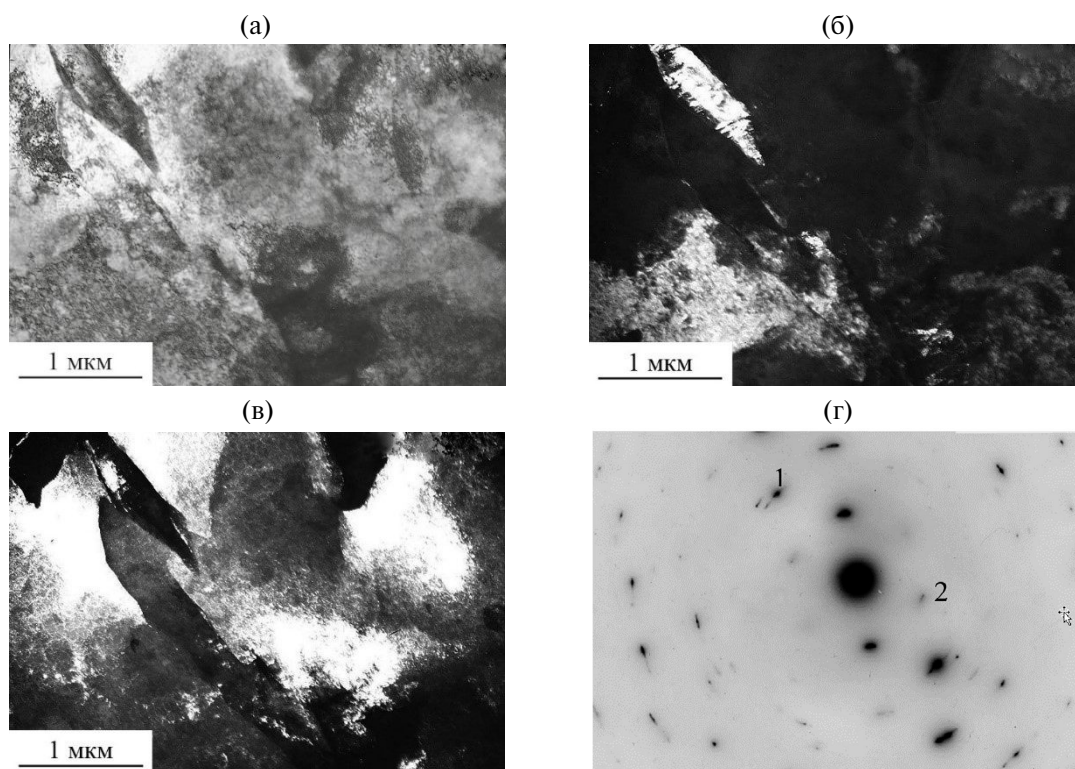
Структура приповерхностного слоя листа № 2 после ЗПН2 показана на рис. 1д, е. Так же, как в листе № 1, в данном листе структура характеризуется преобладанием  $\alpha$ -кристаллов речной морфологии и наличием прослоек остаточного аустенита. В силу наличия между аустенитом и мартенситом ориентационной связи почти всегда на темнопольных изображениях в рефлексах остаточного аустенита “подсвечивают” рейки одной из ориентаций  $\alpha$ -фазы.

На рис. 2 представлен участок структуры приповерхностного слоя листа № 2 с группой коротких реек бейнитных кристаллов, разделенных субграницами, на которых наблюдается выделение карбидной фазы в виде равноосных и эллипсоидных частиц размером от 30 до 120 нм. Некоторые карбидные частицы имеют форму коротких пластинок со скругленными краями. Дифракционная картина и схема ее расшифровки, приведенные на рис. 2б, в, содержат рефлексы  $\alpha$ -фазы, принадлежащие 4 ориентировкам, а также единичные карбидные рефлексы, отмеченные на схеме крестиками. Карбидная фаза идентифицирована как  $Fe_3C$ .

В структуре центральной зоны листа № 1 можно отметить небольшое увеличение доли бейнитной составляющей глобулярной морфологии по сравнению с приповерхностным слоем (рис. 3). Области неречного строения, что особенно хорошо видно на темнопольных изображениях, имеют развитую дислокационную субструктуру, унаследованную от деформированного состояния (рис. 3б, в). Такая ячеистая структура, как и фрагментированная, положительно влияет на прочностные свойства. В то же время наличие в структуре клиновидных элементов, на границах которых неизбежно возникает повышенный уровень напряжений, приводящий к зарождению трещин. Это будет способствовать снижению работы удара и пластических характеристик, если такие элементы попадают в зону надреза при механических испытаниях. Короткие рейки  $\alpha$ -фазы в отдельных случаях содержат выделения карбидных частиц эллипсоидной формы, длина которых достигает 50–80 нм. Прослойки остаточного аустенита встречаются крайне редко.

В центральной части листа № 2 в исследуемых полях зрения областей с речной мартенситной структурой не обнаружено. Бейнит состоит из кристаллов речной и глобулярной морфологии, соотношение которых примерно одинаково (рис. 4). Рейки бейнита имеют зачастую скру-





**Рис. 3.** Участок смешанной структуры центральной зоны листа № 1: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе  $g_1=121_\alpha$ ; в – темнопольное изображение в рефлексе  $g_2=110_\alpha$ ; г – электронограмма.

ленные края, что и позволяет идентифицировать их как бейнит, а не мартенсит. Кроме того, скругленные края рек косвенно могут указывать на снижение температурного градиента при охлаждении металла центральной зоны листа по сравнению с поверхностью (рис. 4а). Бейнитные кристаллы были образованы из полигонизованного горячедеформированного аустенита, поэтому в рейках часто формируется разориентированная субструктура по типу полигонизованной (рис. 4б). Разориентировка между отдельными фрагментами составляет  $3^\circ-5^\circ$ .

В бейните присутствуют карбидные частицы равноосной и эллипсоидной формы. Темнопольный и электронно-дифракционный анализ свидетельствуют о реализации в большинстве проанализированных участков О.С. Багаряцкого, если исходить из параллельности плоскостей  $(011)_{Fe3C} \parallel (011)_\alpha$ . Все выявленные в структуре карбиды идентифицированы как цементит, карбиды другого химического состава в структуре этого листа не обнаружено.

По границе глобулярного и реечного бейнита обнаружены “островки” МА (мартенсито-аустенитной) составляющей (рис. 4в, г). Известно, что так называемая МА-составляющая формируется в структуре низкоуглеродистых сталей схожего химического состава при некоторых ре-

жимах термомеханической обработки и на оптических микрофотографиях часто выглядит, как рекристаллизованное зернышко неправильной формы [15, 24]. Считается, что МА-составляющая является продуктом распада обогащенного углеродом аустенита в структуре верхнего бейнита. Влияние этой структурной составляющей на свойства проката может быть неоднозначным, поскольку важными параметрами являются степень ее дисперсности и характер распределения в структуре. В малых количествах и в том случае, когда формируется очень дисперсная мартенсито-аустенитная структура, можно ожидать повышения прочностных свойств (положительное влияние на свойства аналогично выделению в структуре дисперсных частиц таких фаз, как например, карбиды, нитриды и т.д.). Однако известно, что большое количество МА-составляющей в структуре и ее локализация по границам зерен ведет к снижению такой важной характеристики, как ударная вязкость стали [15, 24].

Обычно маленькие островки МА-составляющей распределены между кристаллами  $\alpha$ -фазы или покрывают поверхность бейнитных зерен. В нашем случае островки локализованы в пространствах между торцевыми краями бейнитных рек, расположенными под углом к границе глобулярного бейнита. Островки в данном сечении

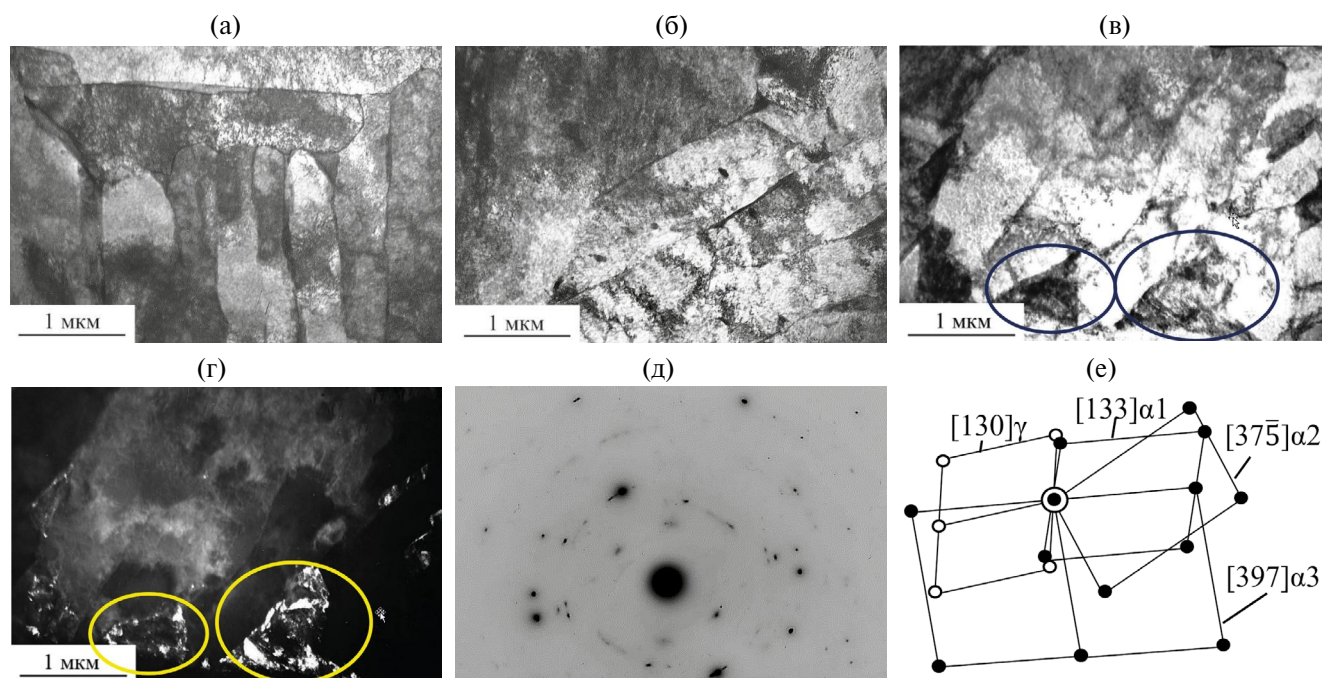


Рис. 4. Структура речного (а) и глобулярного (б) бейнита с островками МА-составляющей (в–е) в центральной зоне листа № 2: а, б, в – светлопольные изображения разных участков структуры; г – темнопольное изображение в рефлексе аустенита  $g=131\gamma$ ; д – электронограмма с участка “в”; е – схема расшифровки.

фольги имеют треугольную, или близкую к треугольной, форму (на рис. 4в и г два таких участка выделены овалами). Мартенситные участки в МА-составляющей разделены участками остаточного аустенита, не имеющими правильной формы. Доля МА-составляющей в структуре невелика (не более 3%), но сосредоточена она вся в центральной зоне листа.

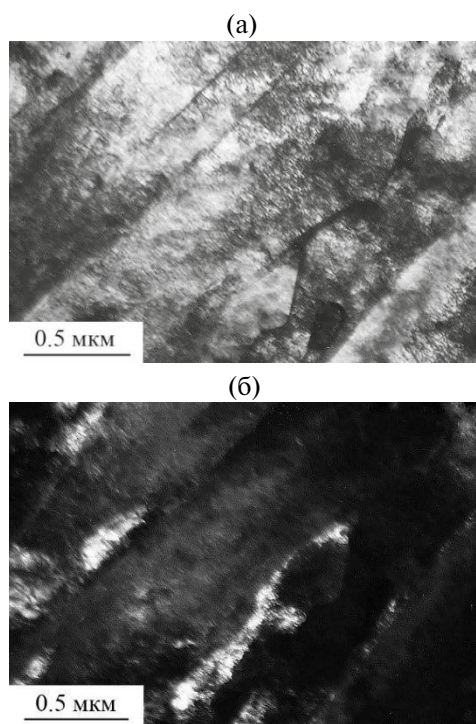
Темнопольное изображение на рис. 4г получено в аустенитном рефлексе  $g=131\gamma$ , этот рефлекс расположен рядом с рефлексом  $\alpha$ -фазы  $g=121\alpha$ , что указывает на реализацию ориентационных соотношений Курдюмова–Закса между аустенитом и мартенситом.

Итак, при изучении структуры листового проката № 1 и № 2 установлено, что в обоих листах формируется мартенсито-бейнитная структура различной морфологии с высокой плотностью дислокаций в речной структуре. В листе № 2 субструктура  $\alpha$ -фазы более развитая, рейки часто разбиты на субзерна, границы реек искривлены. Оба листа подвергались ЗПН, но различались температурой закалки: лист № 1 был закален от температуры  $920^\circ\text{C}$ , лист № 2 был закален от температуры  $945^\circ\text{C}$ , что привело к разному количеству сохранившегося в структуре остаточного аустенита. Лист № 1 с большим количеством остаточного аустенита в структуре, особенно в приповерхностных слоях листа, обладает чуть более высокой пластичностью и за-

метно более высокими прочностными характеристиками, чем лист № 2 (табл. 2).

Высокотемпературный отпуск после ЗПН (лист № 3) не привел к нарушению речной морфологии в структуре стали. Преобладающей структурной составляющей приповерхностного слоя является речной бейнит. Ширина бейнитных реек составляет в среднем  $0.3\text{--}0.5\ \mu\text{m}$  (рис. 5). Внутри реек наблюдается неоднородная дислокационная структура, участки с разреженными сетками дислокаций чередуются с областями с высокой плотностью, иногда с поперечными субграницами. На дифракционной картине идентифицируются рефлексы  $\alpha$ -фазы, рефлексов  $\gamma$ -фазы не обнаружено. Можно отметить, что доля кристаллов  $\alpha$ -фазы речной морфологии и доля участков глобулярного бейнита примерно одинакова.

Изменение структуры центральной части листа № 3 характеризуется уменьшением доли кристаллов  $\alpha$ -фазы речной морфологии с одновременным увеличением количества карбидов внутри кристаллов глобулярного бейнита (рис. 6). Присутствующие выделения карбидной фазы, размер которых составляет  $50\text{--}100\ \text{nm}$ , идентифицированы как цементит. Есть области глобулярного бейнита с вытянутыми выделениями цементита длиной до  $200\text{--}300\ \text{nm}$ , имеющими одно кристаллографическое направление в пределах бейнитного зерна, в то время как в от-



**Рис. 5.** Участок структуры приповерхностного слоя листа № 3 с речным бейнитом: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе  $\alpha$ -фазы  $g=011$ .

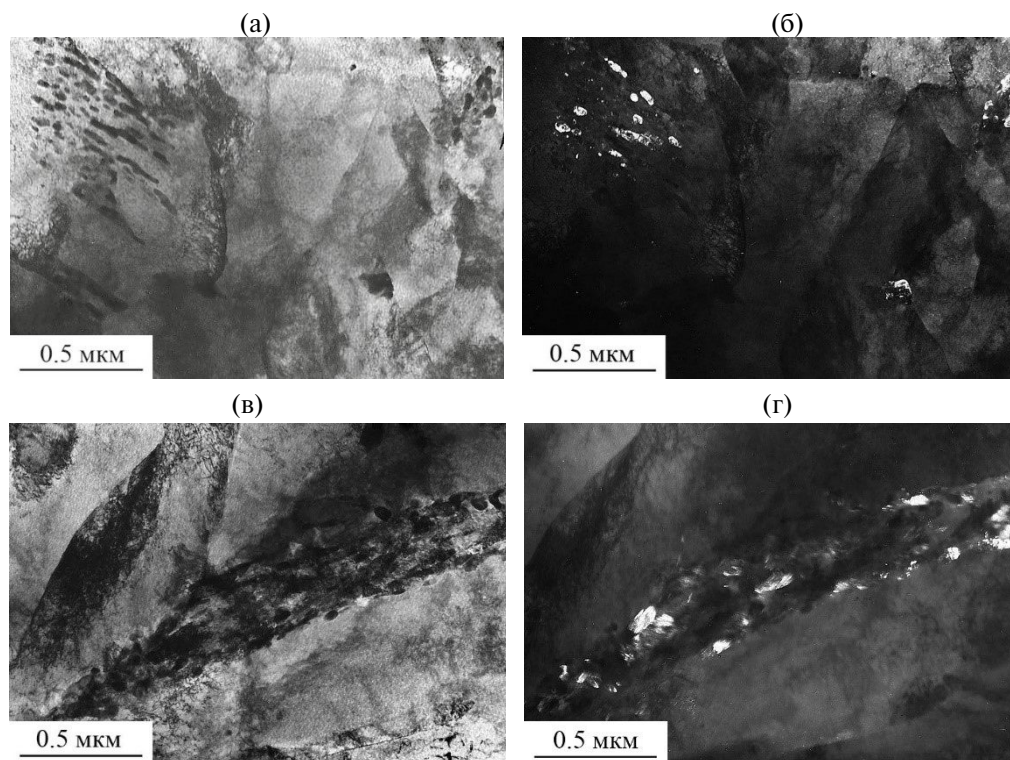
пущенном мартенсите всегда насчитывается несколько кристаллографических ориентаций выделяющихся цементитных частиц (рис. 6б).

На темнопольном изображении на рис. 6г в отражающем положении находятся частицы цементита, которые располагаются вдоль границы, разделяющей области гранулярного и пластинчатого бейнита. Размер частиц карбидной фазы составляет от 40 до 100 нм.

Немногочисленные мартенситные кристаллы, обнаруженные в центре листа, содержат двойники (рис. 7). Известно, что двойникованный мартенсит преимущественно образуется в участках с повышенным содержанием углерода [12]. Возможно, что в данном участке структуры на дислокациях присутствовали скопления углерода в виде атмосфер Коттрелла или выделения кластерного типа, предшествующие образованию карбидных частиц.

После сложной обработки (ЗПН+О+З+О) лист № 4 обладает наилучшим сочетанием прочностных и пластических характеристик (предел текучести – 630 МПа, относительное удлинение ~20%, работа удара  $KV^{40}$  до 247 Дж).

Структура поверхностного слоя листа № 4 представляет собой смесь речного мартенсита, его доля составляет 10–15%, и бейнита разных морфологических типов с долей глобулярного



**Рис. 6.** Структура глобулярного бейнита (а, б) и бейнита различной морфологии (в, г) в центральной зоне листа № 3: а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в рефлексах цементита.

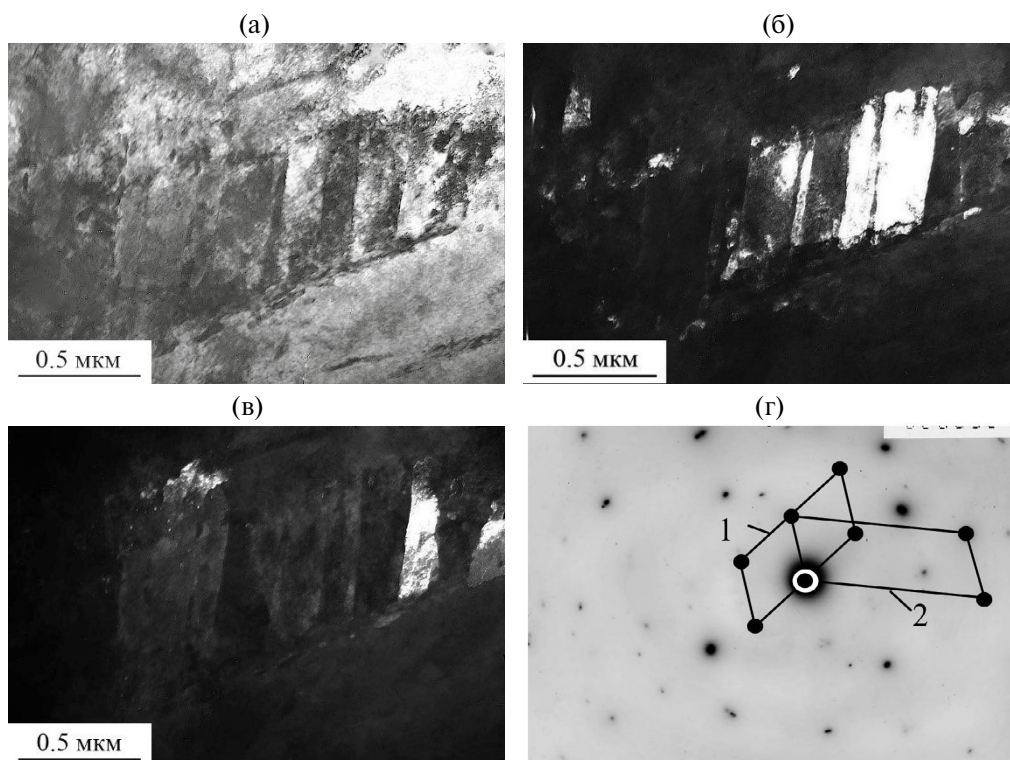


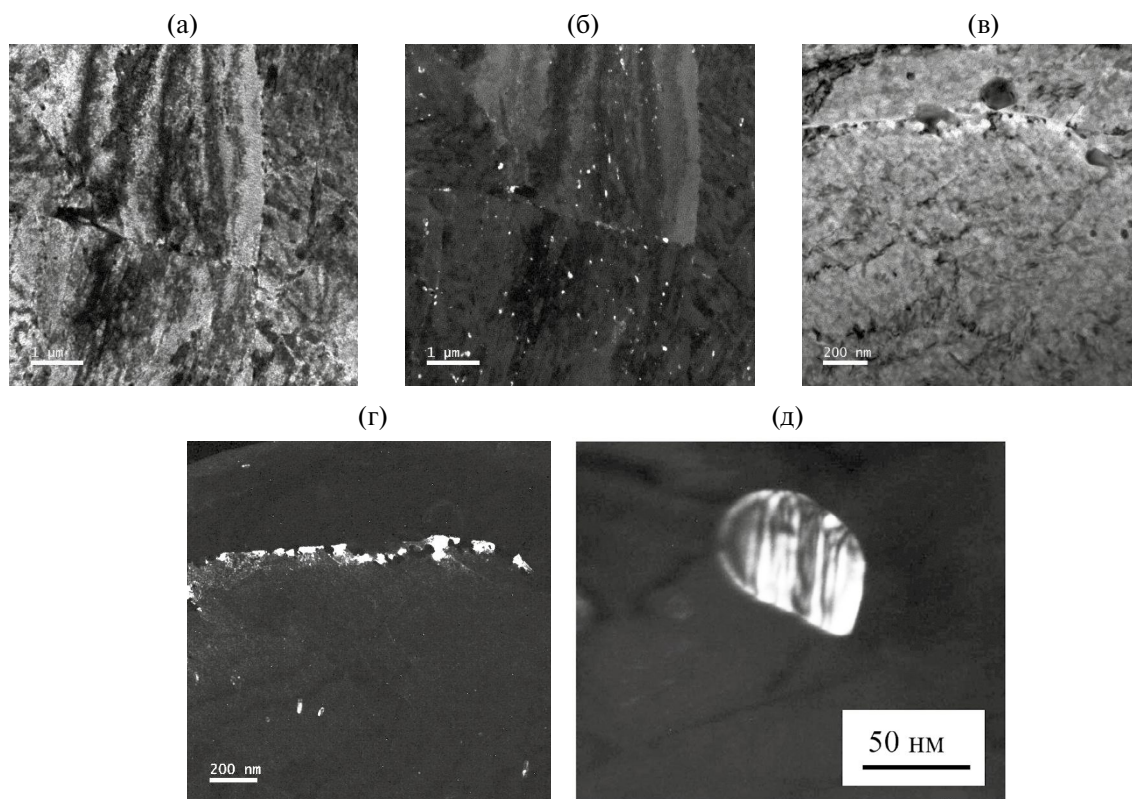
Рис. 7. Двойникование в мартенситном кристалле центральной зоны листа № 3: а – светлопольное изображение; б, в – темнопольные изображения в рефлексах  $\alpha$ -фазы матрицы и двойника; г – электронограмма, основные оси зон 1 –  $[111]\alpha$ , 2 –  $[115]\alpha$ .

около 15% (рис. 8). Соотношение долей структурных составляющих оценивали визуально по результатам просмотра большого числа полей, обычно более 30. Рейки  $\alpha$ -фазы более дисперсные, чем в трех рассмотренных выше листах, ширина реек составляет  $\sim 200$  нм, внутри реек наблюдается неоднородный контраст. Важным отличием в структуре данного листа от ранее описанных является наличие специальных карбидов NbC наряду с карбидными частицами цементитного типа  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ . Отметим, что для специальных карбидов, образующихся в низкоуглеродистых сталях в процессе ЗПН и последующей термообработки, необходимо иметь ввиду общий характер формулы  $\text{MeX}$ , который фактически может относиться к большой группе соединений стехиометрического (или близкого к стехиометрическому) состава, но при этом разнообразных по элементному составу. Так, атомы X, в основном являющиеся углеродом, могут частично быть замещены атомами азота. Атомы Me, наиболее часто являющиеся атомами ниобия, могут быть замещены атомами ванадия, титана, тантала, гафния и т.д., если такие элементы входят в химический состав стали. В данном случае в стали наряду с ниобием присутствуют

ванадий и титан, который могут войти в состав карбида.

На темнопольном изображении, полученном в рефлексе NbC, можно оценить расположение и размер этих частиц (рис. 8б). Видно, что они выделились как внутри, так и по границам кристаллов  $\alpha$ -фазы, их размер составляет 30–50 нм. Следует отметить, что выделившиеся частицы цементита более крупные, чем частицы NbC и достигают 100 нм (рис. 8г). Кроме того, цементитные частицы часто имеют характерный полосчатый контраст, связанный с наличием планарных дефектов. В качестве примера на рис. 8 д показано темнопольное изображение частицы цементита с пакетом планарных дефектов. В кристаллах глобулярного бейнита наблюдается развитая субструктура. На дифракционных картинах идентифицируются рефлексы, межплоскостные расстояния для которых были определены непосредственно при просмотре фольги в колонне микроскопа и отвечают  $\alpha$ -фазе, цементиту и карбиду ниобия (табл. 3).

В структуре центральной части листа № 4 становится более заметно преобладание бейнитной составляющей. Рейки, которые можно было бы отнести к мартенситу по соотношению длины и ширины, составляют около 5–10%. Границы



**Рис. 8.** Участок структуры речного (а, б) и глобулярного (в, г) бейнита в приповерхностном слое листа № 4: а, в – светлопольные изображения; б – темнопольное изображение в общем рефлексе  $g=022_{\text{NbC}}$  и  $g=114_{\text{Fe}_3\text{C}}$ ; г – темнопольное изображение в рефлексе цементита  $g=103_{\text{Fe}_3\text{C}}$ ; д – темнопольное изображение в рефлексе цементита  $g=310_{\text{Fe}_3\text{C}}$ .

реек  $\alpha$ -фазы искривлены, присутствуют дислокации, которые во многих случаях декорированы дисперсными карбидными выделениями. Выделения карбидов цементитного типа преимущественно сосредоточены по границам  $\alpha$ -фазы. Внутри кристаллов как речного, так и глобулярного бейнита наблюдается развитая субструктура, которая проявляется неоднородным контрастом. Размер кристаллов глобулярного бейнита составляет 1–2 мкм.

Таким образом, в листе № 4 после двойного цикла закалки и отпуска сформировалась бейнитная структура различной морфологии. По сравнению с листом № 3 после ЗПН+О в данном листе наблюдается измельчение структурных элементов. Соотношение морфологических типов бейнита с преобладанием речных кристаллов, практически не изменяется по толщине листа. Наличие развитой субструктуры как в рейках, так и в участках глобулярного бейнита, обеспечивает высокие значения пластических характеристик и ударной вязкости. Выделение ультрадисперсных карбидов ниобия, происходящее преимущественно в процессе второго цик-

**Таблица 3.** Межплоскостные расстояния ( $d$ , нм) для наиболее часто присутствующих на электронограммах рефлексов

Рефлекс	$d$ , нм	$hkl$
1	0.2700	$102\text{Fe}_3\text{C}$
2	0.2236	$002\text{NbC}$
3	0.2029	$110\alpha$
4	0.1581	$022\text{NbC}$
5	0.1507	$(300, 114)\text{Fe}_3\text{C}$
6	0.1450	$310\text{Fe}_3\text{C}$
7	0.1435	$002\alpha$
8	0.2011	$103\text{Fe}_3\text{C}$
9	0.1851	$122\text{Fe}_3\text{C}$
10	0.1576	$123\text{Fe}_3\text{C}$
11	0.1225	$140\text{Fe}_3\text{C}$
12	0.1212	$(313, 322)\text{Fe}_3\text{C}$
13	0.1181	$004\text{NbC}$
14	0.1171	$211\alpha$
15	0.1013	$024\text{NbC}$
16	0.0912	$133\text{NbC}$
17	0.0910	$013\alpha$

ла высокого отпуска, обеспечивает сохранение прочностных характеристик.

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Авторы работ [22, 25], проводя исследования структуры сталей 06ГНБ, 06Г2НФБ и 06Г2НД-МФБ, показали, что бейнитные кристаллы в сталях, подвергнутых ТМО, наследуют повышенную плотность дислокаций от горячедеформированного аустенита. Также важным структурным критерием, способствующим повышению прочности стали, является фрагментация структуры  $\alpha$ -фазы, как бейнита, так и мартенсита. В исследованных листах № 1–№ 4 отмечается повышенная плотность дислокаций в бейните, извилистые границы между отдельными кристаллами, разбиение реек на фрагменты, что свидетельствует о наследовании в процессе ЗПН деформированной структуры аустенита.

Исследованная низкоуглеродистая сталь для производства хладостойкого листового проката, в состав которой входят такие легирующие элементы как марганец, хром, никель, ниобий, молибден, продемонстрировала достаточно высокие показатели предела текучести от 630 до 860 МПа. Высокая конструктивная прочность сталей определяется микроструктурой, сформировавшейся в процессе закалки с прокатного нагрева, а также при последующей термообработке. Легирующие элементы, входящие в состав стали, такие как Cr, Mo, Cu, также способствуют повышению прочностных свойств за счет твердорастворного упрочнения. Иногда часть атомов хрома может входить в состав карбидов цементитного типа. Существенный вклад в увеличение прочности обеспечивает дисперсионное упрочнение и ограничение роста зерна аустенита за счет специальных карбидов ниобия, выделение которых особенно эффективно при промежуточном бейнитном превращении.

Рассмотрим более подробно причины введения в состав стали отдельных легирующих элементов. Никель и медь способствуют повышению прочности и ударной вязкости стали. При этом содержание никеля менее 1.5% неэффективно, а содержание свыше 2.0% нецелесообразно с экономической точки зрения. Что касается меди, то может иметь место снижение ударной вязкости стали при отрицательных температурах, если содержание Cu в составе стали превышает 0.5%. Следовательно, оптимальное суммарное содержание никеля и меди должно быть в интервале от 2.0 до 2.5% [26]. В исследуемой стали содержание Ni+Cu соответствует этому

оптимальному значению. Молибден, входящий в состав стали, повышает прочность и вязкость стали, измельчая зерно. При содержании молибдена менее 0.10% упрочняющий эффект крайне мал, а величина максимального значения содержания этого элемента в низкоуглеродистой стали, как показали авторы работы [3], требует уточнения. Хром обеспечивает увеличение прочности при повышенных температурах, а также обеспечивает высокую прокаливаемость стали. Однако добавку хрома желательно снизить до 0.42%, поскольку по данным авторов [8], именно такое пороговое значение содержания хрома оказывает благоприятное влияние на хладостойкость и трещиностойкость низкоуглеродистых сталей. Учитывая вышеизложенные обстоятельства, суммарное содержание Cr и Mo в количестве 0.68% представляется оптимальным. Количество основных карбидообразующих элементов (V, Nb и Ti), в первую очередь ниобия, ограничивается относительно малым содержанием углерода.

Основные механические характеристики исследуемых образцов листового проката после всех обработок приведены в табл. 2. Видно, что листы, обработанные по режимам ЗПН1 и ЗПН2 без дополнительного отпуска, обладают наименьшими значениями относительного удлинения и работы удара. Наиболее высокие значения пластических характеристик и ударной вязкости наблюдаются у листового проката после комплексной обработки, что объясняется описанной выше структурой.

Структура всех исследованных листов бейнито-мартенситная с преобладанием кристаллов реечной морфологии, что обеспечивает величину предела текучести не менее 630 МПа. Сравнительный анализ структуры листов № 1 и № 2, обработанных по режиму ЗПН без дополнительных отпусков, продемонстрировал сохранение в структуре листа № 1 большего, по сравнению с листом № 2, количества остаточного аустенита, что привело к некоторому повышению пластических характеристик с одновременным повышением прочности. Такую разницу в сформировавшейся структуре листов № 1 и № 2 можно объяснить разной температурой закалки.

Карбидная составляющая в листах № 1 и № 3 представлена цементитом, но отличается морфологически: в листе № 1 много карбидов эллипсоидной формы и в форме коротких пластинок со скругленными краями, а в листе № 3 карбиды в основном сферической формы. Это отличие в структуре дает преимущества в пластических характеристиках, а также в более высоких значениях работы удара.

В структуре листа, обработанного по режиму ЗПН2 без дополнительного отпуска, обнаружены островки МА составляющей. Способствует ли наличие МА составляющей увеличению прочностных свойств или снижению пластических характеристик данного листа, сказать сложно ввиду малого ее количества.

Лист № 4 имеет структуру бейнита с преобладанием речных кристаллов и ~10 % речного мартенсита, при этом соотношение морфологических типов бейнита практически не изменяется по толщине листа. По сравнению с листами №№ 1–3 в листе № 4 наблюдается измельчение элементов структуры примерно в 1.5 раза, что способствует заметному увеличению пластических характеристик. Кроме того, в отличие от листа № 2, где наблюдалось выделение карбидов эллипсоидной формы протяженностью 200–300 нм, в листе № 4 все цементитные частицы имеют близкую к сферической форму, а также выделяется много дисперсных карбидов ниобия, способствующих одновременно дисперсионному упрочнению и измельчению элементов структуры. Поэтому в данном листе не только самые высокие характеристики пластичности, но и работа удара имеет более высокие значения, чем у всех остальных листов.

## ВЫВОДЫ

Проведенный в работе сравнительный анализ структуры, ударной вязкости и относительно удлинения листового проката из низкоуглеродистой экономнолегированной стали после закалки с прокатного нагрева и последующей термообработки позволил сделать следующие основные выводы:

1. Выявлены особенности мартенсито-бейнитной структуры стали марки 09ХН2МБ, определяющие после закалки с прокатного нагрева высокий уровень прочности, пластичности и работы удара при отрицательных температурах. К таким особенностям можно отнести наличие прослоек остаточного аустенита в участках с речной структурной составляющей, характер распределения карбидной фазы и ее морфологию, а также химический состав выделившихся карбидов.

2. Установлено, что образцы листового проката после обработки ЗПН+О+З+О демонстрируют повышенный уровень величины работы удара, относительного удлинения и относительного сужения при сохранении необходимого уровня прочностных характеристик. Комплексная обработка, включающая дополнительный цикл закалки и отпуска, приводит к формированию бо-

лее однородной по сечению листового проката структуры, чем во всех остальных листах.

3. Повышение пластических свойств стали после комплексной термообработки по сравнению со свойствами стали после всех других режимов термообработки объясняется сочетанием развитой субструктуры, измельчением структурных элементов, а также выделением дисперсных карбидов ниобия и цементита.

Структурные исследования выполнены на электронных микроскопах JEM-200СХ и Теспаи G<sup>2</sup>30 Twin в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" Института физики металлов УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Структура" № 122021000033-2.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бернштейн М.Л., Займовский В.А., Капуткина Л.М. Термомеханическая обработка стали. М.: Металлургия, 1983. 480 с.
2. Голубева М.В., Сыч О.В., Хлусова Е.И., Мотовилина Г.Д., Святышева Е.В., Рогожкин С.В., Лукьянчук А.А. Изменение структуры высокопрочной экономнолегированной стали марки 09ХГН2МД при отпуске // Вопр. материаловедения. 2018. № 1 (93). С. 15–26.  
<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2018-93-1-15-26>
3. Князюк Т.В., Новоскольцев Н.С., Хлусова Е.И., Зисман А.А. Влияние ванадия, ниобия и бора на кинетику рекристаллизации аустенита сталей различного уровня прочности в условиях горячей деформации // Вопр. материаловедения. 2023. № 1 (113). С. 5–14.  
<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-113-1-05-14>
4. Никитина В.Р., Пазилова У.А., Хлусова Е.И. Влияние ванадия и ниобия на фазовые превращения в хромоникельмолибденовой судостроительной стали // Вопр. материаловедения. 2023. № 2 (114). С. 15–26.  
<https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-114-2-15-26>
5. Зисман А.А., Сошина Т.В., Хлусова Е.И. Влияние микролегирования ниобием на рекристаллизационные процессы в аустените низкоуглеродистых легированных сталей // Вопр. материаловедения. 2013. № 1 (73). С. 31–36.
6. Fernandez A.I., Uranga P., Lopez B., Rodriguez-Ibabe J.M. Dynamic recrystallization behavior covering a wide austenite grain size range in Nb and Nb-Ti microalloyed steels // Mater. Sci. Eng. 2003. № 361. P. 367–376.
7. Сыч О.В., Круглова А.А., Счастливец В.М., Табачикова Т.И., Яковлева И.Л. Влияние ванадия на дисперсионное упрочнение при отпуске высокопрочной трубной стали с различной ис-

- ходной структурой // ФММ. 2016. Т. 117. № 12. С. 1321–1331.
8. *Коротовская С.В., Сыч О.В., Хлусова Е.И., Забавичева Е.В.* Влияние содержания хрома в низкоуглеродистых сталях бейнитно-мартенситного класса на характеристики работоспособности // Вопросы материаловедения. 2023. № 2. (114) С. 36–47. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-114-2-36-47>
  9. *Сергеев С.Н., Сафаров И.М., Жияев А.П., Галеев Р.М., Гладковский С.В., Двойников Д.А.* Влияние деформационно-термического воздействия на формирование структуры и механических свойств низкоуглеродистой конструкционной стали // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 665–672.
  10. *Зисман А.А., Сошина Т.В., Хлусова Е.И.* Построение и использование карт структурных измерений при горячей деформации аустенита низкоуглеродистой стали 09ХН2МДФ для оптимизации промышленных технологий // Вопр. материаловедения. 2013. № 1 (73). С. 37–48.
  11. *Шияев П.В., Богач Д.И., Краснов М.Л., Корнилов В.Л., Стеканов П.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л., Урцев В.Н., Хабибулин Д.М., Шмаков А.В.* Механические свойства и структурное состояние листового проката из высокопрочной износостойкой свариваемой стали H500 MAG-STRONG® // Металловедение и термич. обр. металлов. 2020. Т. 11. С. 8–12.
  12. *Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н., Смирнов М.А.* Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства низкоуглеродистой трубной стали // Металлург. 2008. № 8. С. 48–51.
  13. *Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Дельгадо Рейна С.Ю., Голосиенко С.А., Пазилова У.А., Хлусова Е.И.* Влияние термомеханической обработки на сопротивление хрупкому разрушению низкоуглеродистой низколегированной стали // ФММ. 2015. Т. 116. № 2. С. 199–209.
  14. *Голубева М.В., Сыч О.В., Хлусова Е.И., Мотовилина Г.В.* Исследование механических свойств и характера разрушения новой экономнолегированной хладостойкой стали с гарантированным пределом текучести 690 МПа // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 19–24.
  15. *Эфрон Л.И.* Металловедение в “большой” металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с.
  16. *Пышминцев И.Ю., Смирнов М.А.* Структура и свойства сталей для магистральных трубопроводов. Екатеринбург: изд-во УМЦ УПИ, 2019. 242 с.
  17. *Wang D., Zhong Q., Yang J., Zhang S.* Effects of Cr and Ni on the microstructure and corrosion resistance of high-strength low alloy steel // J. Mater. Research Techn. 2023. V. 23. P. 36–52. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.191>
  18. *Soleimani M., Mirzadeh H., Dehghanian C.* Effect of grain size on the corrosion resistance of low carbon steel // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 016522. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab62fa>
  19. *Wang P., Ma L., Cheng X., Li X.G.* Effect of grain size and crystallographic orientation on the corrosion behaviors of low alloy steel // J. Alloys Compounds. 2021. V. 857. P. 158258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158258>
  20. *Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибулин Д.М., Урцев Н.В.* Модель для прогнозирования размера аустенитного зерна при горячей деформации низколегированных сталей с учетом эволюции дислокационной структуры // ФММ. 2023. Т. 124. С. 1244–1252.
  21. *Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибулин Д.М., Урцев Н.В.* Моделирование роста аустенитного зерна в низколегированных сталях при аустенитизации // Физика металлов и металловедение. 2023. Т. 124. С. 303–309.
  22. *Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В.* Особенности структуры бейнита в низкоуглеродистых свариваемых сталях после термомеханической обработки // Вопр. материаловедения. 2009. № 3(59). С. 26–38.
  23. *Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клоева С.Ю., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В.* Влияние температуры распада аустенита на морфологию бейнита и свойства низкоуглеродистой стали после термомеханической обработки // ФММ. 2013. Т. 114. С. 457–467.
  24. *Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Урцев Н.В.* Наблюдение мартенситно-аустенитной составляющей в структуре низкоуглеродистой низколегированной трубной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 396–402.
  25. *Krauss G., Thomson S.W.* Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultra-low-carbon Steels // JSJI International. 1995. V. 35. № 8. P. 937–945.
  26. *Орыщенко А.С., Голосиенко С.А., Хлусова Е.И., Сыч О.В., Коротовская С.В., Рябов В.В., Шумилов Е.А., Яшина Е.А., Владимиров А.Д., Попков А.Г., Хадеев Г.Е., Гелевер Г.Д.* Листовой прокат, изготовленный из высокопрочной стали // Патент RU2726056 C1, опублик. 08.07.2020.



## EFFECT OF THERMAL-KINETIC CONDITIONS OF AUSTENITE TRANSFORMATION ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF LOW-CARBON STEEL SHEETS

Yu. V. Khlebnikova<sup>1,\*</sup>, I. L. Yakovleva<sup>1</sup>, L. Yu. Egorova<sup>1</sup>, T. R. Suaridze<sup>1</sup>, N. L. Chernenko<sup>1</sup>,  
V. V. Ryabov<sup>2</sup>, S. V. Korotovskaya<sup>2</sup>, and E. I. Khlusova<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Central Research Institute of Structural Materials Prometei, Research Center Kurchatov Institute, St. Petersburg, 191015 Russia*

*\*e-mail: yulia\_kh@imp.uran.ru*

The structure and mechanical properties of rolled sheets with a thickness of 40 mm made of lowcarbon low-alloyed steel after thermomechanical treatment of different modes are investigated. The structural factors that affect obtaining high mechanical properties are established. It is shown that a complex treatment including quenching from the rolling temperature and high-temperature tempering with a subsequent additional cycle of quenching and tempering leads to formation of rolled sheet uniform over the cross section with a fragmented bainite structure with disperse niobium carbides and carbides of cementite type. Such structure provides a yield strength of no less than 630 MPa in combination with high values of the impact energy at negative temperatures and a level of plasticity of  $\delta \approx 20\%$ .

*Keywords:* low-carbon steel, rolled sheet, quenching from rolling temperature, tempering, structure, lath bainite, cementite, niobium carbides, yield strength, impact work

УДК 539.374.1

## РАСЧЕТ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ПЛОТНОУПАКОВАННОЙ РЕШЕТКОЙ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕКСТУРЕ

© 2024 г. А. Г. Кесарев<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: kesarev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 23.06.2023 г.

После доработки 06.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Для поликристаллического материала с гексагональной плотноупакованной решеткой предложена модель, позволяющая оценить предел текучести при заданной текстуре. Пластические свойства отдельного зерна описываются предложенным авторами ранее обобщенным критерием Мизеса. Для определения предела текучести поликристалла рассмотрены наиболее распространенные способы осреднения. Предложен оригинальный способ осреднения для неоднородной среды в условиях пластической деформации, учитывающий наличие недеформируемых зерен, доля которых определяется средствами теории перколяции. На основе каждого подхода решена задача о растяжении/сжатии однородного стержня квадратного поперечного сечения для двух предельных случаев: отсутствия текстуры и жесткой базисной текстуры. Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися литературными данными. Рассмотрено влияние текстуры на предел текучести. Дано качественное объяснение образования текстуры.

**Ключевые слова:** магний, деформация, пластичность, критерий текучести, тензор напряжений, тензор скоростей деформации, девиатор, порог перколяции, перколяционный кластер

**DOI:** 10.31857/S0015323024060113, **EDN:** WQINXU

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее распространенных в природе кристаллических структур, в которую кристаллизуются металлы, является гексагональная плотноупакованная (ГПУ). В частности, в этой решетке кристаллизуется магний, который сейчас активно исследуется как в чистом виде [1], так и в виде компонента сплавов [2]. Особенность ГПУ-решетки – более низкая симметрия по сравнению с другими наиболее распространенными типами структур (кубическими), что приводит к наличию большого количества деформационных мод, необходимых для обеспечения произвольной деформации монокристалла и сохранения сплошности при деформации поликристалла. Критические напряжения этих мод могут различаться более чем на порядок [3], что приводит к сильной зависимости механических свойств материала от текстуры, в особенности при низких температурах. Поликристалл с ГПУ-решеткой при низких температурах должен демонстрировать композитоподобное поведение, так как различно ориентированные зерна ведут себя при механической нагрузке со-

вершенно по-разному. При описании любого процесса пластической деформации металла с ГПУ-структурой необходимо учитывать образование текстуры, ее эволюцию и влияние на механические свойства. Такого рода задачи решают физические теории пластичности, явно учитывающие системы скольжения и двойникования [4], [5] и критические напряжения сдвига, при которых активизируется каждая из систем. Такие теории позволяют описывать достаточно сложные явления, такие как деформация меди с учетом ее рекристаллизации [6]. Для описания деформации магния похожие теории также широко применяются [7]. Следует отметить большую сложность моделей физических теорий пластичности, требующих компьютерного моделирования для решения самых простых задач. Кроме того, для ряда мод деформации данные по критическим сдвиговым составляющим напряжения, полученные разными исследователями, имеют большой разброс [8] (в 4 раза для двойникования сжатия, в 9 – для призматического скольжения и т.д.). Это делает точность моделей, явно учитывающих все моды дефор-

мации, иллюзорной, а критические напряжения сдвига – подгоночными параметрами, зависящими от выбранной модели. Следовательно, требуется модель, учитывающая основные черты явления пластической деформации и при этом – по возможности простая. В работе [9] был предложен путь построения такой модели: 1) нахождение по возможности простого феноменологического критерия текучести монокристаллического материала; 2) выбор подходящего способа осреднения; 3) описание эволюции текстуры. Первый этап пройден в работах [9] – [12]. Вместо этого явного учета систем скольжения и двойникования авторы данной работы предлагают для отдельного монокристалла использовать феноменологический критерий текучести, обобщающий известные критерии Мизеса [13] и Хилла [14] с учетом особенностей ГПУ-монокристалла. Такой критерий предложен и подробно исследован авторами ранее в работах [9] – [12], согласно нему, пластическая деформация начинается, когда функция текучести

$$f(p_{ij}) = a + kI_2 + I_1 + \alpha(I_2)^2 + \beta I_3 \quad (1)$$

обращается в нуль. (Ее отрицательные значения соответствуют упругой области, а положительные являются недостижимыми). Здесь:

$$I_1 = (p_{13})^2 + (p_{23})^2, \quad I_2 = p_{33} - (p_{11} + p_{22}) / 2, \\ I_3 = (p_{11} - p_{22})^2 + 4(p_{12})^2. \quad (2)$$

Здесь  $p_{ij}$  – компоненты тензора напряжений в системе координат, связанной с кристаллом, в которой ось  $z$  направлена перпендикулярно базисной плоскости (кристаллографической) [9].

Таким образом, для отдельного монокристалла принята жесткопластическая модель без упрочнения. (Использование феноменологического описания упрочнения в монокристалле с ГПУ-решеткой не оправданно, так как при пластической деформации в нем появляется большое количество двойников, и он перестает быть монокристаллом. Такое упрочнение может быть оправдано только при рассмотрении деформации поликристалла вместе с основным механизмом упрочнения – образованием текстуры.) Особенностью функции (1) является ее цилиндрическая симметрия с осью  $z$ . Данный подход обладает очевидными преимуществами перед традиционным – меньшее количество параметров, гладкость функции и отсутствие сложной процедуры поиска активных систем скольжения или двойникования, требующей даже для самых простых задач компьютерного расчета. Тензор скоростей деформации  $e_{ij}$  определяется с использованием ассоциированного закона [13]:

$$e_{ij} = \dot{\Lambda}(t) \frac{\partial f}{\partial p^{ij}}, \quad (3)$$

где  $\dot{\Lambda}(t)$  – произвольная функция времени, система координат – кристаллографическая. Данная работа соответствует второму этапу построения модели, ее цель – нахождение зависимости предела текучести от текстуры путем усреднения пределов текучести по всем возможным ориентировкам зерен при заданной текстуре. Для этого рассматриваются способы усреднения, принятые в физической теории пластичности [4], и сравниваются их результаты, после чего будет предложен оригинальный подход, учитывающий особенности жесткопластической модели. Для тестирования подходов решим задачу о свободном сжатии/растяжении бруска квадратного поперечного сечения. Материалом является крупнокристаллический магний, размер зерен и текстура которого являются однородными, текстура обладает осевой симметрией с осью, параллельной линии приложения силы. Подробно будет рассмотрен случай с равномерным распределением ориентировок зерен. Далее результаты расчетов сравним с известным значением предела текучести литого магния [15]. Кроме этого, рассмотрим случай базисной текстуры, когда нормали к базисным плоскостям всех зерен ориентированы вдоль линии приложения нагрузки, а также промежуточный случай, когда текстура не является идеальной. Вместе с тем предложенный подход не будет связан с этими допущениями и применим к любой текстуре и краевой задаче.

### ПОСТАНОВКА ТЕСТОВОЙ ЗАДАЧИ

Итак, рассмотрим прямоугольный параллелепипед, заполняющий в некоторый момент времени область  $0 \leq X \leq A$ ,  $0 \leq Y \leq A$ ,  $0 \leq Z \leq C$  (рис. 1).

С торцов образца  $Z = 0$  и  $Z = C$  приложены силы растяжения/сжатия, распределения сил

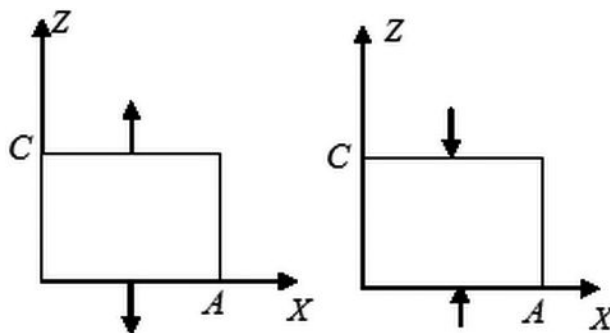


Рис. 1. К постановке краевой задачи. Стрелки показывают направление приложенных сил.

по поверхности торцов предполагаем равномерным, касательные составляющие сил предполагаем равными нулю. На боковых сторонах образца напряжения отсутствуют. Под действием приложенных сил грань  $Z = C$  смещается с некоторой скоростью  $v_0$ , точное значение которой не существенно, положение противоположной грани предполагается фиксированным. Таким образом, граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} v_Z &= 0, P_{XZ} = 0, \\ P_{YZ} &= 0 \text{ при } Z = 0; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} v_Z &= v_0, P_{XZ} = 0, \\ P_{YZ} &= 0 \text{ при } Z = C; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} P_{Yi} &= 0, i = X, Y, Z \\ \text{при } Y &= 0 \text{ и } Y = A; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} P_{Xi} &= 0, i = X, Y, Z \\ \text{при } X &= 0 \text{ и } X = A, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $P_{ij}$  – компоненты тензора напряжений в лабораторной системе координат.

Известно [13], что пластическое квазистационарное течение металла описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned} \nabla_i P_{ij} &= 0, E_{ii} = 0, f_1(P_{ij}) = 0, \\ E_{ij} &= \dot{\Theta}(t) \frac{\partial f_1(P_{ij})}{\partial P_{ij}}, E_{ij} = 0.5(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь первое уравнение – это условие равновесия, второе – условие несжимаемости, третье – критерий текучести, четвертое – ассоциированный закон;  $E_{ij}$  – компоненты тензора скоростей деформации в лабораторной системе координат,  $v_i$  – скорость вещества в данной точке,  $f_1(P_{ij})$  – эффективная функция текучести поликристаллического материала,  $\Theta(t)$  – произвольная функция времени. Тензоры напряжений и деформаций, как в большинстве моделей механики сплошной среды, предполагаются симметрическими. Эффективная функция текучести нам неизвестна, но ее симметрия должна совпадать с симметрией текстуры. В частности, для осесимметричной текстуры эта функция также должна быть осесимметричной. Задача (4)–(8) допускает решение, при котором тензоры напряжения и скорости деформации являются однородными, т. е. тензоры  $E_{ij}$  и  $P_{ij}$  не зави-

сят от координат. Кроме того, в силу симметрии задачи выполняются равенства:

$$\begin{aligned} P_{iX} &= P_{iY}, E_{iX} = E_{iY}, \\ \text{при } i &\in \{X, Y, Z\}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} P_{ij} &= 0, E_{ij} = 0, \\ \text{при } i &\neq j. \end{aligned} \quad (10)$$

Из условия несжимаемости следует:

$$E_{ZZ} = -E_{XX} - E_{YY}. \quad (11)$$

### ТРАДИЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ОСРЕДНЕНИЯ

При описании эффективных свойств неоднородных материалов чаще всего используют способы усреднения по Фойгту и по Рейссу. Первый подход обычно дает верхнюю оценку механических свойств, второй – нижнюю. Для применения их к рассматриваемой здесь задаче в первом случае следует предположить, что все зерна подвергаются одной и той же деформации, а во втором – одним и тем же напряжением. Последний подход, очевидно, не совместим с принятой жесткопластической моделью отдельного зерна, так как одна и та же нагрузка будет недостижима для одних зерен и не вызовет деформации других. Вместо него для нижней оценки предела текучести при одноосном растяжении/сжатии часто используется следующий подход, предложенный Заксом еще в 20-х годах прошлого века [4]: 1) каждое зерно подвергается одноосному растяжению/сжатию; 2) зерна не взаимодействуют между собой; 3) деформация начинается, когда начинает деформироваться каждое зерно. Результирующее напряжение находится усреднением по поперечному сечению. Применим данный подход к системе зерен, пластические свойства которых описываются критерием (1).

Рассмотрим систему монокристаллов, текстура которой описывается функцией распределения ориентаций (ФРО)  $\rho(\phi_1, \Phi)$  [4]. (В общем случае ориентировка монокристалла задается углами Эйлера  $(\phi_1, \Phi, \phi_2)$ , но из-за цилиндрической симметрии функции (1) последний угол можно не рассматривать, первые два угла задают ориентацию нормали  $\vec{n}$  к базисной плоскости относительно лабораторной системы координат, однозначно определяющую ориентацию такого “цилиндрически-симметричного” зерна.). Угол  $\Phi$  отсчитывается от направления приложенной силы сжатия/растяжения.

Используем значения параметров, вычисленные для монокристаллического магния в нашей работе [9] на основе данных по критическому напряжению сдвига в базисной плоскости, взятому из работы [16]  $a = -0.28 \pm 20\% \text{ МПа}^2$ , и по условным пределам текучести, снятым с графиков из работы [3]. (К сожалению, данный метод не позволяет получить высокую точность.)  $\alpha = (7.1 \pm 46\%) \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta = (5.4 \pm 59\%) \cdot 10^{-4}$ ,  $k = (6.4 \pm 49\%) \cdot 10^{-2} \text{ МПа}$ .

Далее в большинстве случаев предполагаем отсутствие текстуры, когда ФРО имеет вид  $\rho(\phi_1, \Phi) = 1 / (4\pi)$ . Обозначив  $p_{tr}$  значение предела текучести для случая растяжения,  $p_{cr}$  – для случая сжатия и используя формулы (A2) – (A3), (A5) – (A7) приложения А, найдем  $p_{tr} = 3.7 \pm 22\% \text{ МПа}$ ,  $p_{cr} = 2.2 \pm 12.5\% \text{ МПа}$ .

Известно [15], что предел текучести литого магния равен  $\sigma_{0.2} = 25 \text{ МПа}$ , что отличается от рассчитанных значений примерно на порядок. Отсюда даже с учетом погрешностей можно сделать вывод о полной неприменимости данного подхода даже для самых грубых оценок. В поликристалле взаимодействие между зернами достаточно сильно и пренебречь им нельзя. При деформации монокристалла магния при низких температурах при подавляющем большинстве ориентировок активируется скольжение в базисной плоскости, но реализация только этой моды в поликристалле при случайной ориентировке зерен приведет в общем случае к нарушению сплошности материала. Этого не происходит благодаря работе других механизмов деформации (скольжение в других плоскостях и двойникование), для которых требуются напряжения, на 1–2 порядка превосходящие напряжение скольжения в базисной плоскости, что приводит к значительному росту результирующего напряжения.

Одним из наиболее широко применяемых способов осреднения в физических теориях пластичности является приближение Фойгта, которое к данной области впервые применил Тейлор и в дальнейшем развили Бишоп и Хилл [4]. При данном подходе предполагается, что макроскопический тензор скоростей деформации  $E_{ij}$  задан и совпадает с микроскопическим, т. е. все зерна деформируются одинаково. Тогда с использованием критерия текучести (в подходе Тейлора – это закон Шмида с явным учетом работающих систем скольжения) вычисляется тензор напряжений для каждого зерна и проводится осреднение. В данной работе в качестве критерия текучести будет использовано условие обращения в нуль функции (1). Далее используем результаты работ [11], [12], позволяющие

определить тензор напряжений  $P_{ij}$  по заданному тензору скоростей деформации  $E_{ij}$  и гидростатическому давлению. Тогда, зная тензор напряжений для каждой ориентировки, умножаем его на ФРО  $\rho(\phi_1, \Phi)$  и, интегрируя полученное выражение по всем возможным ориентировкам, находим значение макроскопического тензора напряжений:

$$\begin{aligned} \langle P_{ij} \rangle &= \int_S \rho(\vec{n}) P_{ij}(\vec{n}) d\vec{n} = \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(\Phi, \phi_1) P_{ij}(\Phi) \sin(\Phi) d\phi_1 d\Phi. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $S$  – единичная сфера с центром в начале координат. Одно из очевидных преимуществ такого подхода – возможность рассматривать самую разнообразную геометрию деформации. Применим данный подход к задаче (4)–(8), предполагая отсутствие текстуры.

Знание тензора скоростей деформации позволяет определить только девиатор тензора напряжений

$$S_{ij} = P_{ij} + p\delta_{ij}, \quad (13)$$

где

$$p = -\frac{1}{3} P_{ii} \quad (14)$$

– гидростатическое давление. Из условий на боковых гранях (6) и (7) следует  $p = -P_{zz} / 3$ , т. е.  $P_{zz} = S_{zz} + P_{zz} / 3$ . Отсюда находим  $P_{zz} = 1.5S_{zz}$ , следовательно, усредняя, находим:

$$p_r = 1.5S_r. \quad (15)$$

Вычислив среднее значение  $ZZ$  – компоненты девиатора тензора напряжений  $S_r$  (Приложение В), по формуле (15) найдем пределы текучести при растяжении и сжатии (в прежних обозначениях)  $p_{tr} = p_{cr} = 37.1 \pm 50\% \text{ МПа}$ , что примерно в полтора раза превосходит предел текучести литого магния  $\sigma_{0.2}$ . Отклонение лежит в пределах оценки погрешности, но, следует отметить, что эта оценка – верхняя, реальная погрешность может быть меньше. Данный подход дает правильный порядок условного предела текучести и, таким образом, значительно лучше описывает прочностные свойства поликристаллического материала, чем подход Закса. Тем не менее желательно получить лучшую оценку предела текучести. Кроме того, возникает вопрос: если все зерна деформируются одинаково, за счет чего в поликристаллическом магнии при низких температурах происходит образование текстуры, препятствующей дальнейшему его деформированию? Следует еще упомянуть

самосогласованный метод, дающий наилучшее приближение для задач линейных, либо поддающихся линеаризации, в частности для задач линейной теории упругости [17, 18]. К сожалению, для моделей с нелинейностью порогового типа (когда процесс начинается при превышении некоторой функцией напряжений определенного значения) применение данного метода затруднительно.

### УЧЕТ НЕДЕФОРМИРУЕМЫХ ЗЕРЕН

Для построения модели, правильно учитывающей основные черты пластической деформации поликристаллических материалов с ГПУ-структурой, требуется адекватная процедура осреднения, учитывающая специфику принятой жесткопластической модели без упрочнения: когда некоторая функция компонент тензора напряжений (функция текучести) меньше нуля – деформация отсутствует, когда она равна нулю – деформация идет. Причем, согласно ассоциированному закону, тензор напряжений не зависит от абсолютных значений компонент тензора скоростей деформации, а только от их отношений.

Сперва заметим, что смесь компонент с сильно различающимися механическими свойствами может деформироваться, даже если включения более твердого компонента движутся, как твердые тела. Наоборот, такие “жесткие” включения начнут деформироваться не раньше, чем соприкоснутся друг с другом. Более того, как целое могут двигаться даже скопления – кластеры более жесткой фазы. Следовательно, деформация жестких включений начнется не раньше, чем они образуют единый кластер, пронизывающий весь материал, т.е. их доля достигнет критического значения – порога перколяции. Поскольку предел текучести каждого зерна зависит от его ориентировки относительно приложенных к нему сил и геометрии этих сил, то всегда будет некоторое количество “жесткоориентированных зерен”, которые могут двигаться, как твердое тело, не мешая при этом деформироваться остальным зернам. В данном случае будет данное зерно “жесткоориентированным” или нет зависит не только от его ориентировки, и внешних сил, но и от поведения окружающих зерен. Если выбрать “самые жесткоориентированные” зерна, то среди них будут деформирующиеся, только если их доля превысит порог перколяции, в противном случае они деформироваться не могут. В то же время, если доля деформирующихся зерен превысит этот порог, то какая-то их часть (“самая мягкая”) неизбежно

начнет деформироваться, так как скольжение по границам зерен мы здесь не учитываем (оно играет заметную роль только при повышенных температурах либо в ультрамелкозернистых материалах, а мы здесь ограничиваемся случаем обычных поликристаллов (с зерном, размер которого превосходит один микрон) и достаточно низких температур).

Таким образом, следует ожидать, что доля “жесткоориентированных” недеформируемых зерен в точности соответствует порогу перколяции (протекания) [19] т.е. доле, при которой образуется или распадается сплошной кластер из недеформирующихся зерен. (Размер зерен предполагаем примерно одинаковым, следовательно доля числа зерен каждой ориентировки приблизительно равна их объемной доле).

Для остальных зерен примем модифицированную гипотезу Фойгта: микроскопические тензоры скоростей деформации  $E_{ij}$  таких зерен совпадают, но из-за наличия “жесткоориентированных” зерен они связаны с макроскопическим тензором скоростей деформации  $E_{ij}$  соотношением:

$$E_{ij} = E_{ij} / \rho_1, \quad (16)$$

где  $\rho_1 = 1 - \rho_2$  – доля деформирующихся зерен. Поставив в соответствие каждому зерну точку и соединив точки, если соответствующие зерна имеют общую границу получим граф. Тогда задача об определении доли “жесткоориентированных” зерен сведется к задаче об определении порога перколяции для задачи узлов [19], [20] на полученном графе. Поскольку зерна упакованы максимально плотно, примем, что граф является изоморфным [21] одной из двух решеток с максимально плотной упаковкой – ГЦК или ГПУ. Тогда предел перколяции равен 0.199 [19], [20], что дает оценку доли “жесткоориентированных” зерен:

$$\rho_2 = 0.199 \approx 0.2. \quad (17)$$

Кроме того, заметим, что перколяционный кластер вблизи порога распада имеет рыхлую структуру [19], большая часть “жестких” зерен принадлежит “мертвым” концам (не входящим ни в один замкнутый контур) и, следовательно, почти каждое “жесткое” зерно должно быть окружено “мягкими”. Предполагается, что деформация идет достаточно медленно, ускорения пренебрегаем и равновесие не нарушается. Поскольку любое “жесткое” зерно любой ориентировки может быть окружено зернами любой “мягкой” ориентировки почти со всех сторон и находится с ними в механическом равновесии, следует ожидать, что тензор упругих напряжений, усредненный по всем “жесткоориенти-

рованным” зернам  $\langle P_{ij} \rangle_2$ , должен совпадать с тензором напряжений, усредненным по всем деформирующимся зернам  $\langle P_{ij} \rangle_1$ :

$$\langle P_{ij} \rangle_1 = \langle P_{ij} \rangle_2. \quad (18)$$

Тогда результирующее напряжение равно

$$\langle P_{ij} \rangle = \frac{\langle P_{ij} \rangle_1 \rho_1 + \langle P_{ij} \rangle_2 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} = \langle P_{ij} \rangle_1. \quad (19)$$

Результирующее напряжение и “мягкие” ориентировки находятся из условия минимизации мощности [4]

$$\left| \int_{S_1} P_{ij}(\vec{n}) \rho(\vec{n}) E_{ij} d\vec{n} \right| \rightarrow \min, \quad (20)$$

при условии

$$\int_{S_1} \rho(\vec{n}) d\vec{n} = \rho_1, \quad \int_S \rho(\vec{n}) d\vec{n} = 1. \quad (21)$$

Здесь  $\rho(\vec{n})$  – плотность распределения зерен по ориентировкам их единичных нормалей,  $S$  – единичная сфера,  $S_1$  – область ориентировок зерен, участвующих в деформации. Вариационная задача с ограничениями (20)–(21) является изопериметрической задачей относительно границы области  $S_1$  и решается методом множителей Лагранжа, что приводит к вариационной задаче без ограничений [22]:

$$\int_{S_1} [P_{ij}(\vec{n}) E_{ij} - \lambda] \rho(\vec{n}) d\vec{n} \rightarrow \min. \quad (22)$$

Варьируя область интегрирования  $S_1$ , находим уравнение ее границы

$$P_{ij}(\vec{n}) E_{ij} = \lambda. \quad (23)$$

После того, как область “мягких” ориентировок найдена, определим результирующий тензор напряжения, соответствующий заданному тензору скоростей деформации:

$$\langle P_{ij} \rangle = \langle p_{ij} \rangle_1 = \frac{1}{1 - \rho_2} \int_{S_1} P_{ij}(\vec{n}) \rho(\vec{n}) d\vec{n}. \quad (24)$$

Тогда работа, совершаемая при деформации внутренними поверхностными силами, равна [23]

$$\begin{aligned} W &= - \int_S P_{ij}(\vec{n}) \rho(\vec{n}) E_{ij}(\vec{n}) d\vec{n} = \\ &= - \langle P_{ij} \rangle_1 E_{ij} (1 - \rho_2) = - \langle P_{ij} \rangle \langle E_{ij} \rangle, \end{aligned} \quad (25)$$

т. е. макроскопическая работа равна микроскопической, что подтверждает корректность данного подхода.

На основе данного подхода снова рассмотрим задачу с краевыми условиями (4)–(8) в предположении отсутствия текстуры.

Рассматривая зависимости  $S_{zz}(\Phi)$  (рис. 2), находим, что область легкого деформирования для случая растяжения должна иметь вид области из двух компонент  $\Phi < \Phi_1$ ,  $\Phi > \pi - \Phi_1$ , тогда второе уравнение (21) принимает вид:

$$\begin{aligned} \int_{S_1} \rho(\vec{n}) d\vec{n} &= 2 \int_0^{\Phi_1} 2\pi \rho \sin(\Phi) d\Phi = \\ &= 4\pi \rho \cos(\Phi)_0^{\Phi_1} = 4\pi \rho [1 - \cos \Phi_1] = \rho_1 \end{aligned} \quad (26)$$

или

$$\Phi_1 = \arccos \rho_2, \quad \rho = 1/4/\pi. \quad (27)$$

Отсюда находим девиатор тензора напряжений

$$\begin{aligned} \langle S_{zz} \rangle &= \frac{4\pi}{1 - \rho_2} \int_0^{\Phi_1} \frac{1}{4\pi} S_{zz}(\Phi) \sin \Phi d\Phi = \\ &= \frac{1}{1 - \rho_2} \int_0^{\Phi_1} S_{zz}(\Phi) \sin \Phi d\Phi. \end{aligned} \quad (28)$$

Аналогично, рассматривая случай сжатия, определяем область легкого деформирования

$$\Phi_2 < \Phi < \pi - \Phi_2, \quad (29)$$

где угол  $\Phi_2$  находится из условия

$$\Phi_2 = \arccos(1 - \rho_2). \quad (30)$$

Девиатор тензора напряжений при сжатии равен

$$\langle S_{zz} \rangle = \frac{1}{1 - \rho_2} \int_{\Phi_2}^{\pi/2} S_{zz}(\Phi) \sin \Phi d\Phi. \quad (31)$$

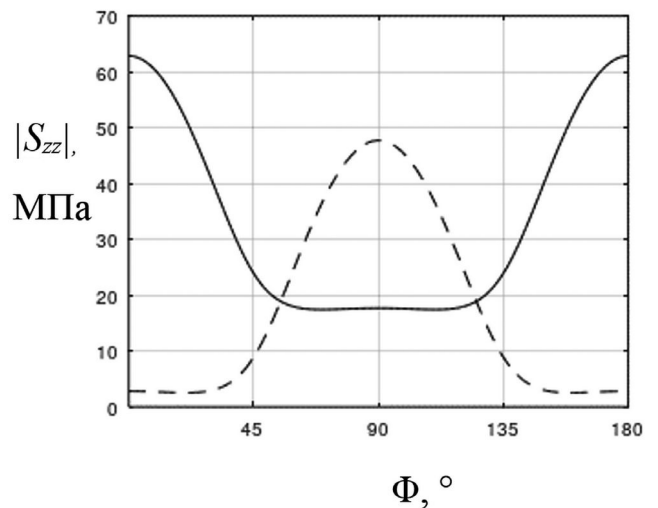


Рис. 2. Зависимость абсолютного значения компоненты  $S_{zz}$  девиатора тензора напряжений для случаев сжатия (сплошная линия) и растяжения (штриховая линия) от угла  $\Phi$ .

Как и ранее, гидростатическое давление находится по девиатору напряжений и условиям на боковых поверхностях (6), (7), а предел текучести оказывается в полтора раза больше соответствующего девиатора (24). Рассчитанный предел текучести как при сжатии, так и при растяжении, приблизительно равен  $29 \pm 50\%$  МПа, что достаточно хорошо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными по условному пределу текучести крупнокристаллического литого магния  $\sigma_{0.2} = 25$  МПа [15],  $\sigma_{0.2} = 20 \div 30$  МПа [24] (Оценка погрешности проводится также, как в приложении А). Для магния с “жесткой” базисной текстурой (сила сжатия приложена перпендикулярно базисной плоскости) все три подхода дают  $94.5 \pm 2\%$  МПа, так как в рамках нашей модели такая ориентировка соответствует одиночному кристаллу [9]. Это с достаточной точностью совпадает с условным пределом текучести для деформированного магния  $\sigma_{0.2} = 90$  МПа (прессованные прутки) [15].

### ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ

Выше рассматривались два предельных случая текстуры: 100% базисная текстура и полное ее отсутствие. Большой интерес представляет промежуточный случай, так как именно он должен встречаться чаще всего. Кроме того, его рассмотрение позволит оценить влияние отклонения от предельных случаев на величину пределов текучести. Снова рассмотрим задачу (4)–(8), предполагая, что ФРО остается симметричной относительно направления приложения силы. Зададим ФРО в виде:

$$\rho(\vec{n}) = \rho(\Phi) = K \exp(-\Phi^2 / \sigma^2). \quad (32)$$

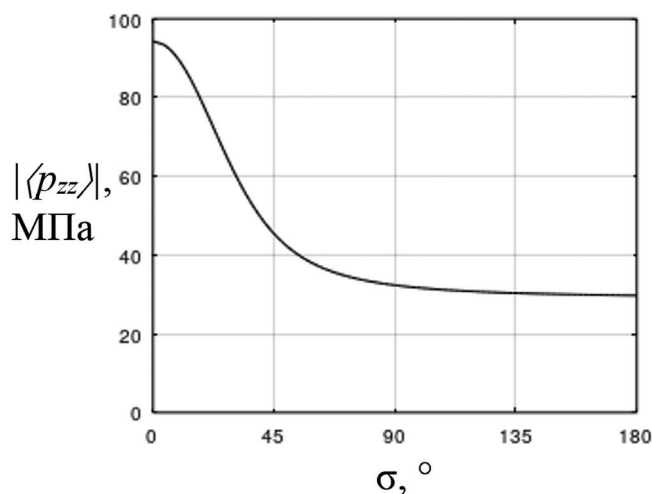


Рис. 3. Зависимость предела текучести от разброса ориентировок зерен.

Заметим, что базисная плоскость является плоскостью симметрии ГПУ-решетки, поэтому при замене  $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$  ориентировка ячейки не меняется. С учетом симметрии задачи  $\rho(\pi - \Phi) = \rho(\Phi)$  можно ограничиться областью  $\Phi \in [0, \pi / 2]$ . Кроме того, из-за ограниченности области определения аргумента и ее несимметричности распределение (32) нельзя считать распределением Гаусса, а параметр  $\sigma$  - разброс ориентировок зерен, не совпадает с его дисперсией. Ограничимся случаем сжатия. Область легкого деформирования имеет вид (29). Из второго уравнения (21) находим:

$$K = 1 / \int_0^{\pi/2} 4\pi \exp(-\Phi^2 / \sigma^2) \sin(\Phi) d\Phi \quad (33)$$

Из первого уравнения (21) находим уравнение для  $\Phi_2$ :

$$\int_{\Phi_2}^{\pi/2} 4\pi \exp(-\Phi^2 / \sigma^2) \sin(\Phi) d\Phi = \rho_1. \quad (34)$$

Тогда критическое напряжение сжатия находится из (24), (В1). Его зависимость от величины  $\sigma$  приведена на рис. 3. Видно, что уже при  $\sigma = 90^\circ$  предел текучести почти не отличается от случая отсутствия текстуры. При этом среднее значение угла  $\Phi$  равно  $\bar{\Phi} = 51.3^\circ$ , доля зерен, заключающаяся в области  $\Phi < \bar{\Phi}$ , равна 76%, а функция  $\rho(\Phi)$  меняется в  $e$  раз при изменении угла  $\Phi$  от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , т.е. распределение достаточно сильно отличается от равномерного. Возможно, именно это объясняет, почему предел текучести литого магния составляет 20–30 МПа, хотя полностью исключить образование текстуры затруднительно.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанное по данной модели напряжение значительно точнее, чем рассчитанное согласно двум предыдущим подходам. Кроме того, оно позволяет качественно объяснить возникновение текстуры. “Жесткоориентированные” зерна не могут свободно вращаться среди окружающих их зерен (тем более, что многие из них сгруппированы в кластеры). Поэтому можно сделать допущение, что “жесткоориентированные” зерна движутся только поступательно. В этом случае несимметричность градиента скоростей деформации, обеспечиваемой скольжением в базисной плоскости, и двойникование неизбежно вызовут разворот решетки части зерен “мягкой” ориентировки. Из-за этого зерна “мягкой” ориентировки будут время от времени попадать в “жесткую” ориентировку и оставаться в ней, т.к. в последней не происходит разворота решетки.



Из-за этого предел текучести будет повышаться, для продолжения деформации потребуется прикладывать все большую силу, в результате часть “жескоориентированных” зерен (“наименее жесткоориентированные”) начнут деформироваться – доля деформирующихся зерен останется прежней, но предел текучести увеличится. Заметим, что предложенный способ осреднения может быть применен ко всем поликристаллическим системам, где связь между деформацией и напряжением носит пороговый характер.

### ВЫВОДЫ

1) Предложенная модель дает удовлетворительную оценку условного предела текучести как литого крупнокристаллического, так и сильноедеформированного магния.

2) Модель также позволяет качественно объяснить образование жесткой базисной текстуры и вызванное ей упрочнение.

3) Слабовыраженная текстура не сказывается заметно на пределе текучести.

4) Полное пренебрежение взаимодействием между зернами ведет к грубым ошибкам.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” Г. р. № 122021000032-5.

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Так как приложенное напряжение и свойства материала в рассматриваемой тестовой задаче обладают осевой симметрией (ось направлена вдоль направления приложения силы), то угол  $\phi_1$  можно не рассматривать. Используя формулу (3.10) из нашей работы [9]

$$a + k \frac{p}{2} (1 - 3 \cos^2 \Phi) + \frac{p^2}{4} \sin^2 2\Phi + \alpha \frac{p^2}{4} (1 - 3 \cos^2 \Phi)^2 + \beta p^2 \sin^4 \Phi = 0, \quad (\text{A1})$$

находим напряжение  $p$ , способное вызвать деформацию зерна, в зависимости от угла  $\Phi$ , который в данном случае равен углу между направлением действия силы и нормалью к базисной плоскости. Решение уравнения (A1) дает величину приложенного напряжения:

$$p_c(\Phi) = \left[ \pm 0.5k(1 - 3 \cos^2 \Phi) + \sqrt{D} \right] \times \left[ 0.5 \sin^2 2\Phi + 0.5\alpha(1 - 3 \cos^2 \Phi)^2 + 2\beta \sin^4 \Phi \right]^{-1}, \quad (\text{A2})$$

где знак “+” соответствует растяжению, знак “–” – сжатию,

$$D = (0.25k^2 - a\alpha)(1 - 3 \cos^2 \Phi)^2 - a \sin^2 2\Phi - 4\beta a \sin^4 \Phi \quad (\text{A3})$$

– дискриминант квадратного уравнения.

Чтобы найти среднее критическое напряжение  $p_r$  умножим функцию (A2) на ФРО  $\rho(\phi_1, \Phi)$  (нормированную на единицу) и проинтегрируем по всевозможным ориентировкам:

$$p_r = \int_S \rho(\vec{n}) p_c(\vec{n}) d\vec{n} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(\phi_1, \Phi) p_c(\Phi) \sin(\Phi) d\phi_1 d\Phi. \quad (\text{A4})$$

Здесь  $S$  – единичная сфера с центром в начале координат. В отсутствии текстуры  $\rho(\phi_1, \Phi) = 1 / (4\pi)$  и выражение (A4) упрощается:

$$p_r = 0.5 \int_0^\pi p_c(\Phi) \sin(\Phi) d\Phi. \quad (\text{A5})$$

Предполагая погрешности каждого параметра независимыми, относительную погрешность вычисляем по формуле:

$$\delta p_r = \left[ \left( \frac{\partial p_r}{\partial a} \Delta a \right)^2 + \left( \frac{\partial p_r}{\partial \alpha} \Delta \alpha \right)^2 + \left( \frac{\partial p_r}{\partial \beta} \Delta \beta \right)^2 + \left( \frac{\partial p_r}{\partial k} \Delta k \right)^2 \right]^{1/2} / p_r. \quad (\text{A6})$$

Для оценки производных используем разделенные разности [25]:

$$y' = [y(x+h) - y(x-h)] / (2h). \quad (\text{A7})$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ В

В силу симметрии задачи (4) – (8) и приближения Фойгта деформация образца должна быть однородной и одноосной, т.е. два собственных значения тенора скоростей деформации совпадают (соответствующие им оси перпендикулярны оси  $Z$ ). В работе [11] показано, что  $ZZ$  компоненты девиатора тензора напряжений в таких условиях для критерия текучести (1)–(2) имеют вид:

$$S_{zz} = -\frac{E}{2\beta\Lambda} - \frac{4En_z^2}{\Lambda} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + An_z^2 + B, \quad (\text{B1})$$

где

$$\Lambda = \left[ \frac{3E^2}{4\beta} + \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) E^2 (1 + 3n_z^2) + \left( 1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) E^2 (1 - 3n_z^2)^2 \right]^{1/2} / \sqrt{\left( \frac{k^2}{2\alpha} - a \right)}; \quad (\text{B2})$$

$$A = -\frac{k}{2\alpha} + E \frac{1-3n_z^2}{\dot{\Lambda}} \left( \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{2\alpha} - 2 \right); \quad (B3)$$

$$B = \frac{k}{6\alpha} + E \left( \frac{1}{8\beta} - \frac{1}{6\alpha} \right) \frac{1-3n_z^2}{\dot{\Lambda}}. \quad (B4)$$

Постоянная  $E$  может быть вычислена при известной скорости  $v$ , но она не представляет интереса, так как не входит в выражение для тензора напряжений. Интегрируя, находим средний девиатор тензора напряжения растяжения и сжатия:

$$S_r = \frac{1}{2} \int_0^\pi S_{zz}(\Phi)(\Phi) \sin(\Phi) d\Phi. \quad (B5)$$

Оценка погрешностей проводится аналогично приложению А.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonova O.V., Komkova D.A., Tokarev M.A., Sokolov A.L., Antonov B.D. Structure and Texture of Pure Magnesium After the Backward Extrusion at Room Temperature // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2533. № 1. P. 020014-1 – 020014-5.
2. Дорошенко В.В., Барыкин М.А., Короткова Н.О., Васина М.А. Влияние кальция и цинка на структуру и фазовый состав литейных магналиев // ФММ. 2022. Т. 123. № 8. С. 872–880.
3. Kelly E.W., Hosford W.F. Plane-strain compression of magnesium and magnesium alloy crystals // Trans. Metal. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 5–15.
4. Трусов П.В., Волегов П.С., Кондратьев Н.С. Физические теории пластичности. Пермь: Изд-во пермского национального исследовательского политехнического ун-та, 2013. 244 с.
5. Трусов П.В. Классические и многоуровневые конститутивные модели для описания поведения металлов и сплавов: проблемы и перспективы (в порядке обсуждения) // Изв. РАН. МТТ. 2021. № 1. С. 69–82.
6. Trusov P., Kondratev N., Podsedertsev A. Description of Dynamic Recrystallization by Means of An Advanced Statistical Multilevel Model: Grain Structure Evolution Analysis // Crystals. 2022. V. 12. P. 653 (19).
7. Sarkar A., Chakravartty J.K. Modeling of deformation behaviour of HCP metals using Crystalplasticity approach // BARC Newsletter 2011. V. 319. P. 31–35.
8. Zhang J., Joshi S.P. Phenomenological crystal plasticity modeling and detailed micromechanical investigations of pure magnesium // J. Mech. Phys. Solids. 2012. V. 60. P. 945–972.
9. Власова А.М., Кесарев А.Г. Обобщение критерия Мизеса на монокристаллы с гексагональной решеткой // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2019. № 6. С. 86–98.
10. Власова А.М., Кесарев А.Г. Модель деформации монокристаллического магния // Изв. Вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 7. С. 68–78.
11. Кесарев А.Г., Власова А.М. Обобщенный критерий Мизеса как инструмент для определения прочностных свойств гексагональных материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 2. С. 200–206.
12. Кесарев А.Г., Власова А.М. Определение предела текучести монокристаллов с гексагональной решеткой при заданном тензоре деформаций и гидростатическом давлении // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2023. № 1. С. 55–67.
13. Седов Л.И. Механика сплошной среды, Т. 2. М.: Наука, 1994. 560 с.
14. Хилл Р. Математическая теория пластичности. М.: Гостехиздат, 1956. 408 с.
15. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
16. Shelly W.F., Nash R.R. Mechanical Properties of Magnesium Monocrystals // Trans. Metal. Soc. AIME. 1960. V. 218. P. 416–423.
17. Kube C.M., De Jong M. Elastic constants of polycrystals with generally anisotropic crystals. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. № 16. P. 165105 (14).
18. Li A., Zhao T., Lan Z., Huang M. Constitutive Relations of Anisotropic Polycrystals: Self-Consistent Estimates // Materials. 2022. V. 15. P. 4974 (17).
19. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1982. 176 с.
20. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: URSS, 2012. 112 с.
21. Емеличев В.А., Мельников О.И., Сарванов В.И., Тышкевич Р.И. Лекции по теории графов. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1990. 384 с.
22. Кабанов Н.И. Элементарное введение в вариационное исчисление. Изд.-во Саратовского университета, 1978. 304 с.
23. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1994. 528 с.
24. Кругликов Н.А., Логинов Ю.Н., Каменецкий Б.И., Саврай Р.А., Долматов А.В., Ключин И.В., Волков А.Ю. Микроструктура и механические свойства литого магния // Литейщик России. 2013. № 8. С. 17–21.
25. Калиткин Н.Н. Численные методы. СПб: БХВ – Петербург, 2011. 586 с.

## CALCULATION OF THE YIELD STRENGTH OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS WITH A HEXAGONAL CLOSE-PACKED LATTICE AT A GIVEN TEXTURE

A. G. Kesarev\*

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

*\*e-mail: kesarev@imp.uran.ru*

For a polycrystalline material with a hexagonal close-packed lattice, a model is proposed that allows estimating the yield strength at a given texture. The plasticity properties of an individual grain are described by the generalized von Mises criterion. The most widespread averaging approaches are considered to determine the yield strength of a polycrystal. An original averaging method for a heterogeneous medium under plastic deformation conditions is proposed that takes into account the presence of undeformed grains whose share is determined by means of the percolation theory. Using each approach, the problem about tension/compression of a homogeneous rod of square cross-section is solved for two limiting cases: no texture and rigid basis texture. The calculation results are juxtaposed with the available literature data. The effect of the texture on the yield strength is considered. A qualitative explanation of generating a texture is given.

*Keywords:* magnesium, deformation, plasticity, yield criterion, stress tensor, strain rate tensor, deviator, percolation threshold, percolation cluste

УДК 669.15-194.56:539.12.043

## МИКРОСТРУКТУРА ИЗЛОМОВ ПОСЛЕ СЖАТИЯ В РАДИАЛЬНОМ НАПРАВЛЕНИИ КОЛЬЦЕВЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ОБОЛОЧЕЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ОБЛУЧЕННОЙ ДО ПОВРЕЖДАЮЩЕЙ ДОЗЫ БОЛЕЕ 100 СНА

© 2024 г. Р. П. Карагерги<sup>a,\*</sup>, А. В. Козлов<sup>a</sup>, В. Ю. Ярков<sup>a</sup>, В. И. Пастухов<sup>a</sup>, С. В. Барсанова<sup>a</sup>, Т. А. Чурюмова<sup>b</sup>, Н. М. Митрофанова<sup>b</sup>, М. В. Леонтьева-Смирнова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>АО Институт реакторных материалов, а/я 29, Заречный, Свердловская обл., 624250 Россия

<sup>b</sup>АО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: karagergi\_rp@irmatom.ru

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Проведены кратковременные механические испытания кольцевых образцов, изготовленных из участка оболочки тепловыделяющего элемента (твэла), облученного в реакторе БН-600 до повреждающей дозы более 100 сна. Образцы сжимали в радиальном направлении при разной температуре и записывали экспериментальные диаграммы, которые сопровождалось анализом напряженно-деформированного состояния. После испытания исследовали характер разрушения и микроструктуру поверхности изломов. Показано, что разрушение образцов на микроуровне происходит вязко транскристаллитно, наблюдаются участки разрушения по характерным структурным элементам холодно-деформированной аустенитной стали, вдоль и поперек пакетов двойников деформации. В общем, разрушение происходит с сильной локализацией деформации на различных видах сформировавшихся дефектов.

**Ключевые слова:** твэл, нейтронное облучение, пористость, распухание, сталь 07X16N19M2Г2БТР, кольцевой образец, напряженно-деформированное состояние, механические испытания

**DOI:** 10.31857/S0015323024060122, **EDN:** WQIEMB

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Опыт эксплуатации тепловыделяющих элементов (твэлов) с оболочками из аустенитных сталей в реакторе на быстрых нейтронах БН-600 показал, что изменение служебных характеристик материала оболочек связано с радиационно-индуцированной эволюцией микроструктуры, в частности, с распуханием [1]. Для достижения высоких экономических показателей реакторов БН в качестве штатного материала оболочек разработана и используется хромоникелевая сталь 07X16N19M2Г2БТР. По сравнению с предыдущим поколением оболочечных аустенитных сталей она показала более высокие служебные свойства при достижении повреждающих доз до 90 сна [2–4]. Дальнейшее повышение эффективности реакторов на быстрых нейтронах при достижении повреждающих доз более 100 сна связано с внедрением оболочек твэлов из

этой же стали, только изготовленных по усовершенствованной технологии [5].

Для повышения функциональных свойств материала оболочки в новой модификации стали 07X16N19M2Г2БТР улучшена структурно-фазовая стабильность, что делает ее более радиационно-стойкой, чем прежние модификации. Это связано с оптимизацией легирования, образованием двойников деформации и формированием исходной ячеистой дислокационной структуры высокой плотности ( $>10^{14} \text{ м}^{-2}$ ) при создании холоднодеформированного состояния [3, 5]. В частности, было показано, что двойниковые структуры повышают прочностные свойства стали [6, 7]. При этом их присутствие может приводить как к подавлению распухания, так и к развитию неоднородности радиационной пористости [8].

Распухание, обусловленное радиационной пористостью, значительно влияет на деградацию

прочности и пластичности материала оболочки твэла [9, 10]. Послереакторные исследования структуры материала оболочки показывают неоднородное распределение пористости по толщине стенки и на отдельных участках твэла [8]. Частично это связано с неравномерным распределением температуры на оболочке во время облучения в активной зоне реактора [11] и с технологиями производства оболочек на заводах изготовителей [12]. Например, было замечено, что мелкие радиационные поры концентрируются на участках с высокой плотностью двойников, так как миграционный путь образующихся при облучении вакансий до встречи со стоком вдоль плоскости двойников выше, чем в поперечном направлении [13–15]. Учет такой неоднородности структуры материала оболочки, сформировавшейся при облучении, является важным аспектом при анализе реакции материала на механическое воздействие.

О состоянии материала оболочки после воздействия нейтронного облучения и высокой температуры можно судить по результатам механических испытаний и фрактографических исследований поверхности изломов образцов. Для корректной оценки свойств материала с низкой пластичностью используемые традиционные способы растяжения кольцевых образцов часто являются неинформативными, так как разрушение образца может происходить на начальном этапе изгиба рабочих частей кольца при посадке на полуцилиндрические опоры захватов [16]. Перспективным способом является испытание на сжатие кольцевого образца в радиальном направлении, сопровождаемое анализом напряженно-деформированного состояния (НДС) образца в процессе испытания. Достоинствами такого подхода являются простота изготовления образцов, экономия материала и воспроизводимость условий нагружения, а анализ НДС позволяет оценить сочетание критических значений напряжения и деформации. Например, данный способ нашел применение при оценке остаточной пластичности оболочек твэлов из циркониевых сплавов водо-водяных ядерных реакторов в аварийных условиях, а именно при высокотемпературном окислении циркониевой оболочки твэла из-за потери теплоносителя (авария типа LOCA), приводящем к охрупчиванию материала оболочки твэла [17–19]. Для оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах подобный анализ не проводился, что делает эту задачей актуальной для рассмотрения.

Цель работы – исследование процесса разрушения кольцевых образцов из оболочки твэла, облученной в реакторе БН-600 до повре-

ждающей дозы свыше 100 сна, при испытаниях на сжатие в радиальном направлении, а также анализ влияния напряженно-деформированного состояния на характер разрушения и микроструктуру поверхностей изломов.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили кольцевые образцы, вырезанные из центрального участка оболочки периферийного твэла, изготовленного из аустенитной стали 07X16H19M2Г2БТР.

Образцы в количестве четырех штук изготавливали из центрального участка оболочки для апробации методики на материале с близкими исходными свойствами. Вырезку, подготовку и измерение геометрических размеров образцов проводили в условиях “горячей” камеры АО “ИРМ”. Наружный диаметр участка оболочки был равен  $7.10 \pm 0.03$  мм, высота образцов составляла  $2.40 \pm 0.02$  мм, а толщина стенки была равна  $0.402 \pm 0.002$  мм. Образцы № 1 и № 2 испытывали при температурах  $25^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  соответственно, а образцы № 3 и № 4 при  $-520^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  соответственно, выдерживая при заданной температуре нагрева в течении 15 мин до начала испытания, среда испытания – воздух.

Дополнительно, методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования структурного состояния образца оболочки. Обработка изображений показала, что радиационная пористость на данном участке твэла составляет  $(6.0 \pm 0.2)\%$ , что сопоставимо с результатами гидростатических измерений.

Механические испытания кольцевых образцов проводили в лабораторных условиях на установке СМИ-700-20/0.1 со скоростью перемещения активной опоры 1 мм/мин. Образцы сжимали в радиальном направлении (рис. 1), при этом записывали экспериментальные диаграммы в координатах нагрузка–перемещение опоры. Погрешность записи нагрузки и перемещения опоры не превышали 1%.

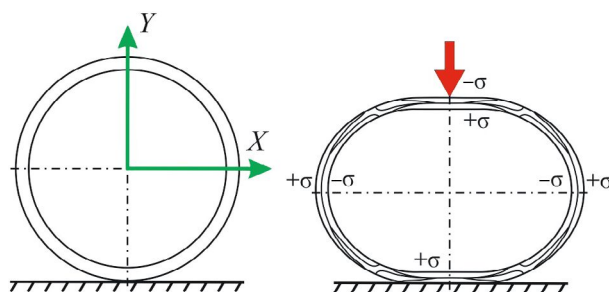


Рис. 1. Схема испытания кольцевого образца на радиальное сжатие.

После испытаний проводили фрактографические исследования поверхностей разрушения образцов с целью анализа характера разрушения. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Во время проведения радиального сжатия образцы № 1 и № 2 разрушились на несколько сегментов, образцы № 3 и № 4 разрушились в области действия давящей опоры. На рис. 2 и рис. 3 представлены диаграммы испытания всех образ-

цов, на рис. 4 и рис. 5 – изображения образцов № 3 и № 4 после испытаний, на рис. 6 приведены сегменты образца № 1.

Радиальное сжатие образца № 3 привело к сквозному разрушению по всей толщине стенки (рис. 4). Для образца № 4 применение данной схемы нагружения привело к формированию трещины со стороны внутренней поверхности и ее распространению на глубину 2/3 по толщине стенки (рис. 5). Детальное исследование открытой поверхности трещины показывает присутствие рельефа в виде небольших чашек и

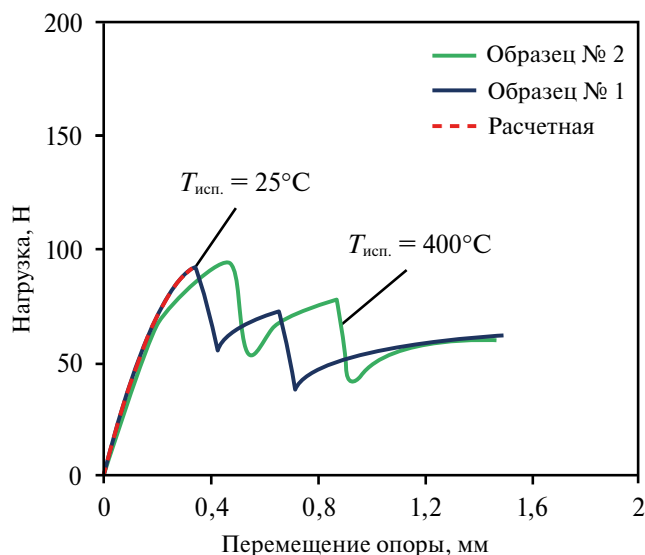


Рис. 2. Экспериментальные диаграммы испытания кольцевых образцов № 1 и № 2.

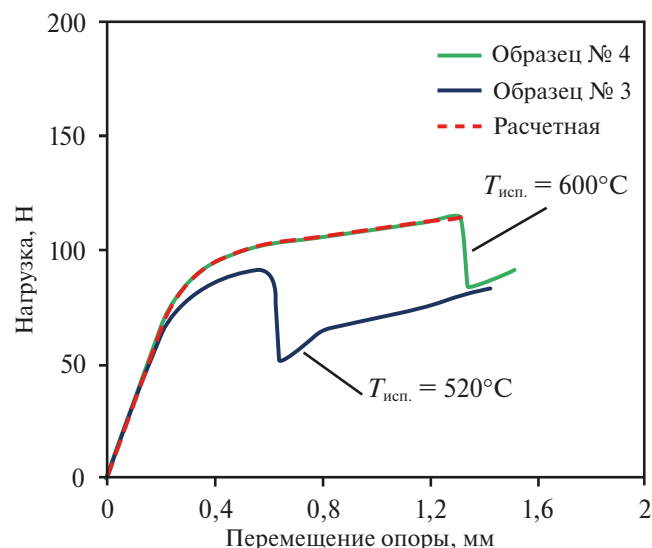


Рис. 3. Экспериментальные диаграммы испытания кольцевых образцов № 3 и № 4.

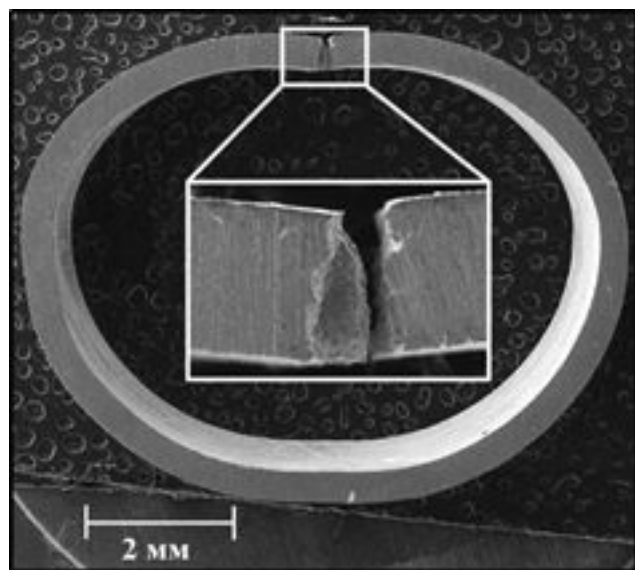


Рис. 4. Кольцевой образец № 3 после испытания.

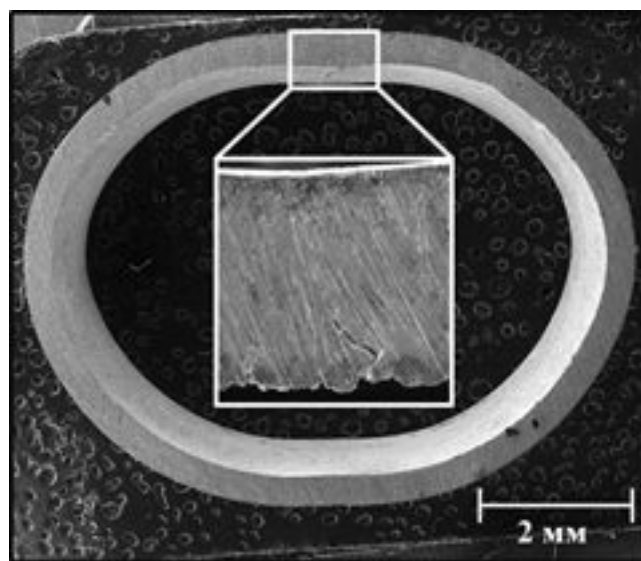


Рис. 5. Кольцевой образец № 4 после испытания.



Рис. 6. Кольцевой образец № 1 после испытания.

гребней, свидетельствующих о пластической деформации в зоне разрушения (рис. 7).

Поверхности разрушения образцов № 1 и № 2 (рис. 8, 9), которые в процессе радиального сжатия разрушились на отдельные сегменты, характеризуются транскристаллитным разрушением по радиационным порам, что свойственно для сильно облученных аустенитных сталей [20, 21].

Данный тип разрушения, квазисклопо радиационным порам, наблюдается по всей поверхности разрушения образцов. Со стороны внутренней поверхности образца выделяется зона с камневидным изломом (интеркристаллитное разрушение), которая образовалась в результате взаимодействия материала оболочки с внутренней атмосферой, глубина этой зоны не превышает 10 мкм, а доля интеркристаллитного разрушения составляет не более 2%.

Отсутствие видимого изменения толщины оболочки на проекции разрушения (разрушение материала с образованием мелкочашечной структуры) свидетельствует о сильной локализации деформации во время разрушения. Рельеф поверхности разрушения обусловлен движением магистральной трещины локально по различным структурным элементам аустенитной стали.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим схему напряженно-деформированного состояния кольцевого образца при сжатии в радиальном направлении. При такой схеме нагружения напряжения и деформации распределены неравномерно по толщине стенки

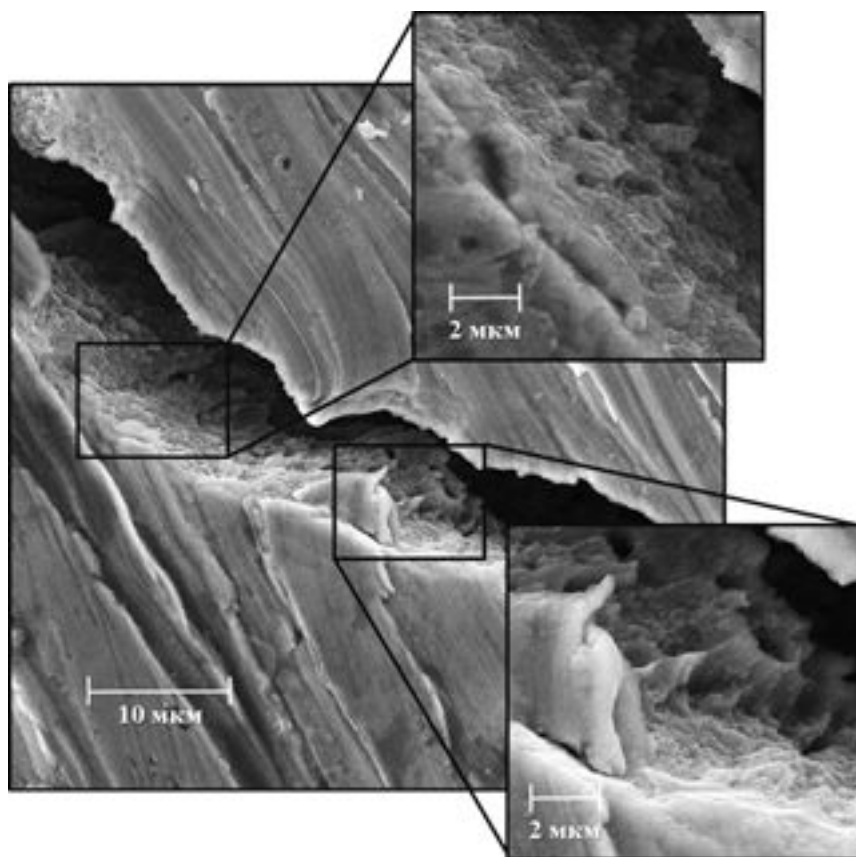


Рис. 7. Поверхность излома образца № 4, видны язычки и гребни отрыва, свидетельствующие о вязком характере разрушения.

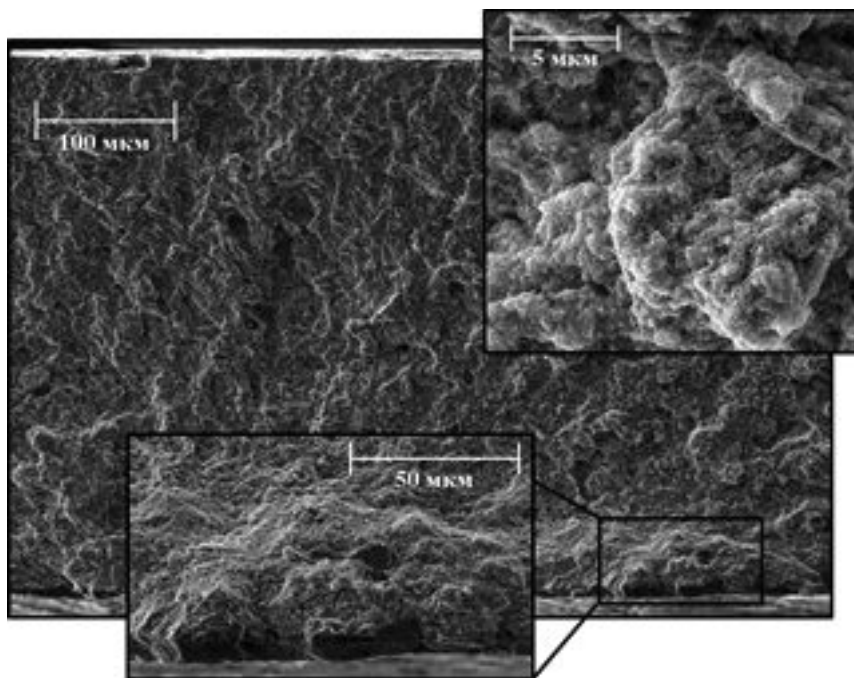


Рис. 8. Поверхность излома образца № 1.

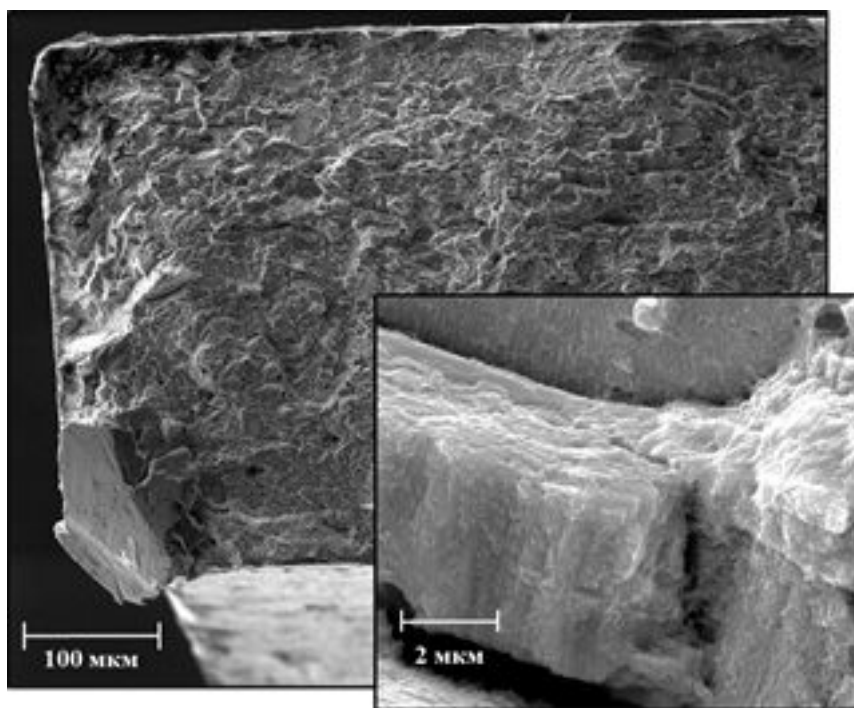


Рис. 9. Поверхность излома образца № 2.

и периметру кольцевого образца. Со стороны давящей активной опоры (по оси нагружения  $Y$ ) на внутренней поверхности кольца действуют растягивающие напряжения ( $+\sigma$ ), а с наружной – сжимающие ( $-\sigma$ ). В горизонтальной плоскости (ось  $X$ ) напряжения распределены наоборот – сжимающие внутри, а растягивающие снаружи (рис. 1).

С точки зрения механики деформации данную схему НДС можно охарактеризовать как жесткую. Поэтому важным моментом является распределение внутренних напряжений и их количественная оценка, особенно в локальной области образца, где происходит разрушение. Расчет НДС и определение значений внутренних



напряжений проводился с помощью специально разработанного программного обеспечения [22].

В качестве входных параметров использовали: геометрические размеры образцов, значения характеристик упругости материала (модуль Юнга и коэффициент Пуассона), экспериментальные кривые деформационного упрочнения материала исследуемого участка твэла, а перемещение опоры задавали до момента разрушения образца, наблюдаемого на экспериментальной диаграмме. В ходе расчета получали расчетную диаграмму радиального сжатия, которую накладывали на экспериментальную, и по их сходимости судили о корректности результатов вычислений.

Ошибка, получаемая при таком сопоставлении, не превышала  $\pm 20\%$ . Для примера, на рис. 2 и рис. 3 расчетные диаграммы образцов № 1 и № 4 наложены на экспериментальные, наблюдается удовлетворительная сходимость между ними. В конце расчета рассматривали распределение нормальных напряжений на главных площадках: по оси  $X - \sigma_{xx}$  и по оси  $Y - \sigma_{yy}$ , а также значений накопленной деформации  $\epsilon$ .

Типичные картограммы распределения  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  и  $\epsilon$  кольцевого образца при сжатии в радиальном направлении приведены на рис. 10. Со стороны давящей опоры на внутренней стенке образца действует растягивающее напряжение  $\sigma_{xx}$ , значительно превышающее значения  $\sigma_{yy}$  в этой же области (рис. 10 а, б). Это говорит о том, что вклад  $\sigma_{yy}$  несоизмеримо мал, по сравнению с вкладом  $\sigma_{xx}$ . Однако образцы № 1 и № 2 разрушились на несколько сегментов. Поэтому можно сделать вывод, что последующее разрушение этих образцов на сегменты произошло под действием растягивающих напряжений  $\sigma_{yy}$ , наблюдаемых с внешней стороны кольца в горизонтальной плоскости (рис. 10б).

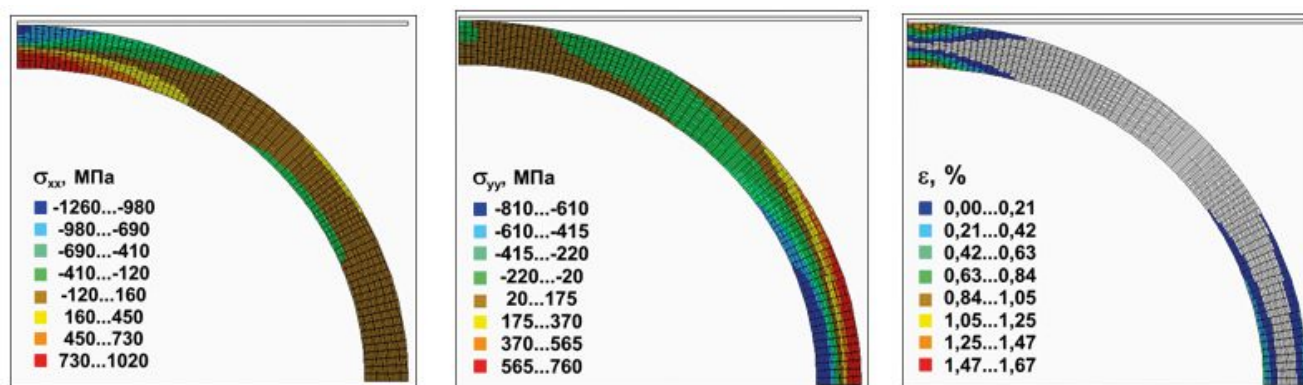
Деформация  $\epsilon$  (рис. 10в) накапливается как со стороны внутренней стенки, так и с внешней,

но максимальное значение  $\epsilon$  наблюдается в том месте, где действует максимальное  $\sigma_{xx}$ . Расчет НДС показывает, что деформация сильно локализуется в приповерхностном слое образца в малом объеме, по отношению ко всему объему образца. Этот объем нельзя считать конкретной рабочей частью, имеющей строгую геометрическую форму, которая используется при вычислении относительной деформации при стандартизированных механических испытаниях. Также необходимо отметить, что исследуемые образцы разрушались при разном перемещении давящей опоры, это видно на диаграммах испытания (рис. 2 и рис. 3). При этом чем больше было перемещение опоры, тем больше накапливалось деформации и больше становился локальный объем. В табл. 1, для информации, приведены максимальные значения  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  и  $\epsilon$ , наблюдаемые в локальной области образца.

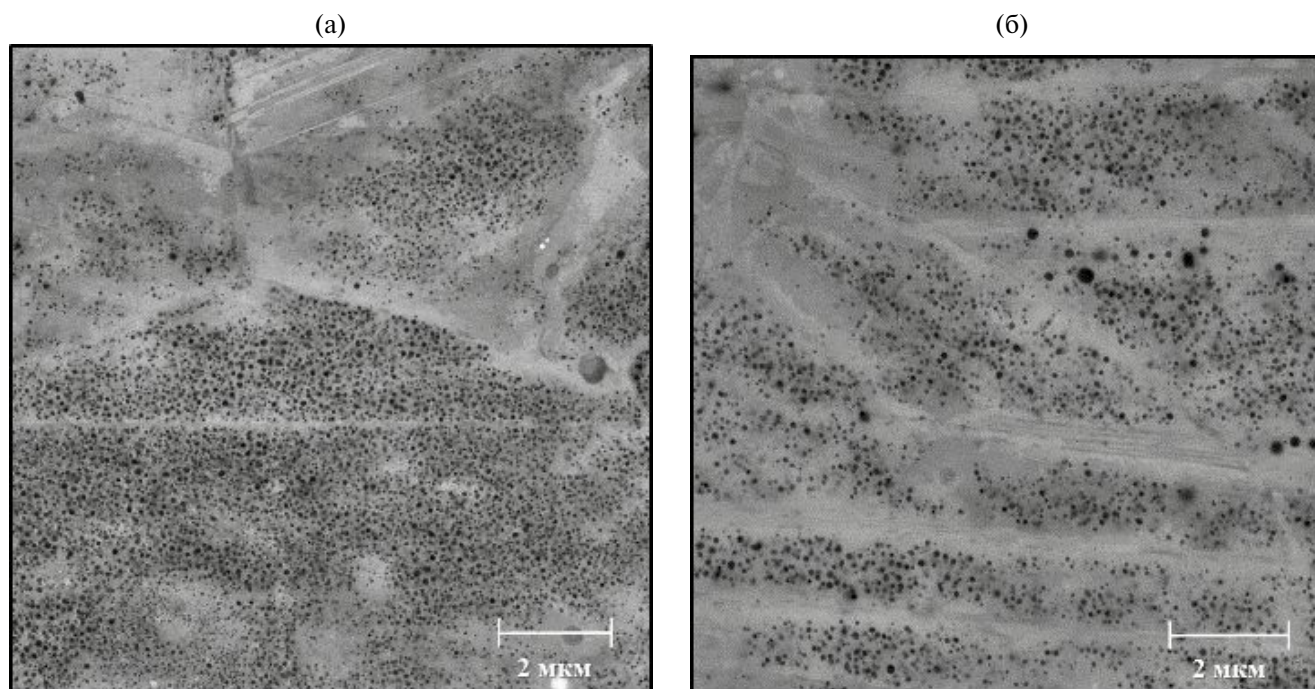
Как было сказано ранее, неоднородная радиационная пористость образуется как в теле зерна (рис. 11а), так и по-особому формируется в приграничных к двойникам деформации областях (рис. 11б). Анализ на мезоуровне структуры стали после облучения показывает, что распределение пор на границах двойников более неоднородно, чем в теле зерна. Различие диаметров пор и их концентраций приводит к образованию характерных элементов микроструктуры транс-

**Таблица 1.** Максимальные значения  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  и  $\epsilon$ , наблюдаемые в локальной области кольцевого образца при его разрушении

Образец	$T_{исп.}, ^\circ C$	$s_{\sigma_{xx}}, MPa$	$s_{\sigma_{yy}}, MPa$	$\epsilon, \%$
1	25	1020	10	1.67
2	400	880	20	3.40
3	520	900	25	4.45
4	600	1050	25	7.85



**Рис. 10.** Типичные картограммы распределения нормальных напряжений  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  и деформации  $\epsilon$  при расчете конечно-элементной модели кольцевого образца при радиальном сжатии.



**Рис. 11.** Радиационная пористость в теле зерна (а) и двойниках деформации (б), показанная на поверхности шлифованного образца из центрального участка оболочки твэла после облучения свыше 100 сна.

кристаллитного разрушения материала на поверхностях изломов исследуемых образцов.

Характерным является разрушение путем слияния микропустот, когда поверхность разрушения пересекает тело зерна (рис. 12а).

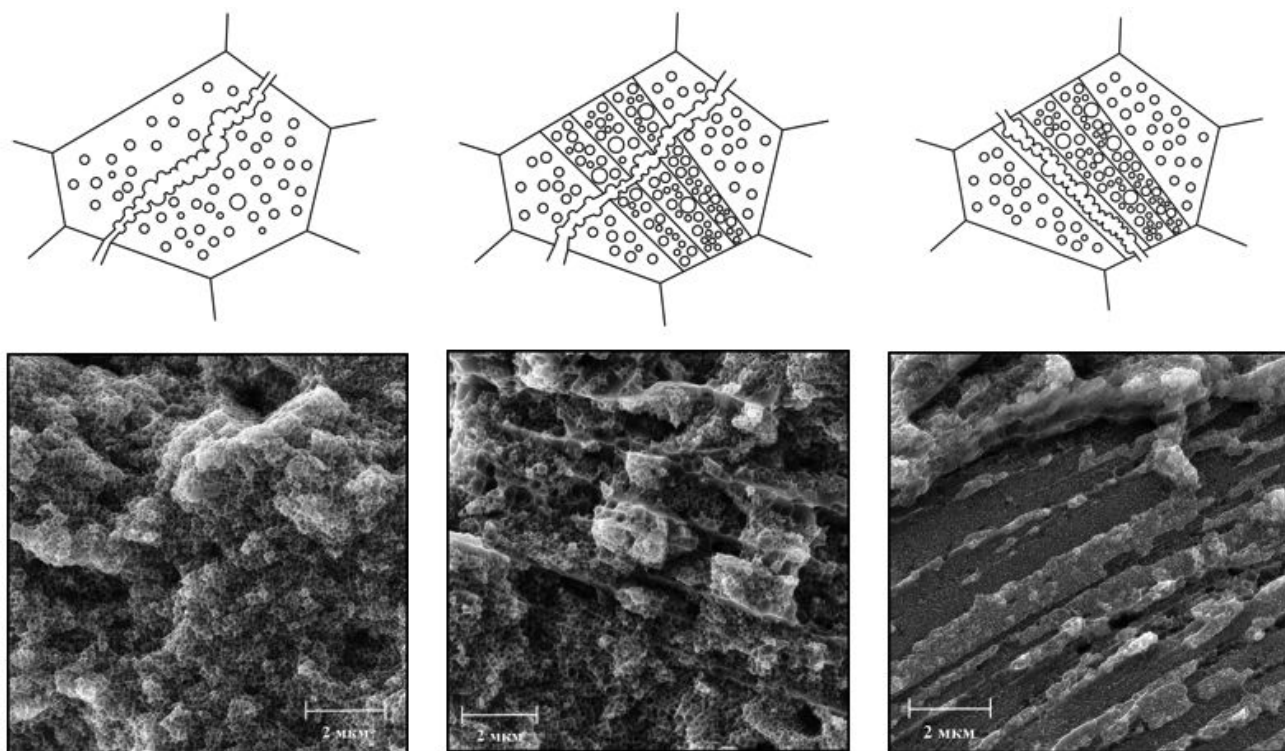
Другие элементы наблюдаются при разрушении зерна по двойникам деформации, при этом трещина пересекает двойники либо поперек (рис. 12б), либо вдоль, образуя характерные плоскости (рис. 12в).

Экспериментальные данные о влиянии двойниковых структур на механические характеристики холоднотемпературных аустенитных сталей при нейтронном облучении малочисленны, что делает исследования в данном направлении актуальными.

Известно, что при облучении газо-вакансионные пузырьки и поры образуются на дислокациях и определенным образом ориентированных двойниках [23]. При деформации плоскости двойников взаимодействуют с дислокациями, при этом происходят процессы изменения дислокационной и двойниковой структуры. Количественной модели, адекватно описывающей эволюцию микроструктуры при протекании таких процессов в условиях интенсивного нейтронного облучения, в настоящее время не разработано. Плоскости двойников являются дополнительным стоком для вакансий, что влияет на развитие радиационной пористости в пределах границ двойников.

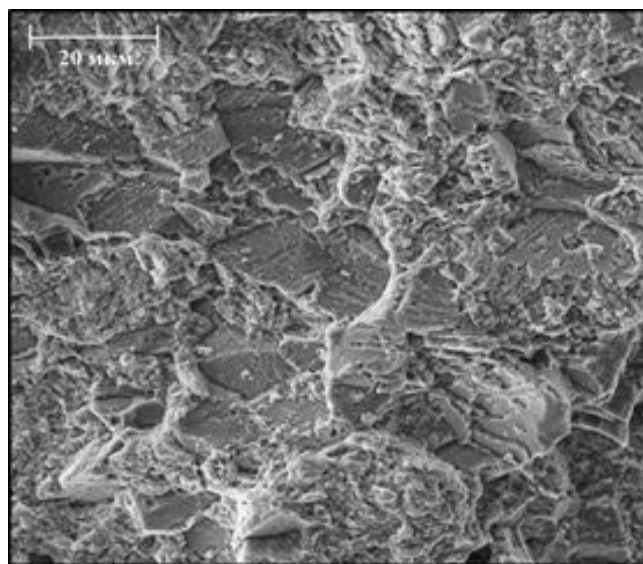
Определенную роль в развитии радиационной пористости играет перераспределение легирующих элементов. При облучении, раньше других элементов замещения, в аустенитных сталях уходят из твердого раствора Ni и Si, что, как указано в работе [15], снижает диффузионную подвижность вакансий и способствует увеличению пересыщения кристаллической матрицы по вакансиям [23].

Влияние на развитие пористости оказывают особенности эксплуатации твэлов в активной зоне реактора на быстрых нейтронах. К одной из них можно отнести температурные градиенты по толщине оболочки, создающие термические напряжения в ней, которые оказывают дополнительное влияние на изменение структуры материала при облучении. Оценки градиента температуры по толщине стенки оболочки показывают, что различия температур внутренней и наружной поверхностей составляют от 10°C до 30°C [24]. Можно добавить, что при выходе реактора на мощность градиент температур по толщине стенки оболочки приводит к созданию сжимающих напряжений с внутренней стороны и к растягивающим (положительным) — с внешней. В стационарном режиме происходила релаксация этих напряжений благодаря термической ползучести, а при останове реактора эпюра термических напряжений меняется на обратную (растягивающие — с внутренней, а сжимающие — с внешней стороны) [1]. Положительные напря-



**Рис. 12.** Схемы транскристаллитного разрушения при механических испытаниях на радиальное сжатие кольцевых образцов стали 07X16N19M2Г2БТР, облученной до повреждающей дозы более 100 сна.

жения способствуют увеличению потока вакансий к той или иной поверхности оболочки и, как следствие – распухание происходит неравномерно и в различный период времени. Дополнительно ситуация осложняется механическим взаимодействием твэлов между собой через дистанционирующую проволоку и с чехлом тепловыделяющих сборок. Это взаимодействие вызывает деформацию оболочки в виде овализации твэла, которая также сопровождается неоднородным распределением напряжений по толщине стенки, как показано в данной расчетной схеме НДС (рис. 10а). В совокупности, это может привести к ускоренному накоплению радиационных повреждений на отдельных локальных участках твэла [25]. В итоге в той области твэла, где значительное количество пор образуется на двойниках, происходит разрушение по этим участкам. Такой вид изломов, в большей мере, наблюдается у образцов № 1 и № 2. В частности, у образца № 2 разрушение, связанное с элементами двойниковой структуры, преимущественно локализовано в наружных слоях оболочки (рис. 13). Об однозначном влиянии температуры испытания на доминирование какого-то одного вида характерного элемента микроструктуры, описанного выше (рис. 12), утверждать сложно. Для этого требуется проведение дополнитель-



**Рис. 13.** Локальный участок излома с высокой плотностью двойников деформации, по которым произошло разрушение.

ных исследований и сравнение с результатами испытаний оболочек из других твэлов.

Наличие участков с различными видами разрушения свидетельствует о том, что разрушение происходит там, где присутствуют соответствующие виды дефектов, которые являются обла-

стями локализации напряжений при движении дислокаций. Характер разрушения определяется локальным распределением разных типов упрочняющих радиационных дефектов. В данном случае доминирующий вклад вносят радиационные поры, разрушение происходит по ним.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены испытания на сжатие в радиальном направлении кольцевых образцов из стали 07X16N19M2Г2БТР, изготовленных из центрального участка оболочки твэла, облученного в реакторе БН-600. Показано, что при реализованном в испытаниях напряженно-деформированном состоянии характер разрушения преимущественно транскристаллитный по радиационным порам. Такой характер разрушения является следствием радиационно-индуцированных изменений микроструктуры, приводящих к созданию в материале областей локализации напряжений на различных видах сформировавшихся дефектов.

Проведенный анализ напряженно-деформированного состояния кольцевого образца позволил количественно оценить напряжения и деформацию, представить их распределение при сжатии образца в радиальном направлении. В дальнейшем целесообразно проведение аналогичного анализа при испытаниях трубчатых образцов внутренним давлением пластичного заполнителя.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поролло С.И., Конобеев Ю.В., Шулепин С.В.* Анализ поведения оболочек твэлов БН-600 из стали 0X16N15M3БР при высоком выгорании топлива // *Ат. Энерг.* 2009. Т. 106. № 4. С. 188–194.
2. *Баканов М.В., Мальцев В.В., Ошканов Н.Н., Чуев В.В.* Основные результаты контроля работоспособности твэлов с оболочками из аустенитных сталей нового поколения // *Изв. Вузов. Яд. Энерг.* 2011. № 1. С. 187–195.
3. *Митрофанова Н.М., Целищев А.В., Агеев В.С., Буданов Ю.П., Иолтуховский А.Г., Леонтьева-Смирнова М.В., Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Шкабура И.А., Иванов Ю.А.* Конструкционные материалы для оболочек твэлов и чехлов реактора БН-600 // *Изв. Вузов. Яд. Энерг.* 2011. № 1. С. 211–223.
4. *Целищев А.В., Агеев В.С., Буданов Ю.П., Иолтуховский А.Г., Митрофанова Н.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Шкабура И.А., Забудько Л.М., Козлов А.В., Мальцев В.В., Повстанко А.В.* Разработка конструкционной стали для твэлов и ТВС быстрых натриевых реакторов // *Ат. Энерг.* 2010. Т. 108. № 4. С. 217–222.
5. *Митрофанова Н.М., Чурюмова Т.А.* Сталь ЭК164 – конструкционный материал оболочек твэлов реакторов БН // *ВАНТ.* 2019. № 2(98). С. 100–109.
6. *Аккузин С.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Чернов В.М.* Микроструктура и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 после термических обработок // *Изв. вузов* 2019. Т. 62. № 4. С. 125–130.
7. *Аккузин С.А., Литовченко И.Ю.* Влияние температуры пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 // *Вектор науки ТГУ.* 2020. № 2. С. 7–14.
8. *Пастухов В.И., Панченко В.Л., Портных И.А., Аверин С.А., Козлов А.В.* Неоднородность радиационной пористости оболочки твэла из аустенитной стали X16N19M2Г2БТФПР // *ВАНТ.* 2018. 5(96). С. 13–22.
9. *Козлов А.В.* Действие нейтронного облучения на металлы при различных температурах и возможность самоорганизации протекающих при этом процессов // *Физ. Элементарных частиц и ат. ядра.* 2006. Т. 37. № 4. С. 1110–1150.
10. *Козлов А.В.* Радиационные дефекты в аустенитных сталях при нейтронном облучении и их влияние на физико-механические свойства // *Изв. Вузов. Яд. энерг.* 2011. № 1. С. 196–210.
11. *Козлов А.В., Портных И.А., Пастухов В.И.* Миграция точечных дефектов в поле градиента температуры // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 4. С. 415–422.
12. *Портных И.А., Козлов А.В.* Сравнительные исследования пористости, сформировавшейся в материале оболочек твэлов из стали ЧС-68, изготовленных по технологии ПНТЗ и усовершенствованной технологии МСЗ, после эксплуатации в реакторе БН-600 // *Изв. Вузов. Яд. энерг.* 2011. № 1. С. 231–239.
13. *Высокотемпературные механические свойства коррозионноустойчивой стали для атомной техники: Труды конференции. Пер. с англ. Под ред. С.Б. Масленикова.* М.: Металлургия, 1987. 480 с.
14. *Hamilton M.L., Fan-Hsiang Huang, Walter J.S. Yang, and Garner F.A.* Mechanical Properties and Fracture Behavior of 20% Cold-Worked 316 Stainless Steel Irradiated to Very High Neutron Exposures // *Influence of Radiation in Material Properties: 13th International Symposium (Part II), ASTM STP 956.* 1987. P. 245–270.
15. *Козлов А.В.* Зависимость концентрации точечных дефектов в аустенитной стали ЧС-68 от скорости их генерации и температуры при нейтронном облучении // *ФММ.* 2009. Т. 107. № 6. С. 574–581.
16. *Karagergi R.P., Evseev M.V., Kozlov A.V.* Distribution of plastic deformation along the perimeter of circular specimen of thin-wall fuel-element cladding during its expansion // *Mat. Phys. and Mech.* 2021. Т. 47. № 1. P. 74–88.

17. *Herb J., Sievers J., Sonnenburg H.* A new cladding embrittlement criterion derived from ring compression tests // Nucl. Eng. Design. 2014. № 273. P. 615–630.
18. *Martin-Rengel M.A., Gomez Sanchez F.J., Ruiz-Hervias J., Caballero L.* Determination of the hoop fracture properties of unirradiated hydrogen-charged nuclear fuel cladding from ring compression tests // JNM. 2013. V. 436. P. 123–129.
19. *Desquines J., Guilbert S.* Effect of an oxide layer on the result of a ring compression test on a fuel cladding sample after a simulated LOCA transient // Top fuel Proc. Prague, Czech Republic, 2018.
20. *Аверин С.А., Сафонов В.А., Солонин М.И.* Физические аспекты разрушения оболочек твэлов ядерных реакторов // ВАНТ. 1990. № 3(54). С. 62–68.
21. *Сафонов В.А., Аверин С.А.* Основные закономерности поведения аустенитных нержавеющей сталей под воздействием нагрузок, среды и облучения // ВАНТ. 2007. № 1(68–69). С. 90–160.
22. *Коновалов А.В., Партин А.С.* “Программа конечно-элементного моделирования растяжения овального образца на полуцилиндрических опорах” / Екатеринбург. ИМАШ УрО РАН. Свид. № 2020612158. 2020.
23. *Kozlov A.V., Portnykh I.A., Skryabin L.A., Kinev E.A.* Temperature effect on characteristics of void population formed in austenitic steel under neutron irradiation up to high dose // JNM. 2002. № 307–311. P. 956–960.
24. *Козлов А.В., Портных И.А., Брюшкова С.В., Кинев Е.А.* Влияние вакансионной пористости на прочностные характеристики аустенитной стали ЧС-68 // ФММ. 2003. Т. 95. № 4. С. 87–97.
25. *Чуев В.В., Митюрев К.В., Коновалов В.В.* Выявление факторов ускоренного накопления повреждений в оболочках твэлов, облученных в реакторе БН-600, неразрушающими методами контроля // Изв. Вузов. Яд. энерг. 2011. № 2. С. 171–180.

## MICROSTRUCTURE OF FRACTURE SURFACES AFTER RADIAL COMPRESSION OF ANNULAR SPECIMENS MADE OF CLADDING AUSTENITIC STEEL EXPOSED TO DAMAGING DOSE ABOVE 100 DPA

**R. P. Karagergi<sup>1, \*</sup>, A. V. Kozlov<sup>1</sup>, V. Yu. Yarkov<sup>1</sup>, V. I. Pastukhov<sup>1</sup>, S. V. Barsanova<sup>1</sup>,  
T. A. Churyumova<sup>2</sup>, N. M. Mitrofanova<sup>2</sup>, and M. V. Leont'eva-Smirnova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*AO Institute of Nuclear Materials, Zarechnyi, Sverdlovsk oblast, 624250 Russia*

<sup>2</sup>*Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123098 Russia*

*\*e-mail: karagergi\_rp@irmatom.ru*

Short-term mechanical testing of annular specimens made of a segment of the fuel element cladding irradiated in the BN-600 reactor up to damaging dose above 100 dpa has been performed. The specimens were compressed in the radial direction at different temperatures to plot experimental diagrams and analyze the stress-strain state. After testing, the fracture character and microstructure of the fracture surface were studied. It is shown that fracture of specimens at the microlevel occurs transgranularly, and the segments of fracture are observed along characteristic structural elements of cold deformed austenitic steel, along and transverse to packets of deformation twins. In general, fracture occurs with a strong deformation localization at different types of appeared defects.

*Keywords:* fuel element, neutron irradiation, porosity, swelling, steel 07Kh16N19M2G2BTR, annular specimen, stress-strain state, mechanical testing

УДК 669.71'296

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛИТКОВ И ТОНКИХ ПРОВОЛОК ИЗ СПЛАВОВ Al–Zr

© 2024 г. А. В. Комельков<sup>а</sup>, А. В. Нохрин<sup>а, \*</sup>, А. А. Бобров<sup>а</sup>, А. Н. Сысоев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, 603022 Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2023 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Исследован процесс выделения частиц  $Al_3Zr$  в литых сплавах Al–(0.25–0.4)вес.%Zr, изготовленных методом индукционного литья. Исследовано влияние концентрации циркония на параметры микроструктуры, твердость и удельное электросопротивление (УЭС) литых сплавов. Построены зависимости твердости и УЭС от времени отжига литых сплавов при 500°C. Определены параметры уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова для сплавов с разным содержанием Zr. Определены оптимальные режимы старения литых заготовок. Методом волочения изготовлены тонкие проволоки  $\varnothing$  0.3 мм; исследована прочность, УЭС и твердость проволок в исходном состоянии и после термической обработки. Проведены испытания на термостойкость алюминиевых проволок по ГОСТ Р МЭК 62004-2014.

*Ключевые слова:* Al–Zr, электросопротивление, микротвердость, отжиг, диффузия

DOI: 10.31857/S0015323024060136, EDN: WQGAZM

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач материаловедения является разработка проводниковых алюминиевых сплавов с высокой прочностью, термической стабильностью и электропроводностью, которые могут быть использованы для изготовления тонких авиационных проводов [1–7]. В качестве перспективных материалов рассматриваются микролегированные переходными металлами (ПМ) и редкоземельными элементами (РЗЭ) алюминиевые сплавы, в которых при нагреве выделяются наночастицы интерметаллидов  $Al_3X$  со структурой  $L1_2$  [8–12].

В настоящее время наиболее интенсивно изучается влияние Zr на свойства алюминиевых сплавов [8–10, 12, 13]. При распаде твердого раствора Al–Zr происходит выделение наночастиц  $Al_3Zr$ , благоприятно влияющих на механические свойства сплава [14]. Следует подчеркнуть, что цирконий рассматривается в качестве эффективной замены скандия, высокая цена лигатуры которого существенно препятствует применению сплавов Al–Sc в гражданской промышленности [10]. Цирконий входит в состав многих промышленных сплавов Al–Mg–Sc в качестве дополнительного легирующего элемента, обеспечивая дополнительное повышение твердо-

сти, прочности и температуры рекристаллизации [15].

В настоящее время наиболее исследованы сплавы с высоким (0.4–0.5 вес.%) содержанием циркония [16, 17]. Сплавы с пониженным содержанием циркония менее исследованы; это связано с тем, что уменьшение концентрации Zr приводит к заметному снижению интенсивности выделения частиц  $Al_3Zr$  [18, 19]. Для ускорения распада твердого раствора сплавы с 0.2–0.4%Zr дополнительно легируют различными ПМ или РЗЭ (Er, Hf, Yb и др.) [20, 21], что приводит к увеличению стоимости конечного изделия.

Растворимость циркония в алюминии мала даже при повышенных температурах, и при кристаллизации в сплавах Al–Zr происходит выделение первичных частиц  $Al_3Zr$  [14]. Это приводит к уменьшению концентрации циркония в твердом растворе и не позволяет достигнуть максимальной прочности и термической стабильности сплава Al–Zr. Отметим, что в сплавах Al–Zr часто наблюдается прерывистый распад твердого раствора, который сопровождается образованием крупных частиц игольчатой формы [12, 22], что также вызывает снижение прочности и термической стабильности неравновесной мелкозернистой структуры алюминия. Кроме

этого, крупные первичные частицы и частицы, образующиеся по механизму прерывистого распада, могут спровоцировать обрыв тонкой проволоки при волочении и нарушению технологического процесса его изготовления.

Цель работы – изучение влияния концентрации циркония на кинетику распада твердого раствора и свойства сплавов Al–Zr, а также исследование механических свойств и электропроводности тонких проволок, изготовленных из данных сплавов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выступали сплавы Al–0.25%Zr, Al–0.30%Zr, Al–0.35%Zr и Al–0.40%Zr. Здесь и далее концентрация Zr указана в вес.%, если ат.% не указаны особо.

Сплавы изготавливали методом литья с индукционным нагревом, из лигатуры Al–3%Zr и алюминия А99, с помощью литейной машины INDUTHERM VTC–200. Плавление компонентов производили в керамическом (SiO<sub>2</sub>) тигле, кристаллизацию слитков осуществляли в медной изложнице 22×22×160 мм. Перед плавкой, а также во время нагрева, проводили по 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°C. Выдержка расплава перед разливкой составляла 20 мин. Время до расплавления компонентов составляло 7–7.5 мин; температура разливки составляла 800°C.

Слитки разрезали на образцы в соответствии с рис. 1. Контроль однородности слитков проводили путем изучения макроструктуры и свойств в сечениях №1–6 (см. рис. 1).

Из слитков методом ротационнойковки с использованием ротационно-ковочной машины

R5-4-21 НМР при комнатной температуре были изготовлены прутки диаметром 6 мм и длиной 1.3–1.5 м. Методом волочения при комнатной температуре с использованием цепного стана RODENT CGD-CE 1200 изготовлена проволока Ø 0.3 мм.

Исследование структуры сплавов проводили с использованием металлографического микроскопа Leica DM IRM и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM–6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA-350. Электрополировку образцов осуществляли в течение 5 мин с использованием раствора CrO<sub>3</sub> в 85%-ой H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при напряжении 30 В и силе тока 3 А. Травление литых образцов проводили в течение 2 ч в растворе: глицерин – 60 мл, HF – 20 мл, HNO<sub>3</sub> – 15 мл. Травление торцов образцов проволок проводили в 50%-ном растворе HF в глицерине в течение 30 с.

Исследование твердости по Виккерсу (*HV*) проводили с помощью твердомера HVS-1000 (нагрузка 0.2 кгс). Средняя погрешность определения *HV* не превышала 10 МПа (здесь и далее под средней погрешностью результатов измерений подразумевается среднее арифметическое погрешностей для всех образцов, испытанных по данной методике). Микротвердость проволок измеряли на их торцах по методу Виккерса при нагрузке 0.025 кгс. Испытания на растяжение образцов проволок длиной 50 мм проводили при комнатной температуре, при скорости деформации 10 мм/мин. В процессе испытаний фиксировали диаграмму “напряжение  $\sigma$  – деформация  $\epsilon$ ”, по которой определяли значения предела прочности  $\sigma_b$  и относительного удлинения до разрушения  $\delta$ . Для получения статистически достоверных результатов проводили испытания не менее чем трех образцов в каждой серии. Сред-

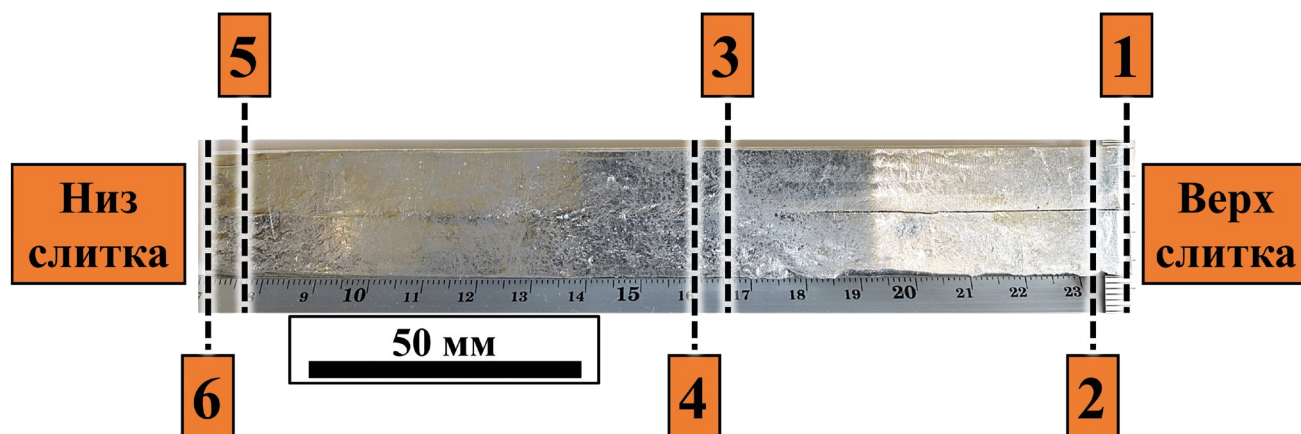


Рис. 1. Схема резки слитков.

няя погрешность определения предела прочности составляла 16 МПа, относительного удлинения до разрушения – 1.4 %. Фрактографический анализ изломов образцов после испытаний на растяжение проводили при помощи РЭМ Jeol JSM–6490.

С помощью вихретокового прибора СИГМА-ТЕСТ 2.069 измеряли удельную электропроводимость литых образцов на частоте 60 кГц. Электропроводимость измеряли без температурной компенсации, использовали метод квази-температуры. Электропроводность пересчитывали в удельное электросопротивление (УЭС,  $\rho$ ) при 20°C. Для измерения УЭС проволоки длиной

0.5 м использовали цифровой L–C–R измеритель Е7–8. Средняя погрешность определения УЭС литых сплавов и проволок составляла 0.01 и 0.03 мкОм·см соответственно.

Отжиг образцов литых сплавов и проволок проводили в муфельной электропечи ЭКПС-10.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структура и свойства литых сплавов*

На рис. 2 приведена макроструктура сплавов с различным содержанием циркония. Цифрами обозначены сечения слитков (см. рис. 1).

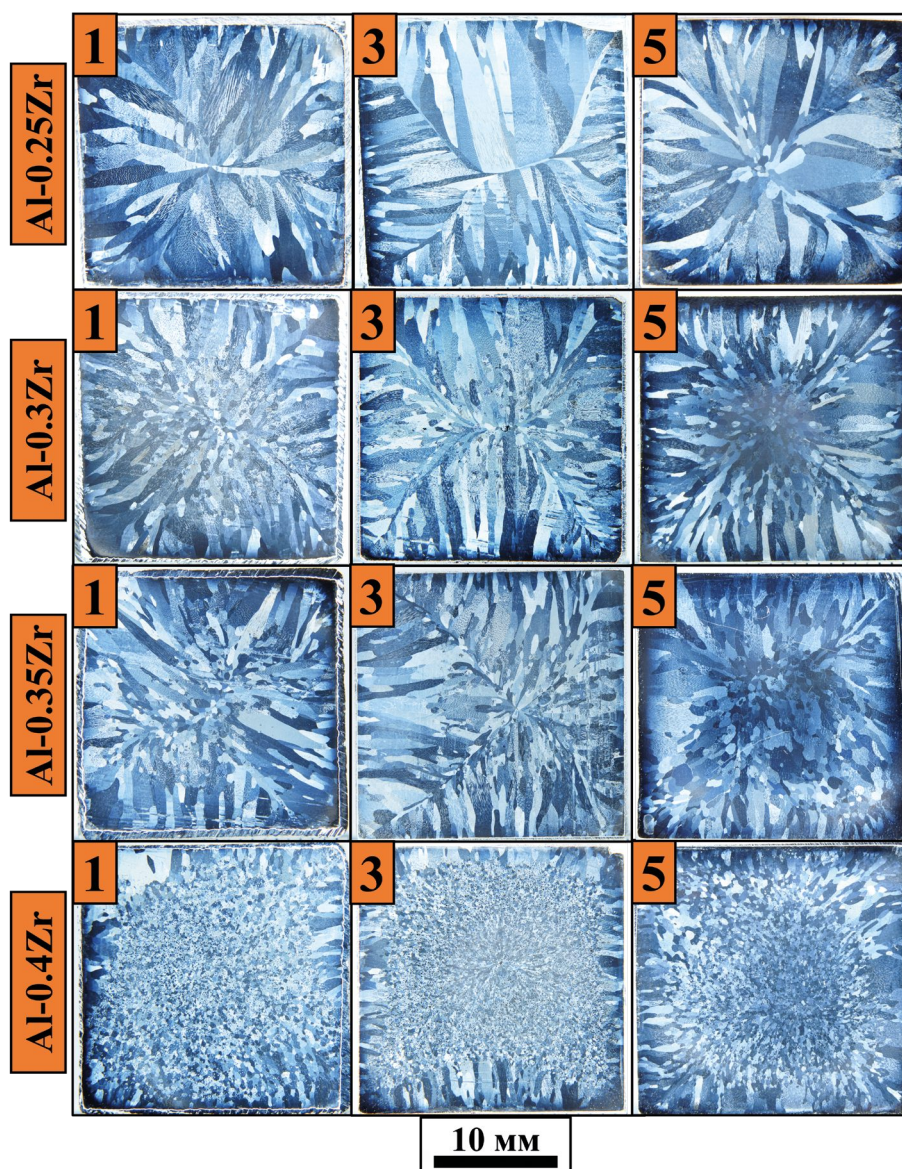


Рис. 2. Макроструктура образцов, вырезанных из слитков сплавов Al–Zr. Металлография.



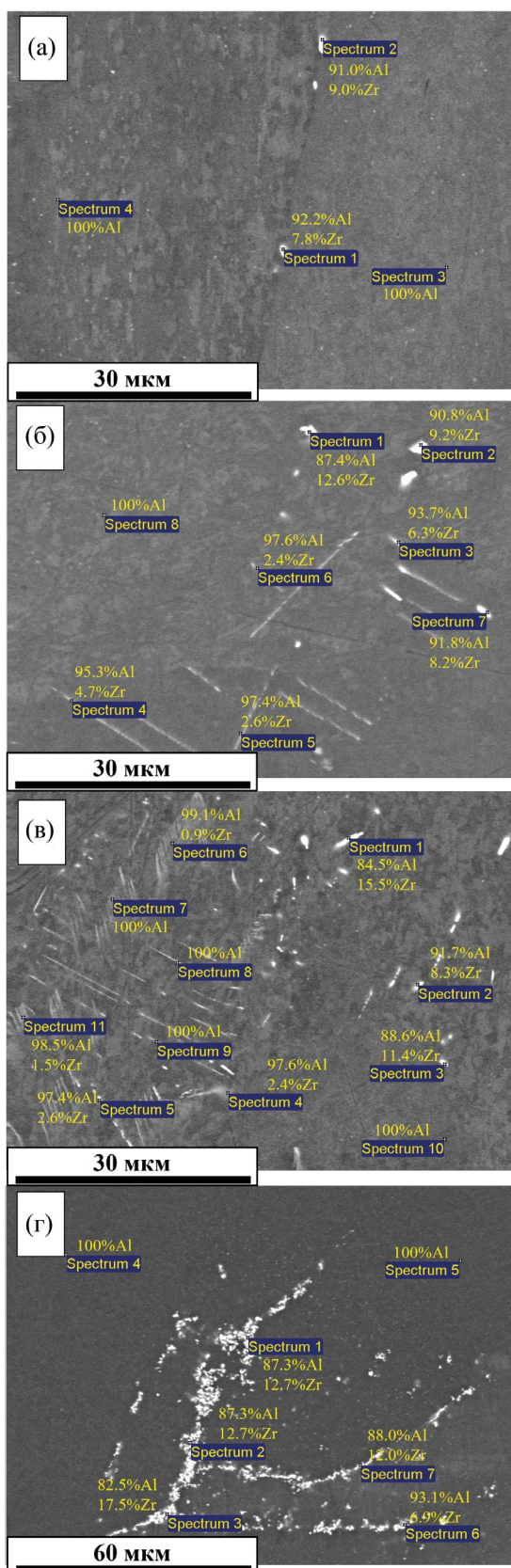


Рис. 3. Анализ состава первичных частиц в литых сплавах Al–0.25%Zr (а), Al–0.3%Zr (б), Al–0.35%Zr (в), Al–0.4%Zr (г). Состав частиц указан в вес.%. РЭМ.

Макроструктура сплавов с 0.25–0.35%Zr состоит из столбчатых кристаллов, направленных от края к середине слитка, и зоны равноосных зерен в центральной части. Размер равноосных зерен в центральной части слитка варьируется от долей миллиметра до 2 мм. Площадь шлифа, занятая равноосными зернами, увеличивается от 0% до ~70% при повышении содержания Zr от 0.25 до 0.4%. Длина столбчатых кристаллов варьируется от 1 до 13 мм, их ширина составляет не более 2 мм. При увеличении концентрации Zr наблюдается уменьшение длины столбчатых кристаллов. В сплаве Al–0.4%Zr наблюдается явно выраженное модифицирование макроструктуры слитков, которое традиционно связывают с влиянием первичных частиц на процесс кристаллизации слитка (см. [18, 23]). Первичные частицы при кристаллизации могут тормозить рост кристаллитов или служить дополнительными центрами кристаллизации. Наличие первичных частиц в структуре литых сплавов подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 3).

Энергодисперсионный микроанализ показал, что в состав выделившихся частиц входит Al и Zr (рис. 3), поэтому частицы могут быть определены как  $Al_3Zr$ .

Отклонение соотношения Al : Zr от стехиометрического правила  $Al_3Zr$  обусловлено, в первую очередь, большой областью возбуждения в точке падения электронного пучка, размер которой превышает диаметр анализируемой частицы. С увеличением содержания Zr объемная доля первичных частиц возрастает, а их морфология изменяется. В сплаве Al–0.25%Zr обнаружены частицы сферической формы, размер которых составляет несколько микрон (рис. 3а). В сплавах с 0.3 и 0.35%Zr присутствуют частицы сферической и вытянутой формы, длина которых достигает 30 мкм (рис. 3б, в). Наиболее крупные первичные частицы располагаются по границам зерен. В сплаве Al–0.4%Zr частицы образуют скопления размером до 100 мкм (рис. 3г).

В табл. 1 приведены усредненные по объему слитка значения микротвердости и УЭС сплавов в исходном состоянии.

Таблица 1. Микротвердость ( $HV$ ) и УЭС ( $\rho$ ) сплавов в исходном состоянии

Сплав	$HV$ , МПа	$\rho$ , мКОМ·см	
		Измерение	Расчет
Al–0.25%Zr	$214 \pm 4$	$3.15 \pm 0.01$	3.11
Al–0.3%Zr	$215 \pm 5$	$3.23 \pm 0.02$	3.20
Al–0.35%Zr	$212 \pm 4$	$3.30 \pm 0.01$	3.29
Al–0.4%Zr	$215 \pm 5$	$3.35 \pm 0.01$	3.38

УЭС сплавов с 0.25–0.35%Zr в различных участках слитков почти не отличается – значения перекрываются доверительными интервалами. Таким образом, изготовленные слитки сплавов Al–(0.25–0.35)%Zr обладают высоким уровнем химической однородности. В верхней части слитка Al–0.4Zr зафиксировано снижение УЭС, что свидетельствует об определенной неравномерности распределения Zr в объеме слитка.

В слитках с 0.25–0.35%Zr наблюдается незначительная неоднородность распределения твердости, которая обусловлена неравномерностью зеренной макроструктуры сплавов в поперечном и продольном сечении слитка (рис. 2).

С повышением содержания циркония от 0.25 до 0.4% наблюдается возрастание УЭС от 3.15 до 3.35 мкОм·см; твердость сплава практически не изменяется и составляет ~215 МПа.

Для исследования термической стабильности твердого раствора Al–Zr проводили отжиги литых образцов при температуре 500°С. На рис. 4 приведены зависимости HV и УЭС литых сплавов от времени отжига при температуре 500°С.

Анализ представленных на рис. 4 графиков  $\rho(t)$  показывает, что в процессе отжига наблюдается уменьшение УЭС всех исследованных сплавов. Величина УЭС сплавов Al–Zr при увеличении времени отжига стремится к УЭС чистого алюминия (~2.7 мкОм·см), но даже после отжига длительностью 353 ч оказывается больше этой

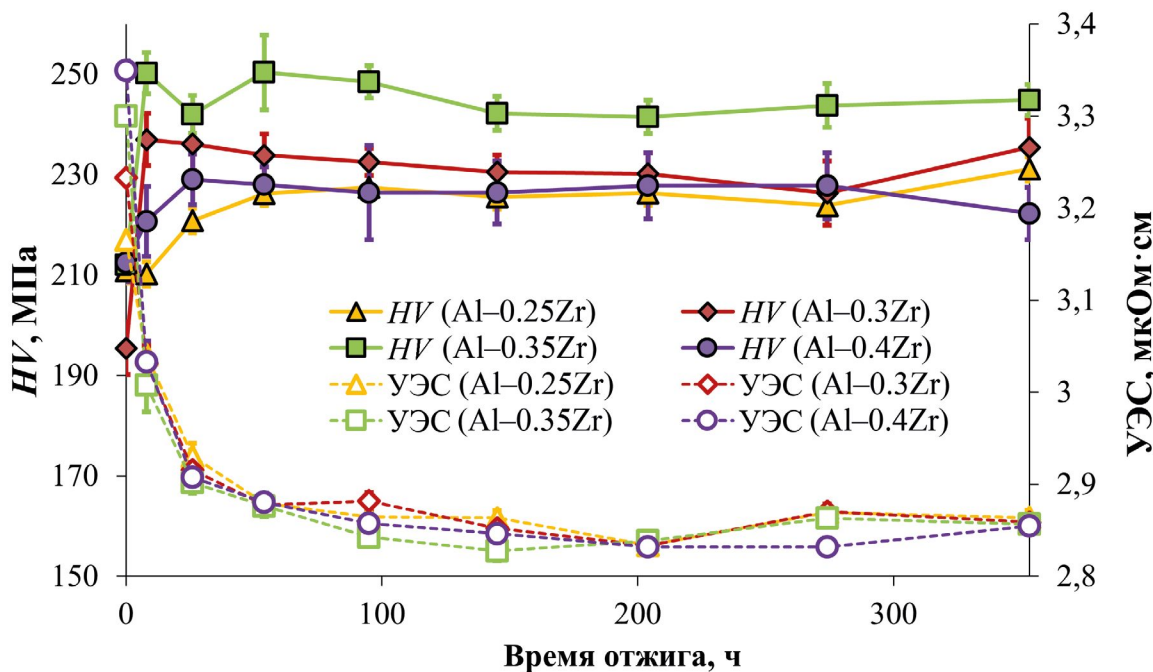
величины (на ~0.15 мкОм·см). Полученный результат свидетельствует о том, что значения УЭС сплавов после длительной выдержки при 500°С занимают промежуточное положение между значениями УЭС, соответствующими равновесной концентрации Zr в твердом растворе при данной температуре отжига, и значениями, соответствующими полному распаду твердого раствора Al–Zr. Максимальное изменение УЭС наблюдается для сплава Al–0.4%Zr ( $\Delta\rho \sim 0.5$  мкОм·см). Интересно отметить, что твердость литых сплавов в процессе отжига изменяется слабо; увеличение HV составляет 5–20 %, наименьшее изменение наблюдается для сплава Al–0.4%Zr.

*Структура и свойства проволоки*

В табл. 2 приведены результаты измерения УЭС, пределов прочности и микротвердости проволок, изготовленных из сплавов Al–Zr в исходном состоянии (после волочения).

**Таблица 2.** УЭС ( $\rho$ ), предел прочности ( $\sigma_b$ ), микротвердость (HV) и относительное удлинение до разрушения проволок в исходном состоянии

Сплав	$\rho$ , мкОм·см	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	HV, МПа
Al–0.25Zr	$3.12 \pm 0.02$	$197 \pm 22$	$0.4 \pm 0.1$	$460 \pm 5$
Al–0.3Zr	$3.27 \pm 0.05$	$203 \pm 12$	$0.3 \pm 0.1$	$473 \pm 5$
Al–0.35Zr	$3.30 \pm 0.03$	$210 \pm 17$	$0.2 \pm 0.1$	$464 \pm 3$
Al–0.40Zr	$3.37 \pm 0.03$	$226 \pm 9$	$0.5 \pm 0.2$	$456 \pm 5$



**Рис. 4.** Зависимость твердости (сплошные линии) и УЭС (пунктирные линии) литых сплавов Al–Zr от времени отжига при 500°С: треугольные маркеры – сплав Al–0.25%Zr, ромбовидные – Al–0.3%Zr, квадратные – Al–0.35%Zr, круглые – Al–0.4%Zr.

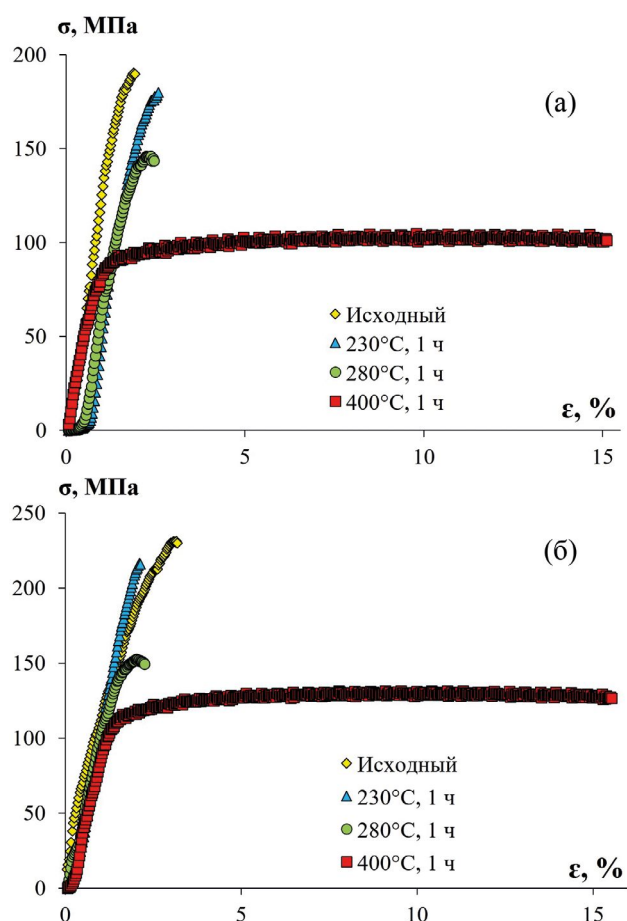


Рис. 5. Диаграммы растяжения проволоки из сплавов Al–0.25%Zr (а) и Al–0.4%Zr (б) в исходном состоянии и после термообработки.

Диаграммы растяжения  $\sigma(\epsilon)$  неотожженных проволок имеют очень малую стадию равномерно-пластического течения (рис. 5). Такой вид кривых  $\sigma(\epsilon)$  типичен для сильнодеформированных материалов. Увеличение содержания Zr приводит к незначительному повышению предела прочности проволок (табл. 2). Несмотря на малые значения относительного удлинения до разрушения, изломы образцов имеют вязкий характер (рис. 6).

УЭС проволок после волочения в пределах погрешностей совпадает с УЭС литых сплавов (табл. 1, 2). Этот результат свидетельствует о том, что вклад дислокаций и границ зерен в УЭС алюминия сопоставим с погрешностью измерения УЭС и мал по сравнению со вкладом атомов Zr в УЭС алюминия.

Для исследования термостойкости изготовленной проволоки проводились 1-часовые отжиги, моделирующие различные режимы эксплуатации алюминиевых проволок. В частности, в соответствии с ГОСТ Р МЭК 62004-2014, 1-часовые отжиги при 230, 280 и 400°C моделируют эксплуатацию алюминиевой проволоки в течение 400 ч при 180, 240 и 310°C, соответственно, или эксплуатацию в течение 350–400 ч при 150, 210 и 230°C соответственно.

В табл. 3 приведены результаты измерения УЭС, пределов прочности и микротвердости проволок после различных отжигов по ГОСТ Р МЭК 62004-2014.

Кривые растяжения для двух сплавов представлены на рис. 5. На диаграммах  $\sigma(\epsilon)$  после

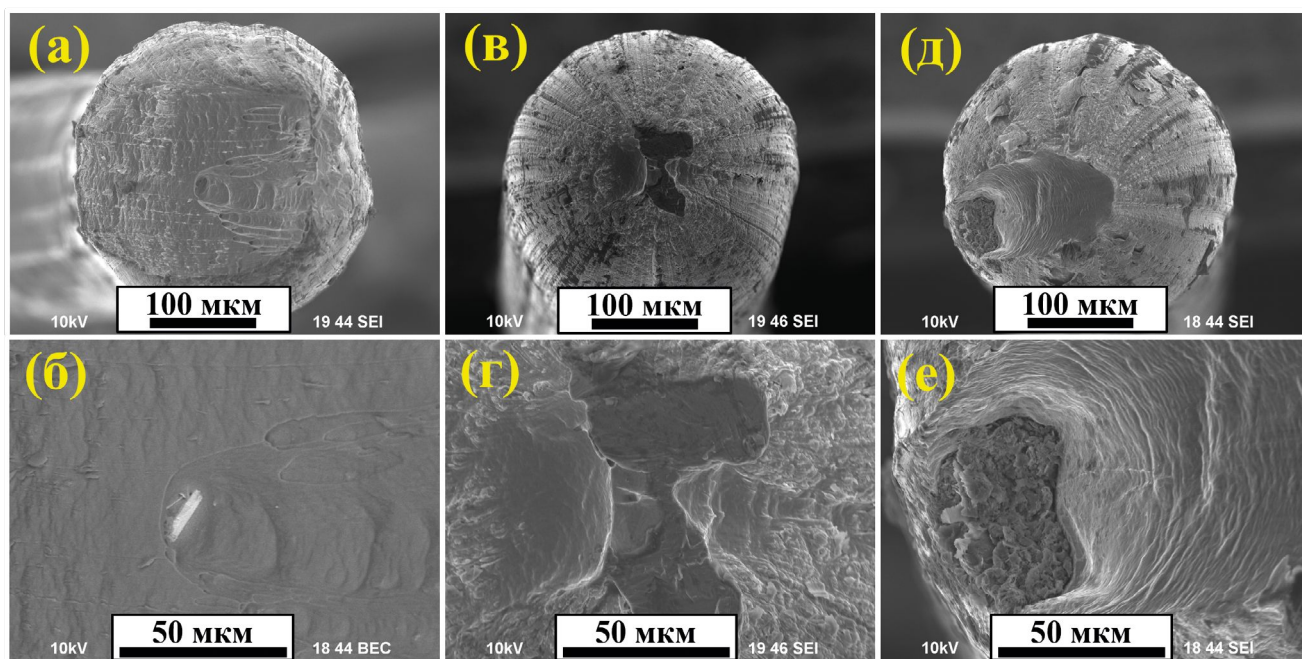


Рис. 6. Фрактографический анализ изломов проволок из сплава Al–0.4Zr в состоянии после волочения (а, б) и после 1-часового отжига при 280°C (в, г) и проволоки из сплава Al–0.3Zr после 1-часового отжига при 280°C. РЭМ.

**Таблица 3.** УЭС ( $\rho$ ), предел прочности ( $\sigma_b$ ) и микротвердость ( $HV$ ) проволок после термообработки по ГОСТ Р МЭК 62004–2014

Сплав	Режим отжига	$\rho$ , мкОм·см	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$HV$ , МПа
Al–0.25%Zr	230°C, 1 ч	3.09 ± 0.06	181 ± 26	0.4 ± 0.3	465 ± 7
	280°C, 1 ч	3.05 ± 0.09	138 ± 20	0.8 ± 0.3	453 ± 2
	400°C, 1 ч	2.99 ± 0.02	98 ± 14	14.7 ± 3.2	284 ± 7
Al–0.3%Zr	230°C, 1 ч	3.21 ± 0.13	178 ± 12	0.9 ± 0.3	473 ± 4
	280°C, 1 ч	3.13 ± 0.13	138 ± 13	1.1 ± 0.4	435 ± 4
	400°C, 1 ч	3.10 ± 0.04	111 ± 26	13.9 ± 8.6	339 ± 2
Al–0.35%Zr	230°C, 1 ч	3.23 ± 0.08	182 ± 3	0.7 ± 0.2	481 ± 4
	280°C, 1 ч	3.20 ± 0.09	158 ± 5	0.9 ± 0.1	458 ± 3
	400°C, 1 ч	3.09 ± 0.04	112 ± 22	10.7 ± 5.8	358 ± 3
Al–0.4%Zr	230°C, 1 ч	3.32 ± 0.08	213 ± 22	0.4 ± 0.2	486 ± 7
	280°C, 1 ч	3.19 ± 0.05	154 ± 7	1.3 ± 0.8	461 ± 5
	400°C, 1 ч	3.08 ± 0.02	118 ± 30	15.0 ± 1.4	369 ± 5

отжига появляется явно выраженная стадия устойчивого пластического течения; удлинение до разрушения проволок заметно повышается. Изломы отожженных образцов имеют вязкий характер (рис. 6), но следует отметить, что при испытаниях на растяжение также наблюдается преждевременное разрушение отожженного материала, которое, вероятно, связано с накоплением дефектов на крупных первичных частицах (см. рис. 3). Преждевременное разрушение является причиной большого разброса значений удлинения до разрушения (табл. 3). В случае отсутствия крупных первичных частиц отожженные сплавы Al–0.4Zr демонстрируют более высокую воспроизводимость результатов механических испытаний на растяжение [24]. При испытании на термостойкость наблюдается снижение УЭС (табл. 3), которое обусловлено процессом старения и уменьшением концентрации циркония в твердом растворе. Снижение предела прочности проволок связано с протеканием процессов рекристаллизации и роста зерен, что подтверждается фотографиями микроструктуры торцов проводов (рис. 7).

ГОСТ Р МЭК 62004–2014 устанавливает к алюминиевым проводам требование по минимальному пределу прочности после длительной эксплуатации ( $\sigma_b \geq 143\text{--}223$  МПа). Современными разработчиками выдвигаются следующие требования к свойствам проволок после длительной эксплуатации при температуре 200°C – минимальный предел прочности должен быть не менее 160 МПа, относительное удлинение до разрушения не менее 8%. Анализ представленных в табл. 3 результатов показывает, что все проволоки выдержали испытания на термостойкость при температурах 230 и 280°C, которые моделировали длительную (350–400 ч) эксплуатацию при 150 и 210°C соответственно.

1-часовой отжиг при температуре 400°C приводит к снижению предела прочности ниже допустимых значений (143–223 МПа). Полученный результат означает, что проволоки из сплавов Al–Zr не рекомендуется длительно эксплуатировать при температурах более 210°C.

#### Литые сплавы

Проанализируем результаты исследований УЭС литых сплавов Al–Zr. Экспериментальные значения УЭС сплавов сопоставлялись с теоретическими значениями ( $\rho_{th}$ ), рассчитанными в соответствии с правилом аддитивности [25, 26]:

$$\rho_{th} = \rho_{Al} + \Delta\rho_{Zr} X_{Zr}, \quad (1)$$

где  $\rho_{Al} = 2.7$  мкОм·см – УЭС чистого алюминия;  $X_{Zr}$  – содержание Zr в сплаве (в ат. %);  $\Delta\rho_{Zr} = 5.85$  мкОм·см/ат.% – изменение УЭС при увеличении концентрации Zr на 1 ат.% [25].

Уменьшение УЭС при отжиге обусловлено распадом твердого раствора и выделением вторичных частиц  $Al_3Zr$  (см. [8, 25, 26]). Анализ кинетики распада твердого раствора при отжиге может быть проведен с использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова [26–29]:

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

где  $f_{v0}$  – максимально возможная объемная доля частиц  $Al_3Zr$ ,  $n$  – коэффициент скорости распада, зависящий от механизма выделения частиц,  $t$  – время отжига,  $\tau$  – характерное время диффузионного процесса:

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

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q_1$  – энергия активации процесса выделения частиц второй фазы,  $T$  – температура отжига (в К) [28, 29].

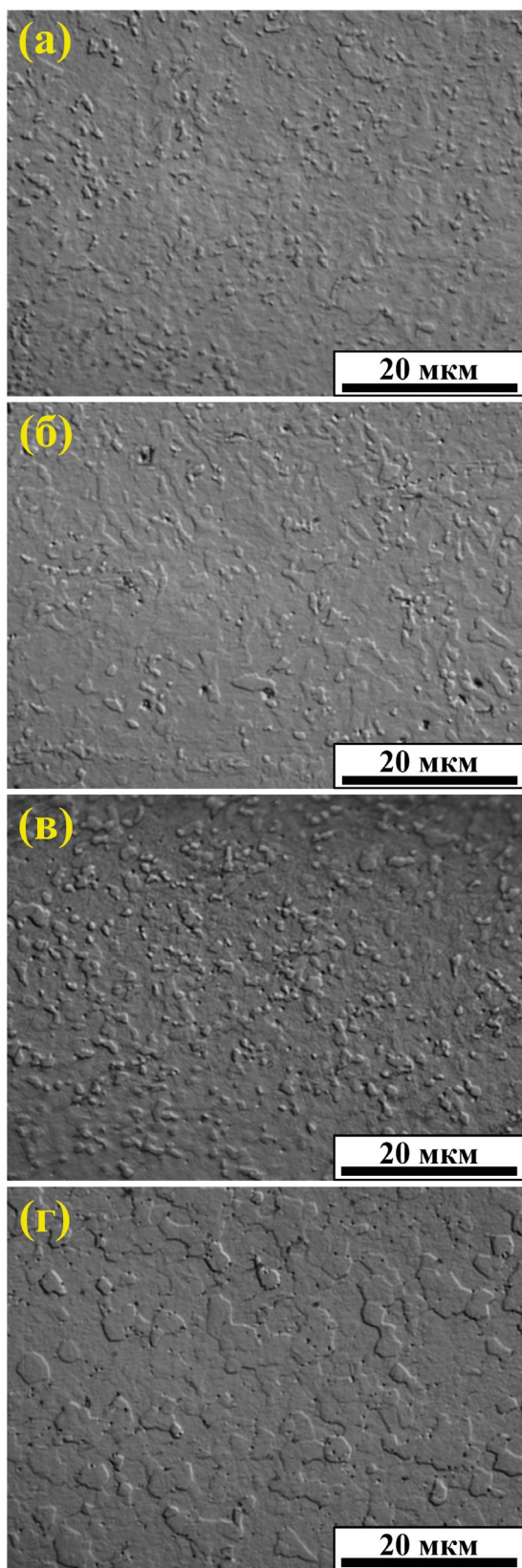


Рис. 7. Микроструктура проволоки из сплава Al-0.4%Zr в состоянии после волочения (а) и после часовых отжигов при температурах 230°C (б), 280°C (в), 400°C (г). Металлография.

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

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

где  $C$  – константа, зависящая от типа легирующих элементов и выделяющихся частиц [25, 29].

Величина коэффициента  $n$  в уравнении (2) зависит от механизма диффузии, контролирующего интенсивность процесса выделения частиц второй фазы [27–29]. 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  $n = 0.25–0.75$  [28, 29].

Из рис. 8 видно, что зависимости  $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$  с хорошей точностью могут быть аппроксимированы прямыми линиями (коэффициент достоверности линейной аппроксимации  $R^2 > 0.9$ ).

Это свидетельствует о корректности используемого подхода для оценки механизма распада твердого раствора в сплавах Al–Zr. Значения коэффициентов  $n$  приведены на рис. 8. Анализ результатов показывает, что при увеличении содержания Zr от 0.25 до 0.4% наблюдается уменьшение  $n$  от 0.42 до 0.24.

При интерполяции зависимостей УЭС от времени в координатах  $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$  величина свободного коэффициента прямой линии на рис. 8 равна  $n \cdot \ln t$  (см. уравнение (2) и [26]). Величина характерного времени  $\tau$  в соответствии с уравнением (3) зависит, в первую очередь, от эффективной энергии активации распада твердого раствора  $Q_1$ . Из рис. 8 видно, что при увеличении содержания Zr величина свободного члена линейной функции уменьшается в  $\sim 2$  раза (от 1.77 до 0.88–0.95). Поскольку величина коэффициента  $n$  при увеличении концентрации Zr от 0.25 до 0.4% уменьшается в  $\sim 1.6$  раза (от 0.4 до 0.24), то можно сделать вывод, что в сплавах с повышенным содержанием циркония наблюдается снижение энергии активации распада  $Q_1$  на  $\sim 10–20\%$  (при  $\tau_0 = \text{const}$ ).

Как было показано выше, значения коэффициента  $n = 0.25–0.75$  характерны для случая выделения частиц по ядрам решеточных дислокаций (см. [29]). Следует отметить, что в случае крупнозернистых сплавов с малой плотностью дефектов (дислокаций) и малой протяженностью границ зерен сложно ожидать реализации гетерогенного выделения вторичных частиц. Подчеркнем также, что поскольку длительный отжиг происходит при температуре 500°C, то имеющиеся в материале дефекты кристаллизационного происхождения (дислокации, вакансии) также должны достаточно быстро исчезать.

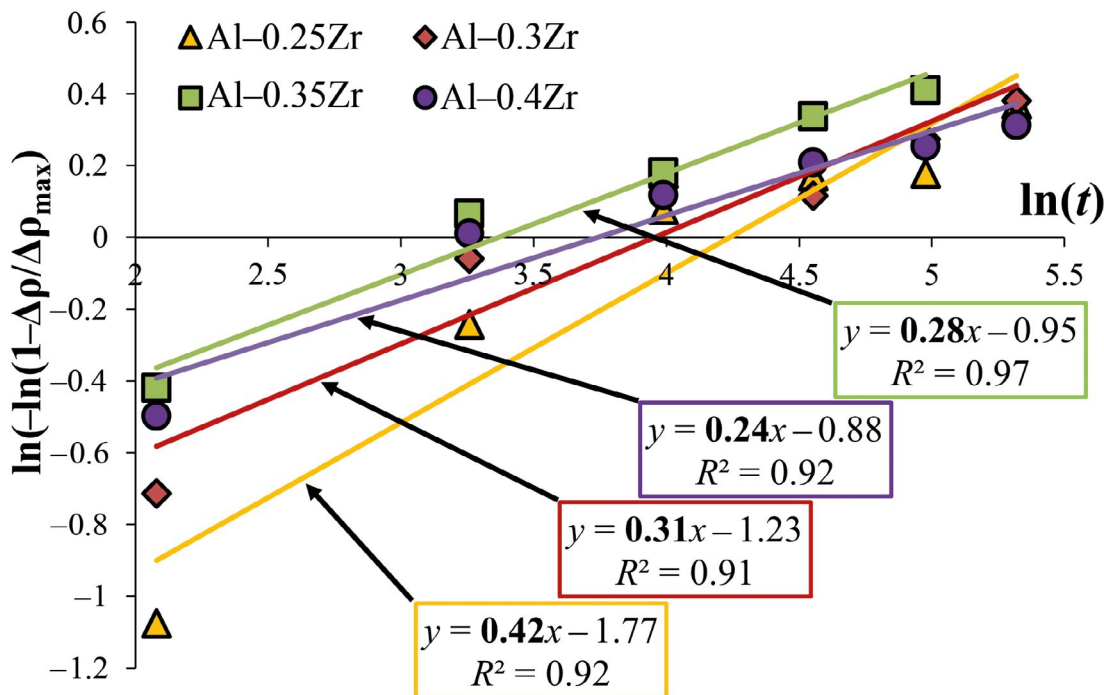


Рис. 8. Зависимость изменения УЭС от времени отжига при 500°С сплавов Al–Zr в двойных логарифмических координатах  $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$ .

В связи с этим можно предположить, что низкие значения коэффициента  $n$  обусловлены влиянием крупных первичных частиц, образующихся при кристаллизации сплава. В случае отсутствия первичных частиц, энергия, затрачиваемая на образование при отжиге вторичных частиц, расходуется, в том числе, на образование межфазной границы. В случае образования большой объемной доли наночастиц  $Al_3Zr$  (см., например, [30]) расход энергии на образование межфазной границы может быть достаточно большим. В связи с этим выделяющимся при отжиге дисперсным частицам энергетически более выгодно присоединяться к крупным интерметаллидам кристаллизационного происхождения. Это приводит к снижению энергии, необходимой для образования вторичной частицы. В пользу данного предположения косвенно свидетельствует наблюдаемое в эксперименте уменьшение энергии активации  $Q_1$ , а также малое изменение твердости при отжиге (см. рис. 4).

*Мелкозернистая проволока*

По результатам исследований была построена диаграмма “УЭС – предел прочности” (рис. 9). Из табл. 3 и рис. 9 видно, что при нагревании мелкозернистой проволоки из сплавов Al–Zr наблюдается одновременное снижение УЭС и предела прочности. Отметим, что с повышением содержания циркония в сплаве уменьшение УЭС

( $\Delta\rho$ ) проволоки возрастает. После отжига 400°С, 1 ч УЭС проволоки с 0.25, 0.3, 0.35 и 0.4%Zr снижается на  $\Delta\rho = 0.13, 0.17, 0.21$  и  $0.29$  мкОм·см, соответственно (см. табл. 2, 3).

Изменение УЭС при отжиге превышает вклад дефектов (дислокаций, границ зерен) в УЭС металла, который обычно составляет  $\sim 0.05$  мкОм·см [25, 26]. В соответствии с уравнениями (1) и (4) это означает, что при отжиге проволоки с повышенным содержанием циркония наблюдается увеличение объемной доли выделяющихся частиц  $Al_3Zr$ . Известно, что выделение частиц  $Al_3Zr$  в материале со стабильным размером зерна приводит к повышению предела прочности [9, 13]. Отметим также, что величина изменения предела прочности ( $\Delta\sigma_b$ ) при этом остается постоянной  $\sim 90-110$  МПа и практически не зависит от содержания циркония (разброс значений  $\sigma_b$  при испытаниях на растяжение оказывается больше возможного влияния концентрации Zr на предел прочности отожженной проволоки). Снижение прочности при отжиге сильнодеформированных сплавов обычно связывают с началом процессов рекристаллизации [31].

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что выделяющиеся частицы  $Al_3Zr$  не позволяют стабилизировать неравновесную мелкозернистую структуру алюминиевой проволоки. По нашему мнению, есть две причины, ко-

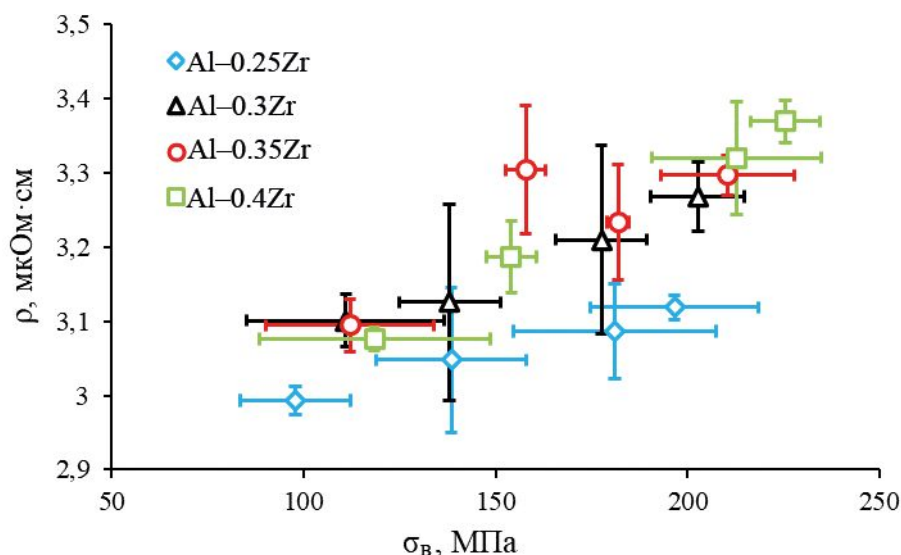


Рис. 9. Диаграмма “удельное электросопротивление – предел прочности” для сплавов Al–Zr.

торые не позволяют обеспечить более высокий уровень термостойкости мелкозернистой структуры проволоки из сплавов Al–Zr. Во-первых, частицы  $Al_3Zr$  начинают интенсивно выделяться при температурах, превышающих температуру начала рекристаллизации сплавов Al–(0.2–0.4%)Zr, которая обычно близка к 300–350°C (см., напр., [18]). Вторым фактором может быть малая объемная доля выделяющихся вторичных частиц  $Al_3Zr$ , поскольку наблюдаемое изменение УЭС связано с уменьшением концентрации Zr в твердом растворе за счет роста крупных первичных частиц  $Al_3Zr$ , образовавшихся на стадии кристаллизации (см. анализ результатов для литых сплавов Al–Zr).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом индукционного литья изготовлены образцы алюминиевых сплавов с 0.25–0.4 вес.%Zr. При повышении содержания Zr в литых сплавах наблюдается уменьшение размера зерна и увеличение доли равноосных зерен, что связано с выделением первичных частиц при литье, которые служат дополнительными центрами кристаллизации, а также тормозят рост зерен. С повышением содержания Zr объемная доля и размер первичных частиц в сплаве увеличивается. Повышение содержания Zr меняет морфологию первичных частиц – от сферической к вытянутой пластинчато-игольчатой форме. В сплаве с 0.4 вес.% Zr первичные частицы образуют крупные (до 100 мкм) скопления.

2. При отжиге литых сплавов наблюдается снижение удельного электросопротивления из-

за распада твердого раствора и небольшое повышение микротвердости (до 230–250 МПа) из-за выделения вторичных мелкодисперсных частиц  $Al_3Zr$ . С использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова определены коэффициенты интенсивности распада твердого раствора в исследуемых сплавах. Коэффициент скорости распада  $n$  в уравнении Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова имеет аномально низкие значения (0.24–0.4) и понижается с увеличением содержания Zr в сплаве. Вероятно, это связано с образованием первичных частиц при кристаллизации сплава, которые ускоряют процесс выделения вторичных частиц  $Al_3Zr$  при старении сплавов. Выделяющиеся в процессе отжига дисперсные частицы могут присоединяться к крупным первичным частицам, затрачивая меньше энергии на образование межфазной границы с кристаллической решеткой алюминия.

3. Методом ротационнойковки и холодной вытяжки изготовлены образцы тонких проволок из алюминиевых сплавов с различным содержанием циркония. Проволоки в исходном состоянии имеют предел прочности более 200 МПа. Проволоки выдержали испытания на термостойкость по ГОСТ Р МЭК 62004-2014 при температурах 230 и 280°C, которые моделировали длительную (350 400 ч) эксплуатацию при 150 и 210°C соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00672).

Авторы благодарят Д.Н. Коткова (ННГУ) за проведение работ по ротационнойковке алюминиевых сплавов.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu.* Microstructure and mechanical properties of novel Al-Y-Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity // *J. Mater. Sci. Techn.* 2020. V. 36. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.006>
3. *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>
4. *Belov N., Murashkin M., Korotkova N., Akopyan T., Timofeev V.* Structure and properties of Al-0.6wt.%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>
5. *Nokhrin A., Shadrina I., Chuvil'deev V., Kopylov V.* Study of structure and mechanical properties of fine-grained aluminum alloys Al-0.6wt.%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>
6. *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.
7. *Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Мамзурина О.И., Логинова И.С., Медведева С.В., Просвиряков А.С., Михайловская А.В., Поздняков А.В.* Влияние Yb на структуру и свойства электропроводного сплава Al-Y-Sc // *ФММ*. 2020. Т. 121. Вып. 6. С. 667–672. <https://doi.org/10.31857/S0015323020060029>
8. *Захаров В.В.* О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2017. № 2(740). С. 3–8.
9. *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>
10. *Захаров В.В.* Перспективы создания экономнолегированных скандием алюминиевых сплавов // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2018. № 3(753). С. 40–44.
11. *Harada Y., Dunand D.C.* Microstructure of Al<sub>3</sub>Sc with ternary rare-earth additions // *Intermetallics*. 2009. V. 17. № 1–2. P. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.09.002>
12. *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>
13. *Pozdnyakov 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 765. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.163>
14. *Захаров В.В.* Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами // *Металловедение*. 2011. № 1. С. 22–28.
15. *Jiang F., Zhou J., Huang H., Qu J.* Characterization of microstructure and mechanical properties in Al-Mg alloy with addition of Sc and Zr // *Trans. Nonferrous Metals Soc. of China*. 2023. V. 33. P. 1687–1700.
16. *Orlova T.S., Mavlyutov A.M., Latynina T.A., Ubyivovk E., Murashkin M.Yu., Schneider R., Gerthsen D., Valiev R.Z.* Influence of severe plastic deformation on microstructure, strength and electrical conductivity of aged Al 0.4Zr(Wt.%) alloy // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2019. V. 55. № 1. P. 92–101. <http://dx.doi.org/10.1515/rams-2018-0032>
17. *Orlova T.S., Latynina T.A., Mavlyutov A.M., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z.* Effect of annealing on microstructure, strength and electrical conductivity of the pre-aged and HPT-processed Al-0.4Zr alloy // *J. Alloys Compounds*. 2019. V. 784. P. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.324>
18. *Елагин В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: *Металлургия*, 1975. 249 с.
19. *Комельков А.В., Нохрин А.В., Бобров А.А., Швецова А.А., Сахаров Н.В., Фаддеев М.А.* Исследование термической стабильности литых проводниковых микролегированных алюминиевых сплавов // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 6. С. 483–491.
20. *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.
21. *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.
22. *Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy V.K.* Precipitation behavior of L1<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Zr phase in Al-Mg-Zr alloy // *Mater. Characteriz.* 2018. V. 139. С. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.02.030>



23. *Захаров В.В., Фисенко И.А.* Влияние небольших добавок переходных металлов на структуру и свойства малолегированного сплава Al-Sc // *Технология легких сплавов*. 2020. № 6. С. 11–19.
24. *Мавлютов А.М., Орлова Т.С., Мурашкин М.Ю., Еникеев Н.А.* Влияние состояния границ зерен на эффект пластификации в ультрамелкозернистом сплаве Al-0.4Zr // *ФТТ*. 2023. Т. 65. № 9. С. 1572–1578.  
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2023.09.56255.155>
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 I. 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. *Орлова Т.С., Латынина Т.А., Мурашкин М.Ю., Казыханов В.У.* Влияние дополнительной интенсивной пластической деформации при повышенных температурах на микроструктуру и функциональные свойства ультрамелкозернистого сплава Al-0.4Zr // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 12. С. 2477–2487.  
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48582.558>
31. *Lozinko A., Gholizadeh R., Zhang Yu., Klement U., Tsuji N., Mishin O.V., Guo Sh.* Evolution of microstructure and mechanical properties during annealing of heavily rolled AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> eutectic high-entropy alloy // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2022. V. 833. P. 142558.  
<https://doi.10.1016/j.msea.2021.142558>

## THERMAL STABILITY OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF INGOTS AND FINE WIRES FROM Al–Zr ALLOYS

A. V. Komelkov<sup>1</sup>, A. V. Nokhrin<sup>1,\*</sup>, A. A. Bobrov<sup>1</sup>, and A. N. Sysoev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

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

The process of precipitation of Al<sub>3</sub>Zr particles in cast Al–(0.25–0.4) wt % Zr alloys manufactured by the induction casting method is studied. The effect of zirconium concentration on the microstructural parameters, hardness, and specific electrical resistance (SER) of cast alloys is investigated. The dependences of hardness and SER on the time of cast alloys annealing at 500°C are plotted. The parameters of the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation for alloys with different Zr content are determined. The optimal regimes of cast ingot aging are found. Fine wires with Ø 0.3 mm are manufactured by the drawing method; their strength, SER, and hardness are studied in the initial state and after heat treatment. The tests of thermal stability of wires are carried out according to the state standard GOST R MEK 62004–2014.

*Keywords:* Al–Zr, electrical resistance, microhardness, annealing, diffusion