Том 122, номер 10, 2021

Теория металлов

Сечения поглощения и рассеяния электромагнитного излучения ансамблями металлических наночастиц разной формы	
А. В. Коротун, Н. И. Павлище	1013
Псевдопотенциал из первых принципов и межионное взаимодействие в металлическом гелии	
В. Т. Швец	1022
Электрические и магнитные свойства	
Электронная структура и спектральные характеристики соединения Mn ₃ Al	
Ю. В. Князев, А. В. Лукоянов, Ю. И. Кузьмин, Шубра Даш, Аджит К. Патра, М. Васундхара	1026
Структура, фазовые превращения и диффузия	
Влияние скандия на микроструктуру сплава системы Al–Cu–Mn–Mg–Hf–Nb	
В. В. Яшин, Е. В. Арышенский, А. М. Дриц, Ф. В. Гречников, А. А. Рагазин, В. Е. Баженов	1033
Условия нарушения концентрационной однородности Fe–Ni-инваров	
В. В. Сагарадзе, Н. В. Катаева, В. А. Завалишин, В. А. Шабашов, К. А. Козлов, М. Ф. Клюкина	1042
Зернограничная диффузия ⁵⁷ Со в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией	
Е. В. Осинников, С. А. Мурзинова, А. Ю. Истомина, В. В. Попов, А. В. Столбовский, Р. М. Фалахутдинов	1049
Прочность и пластичность	
Влияние всесторонней ковки в условиях кратковременной ползучести на структуру и механические свойства алюмоматричного композита Al7075/10SiCp	
Д. И. Крючков, А. В. Нестеренко, С. В. Смирнов, Н. Б. Пугачева, Д. И. Вичужанин, Т. М. Быкова	1054
Влияние дефектности поверхности образцов титанового сплава Ti—10V—2Fe—3Al на его поведение при испытаниях на высокоцикловую усталость	
Ю. Ни, Ч. В. Чжоу	1065
Особенности микроструктуры и поведение при коррозии высокоэнтропийных сплавов $Al_{0.5}$ FeCrNiTi $_{0.25-x}$ Si _x	

А. Ибрахим, М. Али, М. А. Сиддики, М. Шакеель, В. Ахмад, С. Джамеель, С. Хайат, М. Дж. Афзал, А. С. Шейх, М. А. Имам, М. А. Аршад

1075

Влияние технологических параметров и упрочняющих элементов структуры на свойства гибридных алюминиевых композитных материалов, полученных методом порошковой металлургии

А. Парвеен, Н. Р. Чаухан, М. Сухаиб	1083
Микроструктура и ударная вязкость высокопрочной низколегированной стали после темпформинга	
А. С. Долженко, П. Д. Долженко, А. Н. Беляков, Р. О. Кайбышев	1091

-

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 535.343

СЕЧЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АНСАМБЛЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ РАЗНОЙ ФОРМЫ

© 2021 г. А. В. Коротун^{а, *}, Н. И. Павлище^а

^аНациональный университет "Запорожская политехника", ул. Жуковского, 64, Запорожье, 69063 Украина

*e-mail: andko@zntu.edu.ua Поступила в редакцию 26.01.2021 г. После доработки 31.05.2021 г. Принята к публикации 07.06.2021 г.

С помощью предельных переходов из общих соотношений для скоростей поверхностной релаксации и радиационного затухания в вытянутой и сплюснутой эллипсоидальной наночастице получены соответствующие выражения для частиц в форме стержня и диска. Рассчитаны частотные зависимости статистически усредненных эффективностей поглощения и рассеяния электромагнитного излучения наночастицами различной формы. Вычисления проведены для наноструктур Au, Ag, Cu и Pt. Проанализировано влияние формы и материала наночастицы на количество, положение максимумов и эффективность поглощения и рассеяния. Установлено, что наличие двух максимумов частотной зависимости эффективности рассеяния для нанодисков связано с проявлением продольного и поперечного поверхностного плазмонного резонанса.

Ключевые слова: сечение поглощения, сечение рассеяния, ансамбль, скорость релаксации, эффективность поглощения, эффективность рассеяния, частотная зависимость

DOI: 10.31857/S0015323021100053

введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес ученых и практиков к изучению оптических свойств наночастиц и вещества в дисперсной фазе [1-8]. Этот интерес вызван прежде всего с тем фактом, что оптические свойства указанных объектов существенно отличаются от аналогичных свойств объемных материалов. Кроме того, эти уникальные свойства имеют широкое использование в квантовой микро- и оптоэлектронике, материаловедении, медицине, биологии и других областях науки и техники [9-12]. Существуют предпосылки для использования необычных оптических свойств наночастиц для создания диэлектриков с регулируемыми диэлектрическими свойствами [13], элементов градиентной оптики [14] и плазмонной фотовольтаики [15], новых видов электронных устройств [9–11], средств для фототермической терапии злокачественных опухолей и других медицинских применений [16].

Следует отметить, что быстрое развитие аналитических и численных методов в последние годы [17, 18] обусловило значительный прогресс в понимании процессов взаимодействия света с наночастицами. Однако сказанное выше относится к частицам сферической, цилиндрической и эллипсоидальной формы [18–21]. В работах [22, 23] было исследовано влияние квантово-размерных эффектов на оптические свойства единичных металлических наноструктур цилиндрической и сферической формы.

На практике часто приходится иметь дело не с отдельными частицами, а с их ансамблями. При этом частицы в ансамблях, как правило, отличаются размерами, формой и составом, могут непрерывно изменять свою ориентацию и положение в пространстве. Еще одним усложняющим фактором может быть необходимость учета многократного рассеяния (взаимной поляризации частиц). Понятно, что все эти обстоятельства значительно усложняют изучение закономерностей взаимодействия света с ансамблями частиц. В большинстве случаев необходимо знание эффективных (усредненных по ансамблю) характеристик рассеяния (поглощения), таких как эффективное интегральное сечение или индикатриса рассеяния вместо характеристик отдельных частиц. Расчет указанных величин, а также поляризационных характеристик рассеянного света, в свою очередь, является очень сложной задачей и часто требует применения численных методов.

В длинноволновом приближении эффективная диэлектрическая функция любого ансамбля малых частиц может быть представлена в интегральной форме с ядром, представляющим собой поляризуемость сфероида [24]. Это означает, что длинноволновые линейные оптические свойства любой дисперсной среды такие же, как и у некоторого формораспределенного ансамбля невзаимодействующих сфероидов.

Поэтому целью данной работы является исследование усредненных по ансамблю частотных зависимостей сечения поглощения и рассеяния электромагнитного излучения наночастицами различной геометрии (сфера, стержень, диск), изготовленных из различных металлов с учетом поверхностного и радиационного рассеяния электронов.

УСРЕДНЕННЫЕ СЕЧЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ

Рассмотрим ансамбль металлических наночастиц, имеющих хаотическую ориентацию и расположенных в диэлектрической среде с проницаемостью ϵ_m .

Применим к такому ансамблю статистическое усреднение [24], когда можно рассматривать рассеяние от некоторой "эффективной" частицы, характеристики которой имеют статистическую природу. Преимущество такого подхода заключается в следующем. Картина рассеяния и поглощения электромагнитного излучения отдельной частицей может быть весьма сложной и содержать множество деталей. При усреднении же по размерам и ориентациям большинство деталей сглаживаются. Таким образом, статистический подход позволяет избавиться от необходимости рассчитывать детали тонкой структуры спектров поглощения и рассеяния.

Усредненные по ансамблю сечения поглощения и рассеяния электромагнитного излучения наночастицами даются выражениями [24]:

$$\langle C_{\rm abs} \rangle = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{\rm m}} \langle \mathrm{Im}\,\alpha \rangle;$$
 (1)

$$\langle C_{\rm sca} \rangle = \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^4}{c^4} \epsilon_{\rm m}^2 |\langle \alpha \rangle|^2,$$
 (2)

где

$$\langle \operatorname{Im} \alpha \rangle = \frac{1}{3} \operatorname{Im} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3);$$
 (3)

$$|\langle \alpha \rangle|^2 = \frac{|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 + |\alpha_3|^2}{3}.$$
 (4)

Компоненты диагонального тензора поляризуемости

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix},$$

задаются соотношением

$$\alpha_{i} = V \frac{\boldsymbol{\epsilon}^{(i)} - \boldsymbol{\epsilon}_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{\epsilon}_{\mathrm{m}} + \mathcal{L}_{i} \left(\boldsymbol{\epsilon}^{(i)} - \boldsymbol{\epsilon}_{\mathrm{m}} \right)}.$$
 (5)

Здесь V — объем наночастицы; \mathscr{L}_i — фактор деполяризации (i = 1, 2, 3); $\epsilon^{(i)}$ — компоненты диагонального диэлектрического тензора

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\epsilon}^{(1)} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{\epsilon}^{(2)} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{\epsilon}^{(3)} \end{pmatrix}$$

Конкретизируем выражения (1) и (2) для ансамблей наночастиц, имеющих форму сферы, стержня и диска.

1. Сфера ($\mathscr{L}_1 = \mathscr{L}_2 = \mathscr{L}_3 = 1/3$), поэтому диэлектрический тензор вырождается в скаляр $\boldsymbol{\epsilon}^{(1)} = \boldsymbol{\epsilon}^{(2)} = \boldsymbol{\epsilon}^{(3)} = \boldsymbol{\epsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\epsilon}_1 + i \boldsymbol{\epsilon}_2$:

$$\langle C_{\rm abs} \rangle_{\rm sphere} = \frac{\omega}{c} \frac{V}{\sqrt{\epsilon_{\rm m}}} \frac{27\epsilon_2 \epsilon_{\rm m}^2}{\left(\epsilon_1 + 2\epsilon_{\rm m}\right)^2 + \epsilon_2^2};$$
 (6)

$$\langle C_{\rm sca} \rangle_{\rm sphere} = \frac{81}{2\pi} \frac{\omega^4}{c^4} V^2 \epsilon_{\rm m}^2 \times \frac{\left[\frac{1}{3} \left(\left(\epsilon_1 - \epsilon_{\rm m}\right)^2 + \epsilon_2^2\right) + \epsilon_{\rm m} \left(\epsilon_1 - \epsilon_{\rm m}\right)\right]^2 + \epsilon_{\rm m}^2 \epsilon_2^2}{\left(\epsilon_1 + 2\epsilon_{\rm m}\right)^2 + \epsilon_2^2}.$$
(7)

Используя модифицированную теорию Друде— Зоммерфельда, выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической функции металлической наночастицы можно записать в виде:

$$\boldsymbol{\epsilon}_{1}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\epsilon}^{\infty} - \frac{\boldsymbol{\omega}_{p}^{2}}{\boldsymbol{\omega}^{2} + \boldsymbol{\gamma}_{\text{eff}}^{2}}, \quad \boldsymbol{\epsilon}_{2}(\boldsymbol{\omega}) = \frac{\boldsymbol{\omega}_{p}^{2}\boldsymbol{\gamma}_{\text{eff}}}{\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{\omega}^{2} + \boldsymbol{\gamma}_{\text{eff}}^{2})}.$$
 (8)

Здесь ϵ^{∞} – вклад ионного остова; $\omega_p^2 = e^2 n_e / \epsilon_0 m^*$, *е* и n_e – заряд и концентрация электронов, соответственно ($n_e = 3/4 \pi r_s^3$, r_s – среднее расстояние между электронами), ϵ_0 – электрическая постоянная, m^* – эффективная масса электронов; $\gamma_{\rm eff}$ – эффективная скорость релаксации.

2. Стержень ($\mathscr{L}_1 = \mathscr{L}_2 = 1/2, \, \mathscr{L}_3 = 0$). С учетом того, что

$$\boldsymbol{\epsilon}^{(1)} = \boldsymbol{\epsilon}^{(2)} = \boldsymbol{\epsilon}^{\perp} = \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\perp} + i \, \boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\perp}, \quad \boldsymbol{\epsilon}^{(3)} = \boldsymbol{\epsilon}^{\parallel} = \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\parallel} + i \, \boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\parallel} \quad (9)$$

и можно записать:

(

$$\left|C_{\rm abs}\right\rangle_{\rm rod} = \frac{1}{3} \frac{\omega}{c} V \sqrt{\epsilon_{\rm m}} \left[\frac{8\epsilon_{\rm m} \epsilon_2^{\perp}}{\left(\epsilon_1^{\perp} + \epsilon_{\rm m}\right)^2 + \left(\epsilon_2^{\perp}\right)^2} + \frac{\epsilon_2^{\parallel}}{\epsilon_{\rm m}} \right]; \quad (10)$$

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

1014

$$\langle C_{\text{sca}} \rangle_{\text{rod}} = \frac{1}{18\pi^2} \frac{\omega^4}{c^4} V^2 \boldsymbol{\epsilon}_{\text{m}}^2 \times \left\{ 8 \frac{\left[\left(\boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\perp} \right)^2 + \left(\boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\perp} \right)^2 - \boldsymbol{\epsilon}_{\text{m}}^2 \right]^2 + 4 \boldsymbol{\epsilon}_{\text{m}}^2 \left(\boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\perp} \right)^2}{\left[\left(\boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\perp} + \boldsymbol{\epsilon}_{\text{m}} \right)^2 + \left(\boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\perp} \right)^2 \right]^2} + \frac{\left(\boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\parallel} - \boldsymbol{\epsilon}_{\text{m}} \right)^2 + \left(\boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\parallel} \right)^2}{\boldsymbol{\epsilon}_{\text{m}}^2} \right\}.$$
(11)

3. Диск. Используя выражения для факторов деполяризации [25]:

$$\mathcal{L}_{1} = \mathcal{L}_{2} = \mathcal{L}_{\perp} = \frac{\pi H}{4 D};$$

$$\mathcal{L}_{3} = \mathcal{L}_{\parallel} = 1 - \frac{\pi H}{2 D},$$
(12)

где H и D – высота и диаметр диска, а также выражения (9), получим:

$$\langle C_{abs} \rangle_{disk} = \frac{1}{3} \frac{\omega}{c} \epsilon_{m}^{3/2} \epsilon_{2} V \times$$

$$\times \left\{ \frac{2}{\left[\mathscr{L}_{\perp} \epsilon_{\perp}^{\perp} + (1 - \mathscr{L}_{\perp}) \epsilon_{m} \right]^{2} + \mathscr{L}_{\perp}^{2} \left(\epsilon_{\perp}^{\perp} \right)^{2}} + (13) + \frac{1}{\left[\mathscr{L}_{\parallel} \epsilon_{\parallel}^{\parallel} + (1 - \mathscr{L}_{\parallel}) \epsilon_{m} \right]^{2} + \mathscr{L}_{\parallel}^{2} \left(\epsilon_{\perp}^{\parallel} \right)^{2}} \right\};$$

$$\langle C_{sca} \rangle_{disk} = \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^{4}}{c^{4}} V^{2} \epsilon_{m}^{2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{2}{3} \frac{\left[\mathscr{L}_{\perp} \left(\left(\epsilon_{\perp}^{\perp} - \epsilon_{m} \right)^{2} + \left(\epsilon_{\perp}^{\perp} \right)^{2} \right) + \epsilon_{m} \left(\epsilon_{\perp}^{\perp} - \epsilon_{m} \right) \right]^{2}}{\left\{ \left[\mathscr{L}_{\perp} \epsilon_{\perp}^{\perp} + (1 - \mathscr{L}_{\perp}) \epsilon_{m} \right]^{2} + \mathscr{L}_{\perp}^{2} \left(\epsilon_{\perp}^{\perp} \right)^{2} \right\}^{2}} + (14) + \frac{1}{3} \frac{\left[\mathscr{L}_{\parallel} \left(\left(\epsilon_{\parallel}^{\parallel} - \epsilon_{m} \right)^{2} + \left(\epsilon_{\perp}^{\parallel} \right)^{2} \right) + \epsilon_{m} \left(\epsilon_{\parallel}^{\parallel} - \epsilon_{m} \right) \right]^{2}}{\left\{ \left[\mathscr{L}_{\parallel} \epsilon_{\parallel}^{\parallel} + (1 - \mathscr{L}_{\parallel}) \epsilon_{m} \right]^{2} + \mathscr{L}_{\parallel}^{2} \left(\epsilon_{\perp}^{\parallel} \right)^{2} \right\}^{2}} \right\}.$$

Поскольку

$$\mathscr{L}_{\perp}^{2} = \left(\frac{\pi}{4}\frac{H}{D}\right) \ll 1 \text{ is } \left(1 - \mathscr{L}_{\parallel}\right)^{2} = \left(\frac{\pi}{4}\frac{H}{D}\right)^{2} \ll 1,$$

то соотношения (13), (14) можно упростить. В этом случае:

$$\begin{split} & \left[\mathscr{L}_{\perp} \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\perp} + (1 - \mathscr{L}_{\perp}) \boldsymbol{\epsilon}_{m} \right]^{2} + \mathscr{L}_{\perp}^{2} \boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\perp 2} \simeq \\ & \simeq \boldsymbol{\epsilon}_{m} \left(\mathscr{L}_{\perp} \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\perp} + \mathscr{L}_{\parallel} \boldsymbol{\epsilon}_{m} \right); \\ & \left[\mathscr{L}_{\parallel} \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\parallel} + (1 - \mathscr{L}_{\parallel}) \boldsymbol{\epsilon}_{m} \right]^{2} + \mathscr{L}_{\parallel}^{2} \boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\parallel 2} \simeq \\ & \simeq (1 - 4\mathscr{L}_{\perp}) \left(\boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\parallel 2} + \boldsymbol{\epsilon}_{2}^{\parallel 2} - \boldsymbol{\epsilon}_{m} \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\parallel} \right) + \mathscr{L}_{\parallel} \boldsymbol{\epsilon}_{m} \boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\parallel}, \end{split}$$

так как $\mathscr{L}_{\parallel}^2 = (1 - 2\mathscr{L}_{\perp})^2 \simeq 1 - 4\mathscr{L}_{\perp}$. Поэтому формула для усредненного сечения поглощения принимает вид:

$$\langle C_{abs} \rangle_{disk} = \frac{1}{3} \frac{\omega}{c} \epsilon_{m}^{3/2} \epsilon_{2} V \left\{ \frac{2}{\epsilon_{m} \left(\mathscr{L}_{\perp} \epsilon_{1}^{\perp} + \mathscr{L}_{\parallel} \epsilon_{m} \right)} + \frac{1}{\left(1 - 4 \mathscr{L}_{\perp} \right) \left(\epsilon_{1}^{\parallel 2} + \epsilon_{2}^{\parallel 2} - \epsilon_{m} \epsilon_{1}^{\parallel} \right) + \mathscr{L}_{\parallel} \epsilon_{m} \epsilon_{1}^{\parallel} \right\}}.$$

$$(15)$$

Учитывая, что

$$\begin{split} &\left\{ \begin{bmatrix} \mathscr{L}_{\perp} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\perp} + (1 - \mathscr{L}_{\perp}) \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \end{bmatrix}^{2} + \mathscr{L}_{\perp}^{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{2}^{\perp 2} \right\}^{2} \simeq \\ &\simeq \boldsymbol{\varepsilon}_{m}^{3} \left((1 - 4\mathscr{L}_{\perp}) \boldsymbol{\varepsilon}_{m} + 2\mathscr{L}_{\perp} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\perp} \right); \\ &\left\{ \begin{bmatrix} \mathscr{L}_{\parallel} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\parallel} + (1 - \mathscr{L}_{\parallel}) \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \end{bmatrix}^{2} + \mathscr{L}_{\parallel}^{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{2}^{\parallel 2} \right\}^{2} \simeq \\ &\simeq (1 - 8\mathscr{L}_{\perp}) \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\parallel 2} + \boldsymbol{\varepsilon}_{2}^{\parallel 2} \right)^{2} + 4\mathscr{L}_{\perp} \boldsymbol{\varepsilon}_{m}^{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\parallel 2}; \\ &\left\{ \mathscr{L}_{\perp} \left(\left(\boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\perp} - \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \right)^{2} + \boldsymbol{\varepsilon}_{2}^{\perp 2} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\perp} - \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \right) \right\}^{2} \simeq \\ &\simeq \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\perp} - \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \right) + 2\mathscr{L}_{\perp} \left(\left(\boldsymbol{\varepsilon}_{1}^{\perp} - \boldsymbol{\varepsilon}_{m} \right)^{2} + \boldsymbol{\varepsilon}_{2}^{\perp 2} \right) \end{bmatrix}, \end{split}$$

получим формулу для усредненного сечения рассеяния электромагнитного излучения ансамблем нанодисков:

$$\langle C_{\rm sca} \rangle_{\rm disk} = \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^4}{c^4} \epsilon_{\rm m}^2 V^2 \times \left\{ \frac{2}{3} \frac{\left(\epsilon_1^{\perp} - \epsilon_{\rm m}\right) \left[\epsilon_{\rm m} \left(\epsilon_1^{\perp} - \epsilon_{\rm m}\right) + 2\mathscr{L}_{\perp} \left(\left(\epsilon_1^{\perp} - \epsilon_{\rm m}\right)^2 + \epsilon_2^{\perp 2}\right)\right]}{\epsilon_{\rm m}^2 \left(\left(1 - 4\mathscr{L}_{\perp}\right)\epsilon_{\rm m} + 2\mathscr{L}_{\perp}\epsilon_1^{\perp}\right)} + \frac{1}{3} \frac{\left[\mathscr{L}_{\parallel} \left(\left(\epsilon_1^{\parallel} - \epsilon_{\rm m}\right)^2 + \epsilon_2^{\parallel 2}\right) + \epsilon_{\rm m} \left(\epsilon_1^{\parallel} - \epsilon_{\rm m}\right)\right]^2}{\left(1 - 8\mathscr{L}_{\perp}\right) \left(\epsilon_1^{\parallel 2} + \epsilon_2^{\parallel 2}\right)^2 + 4\mathscr{L}_{\perp}\epsilon_{\rm m}^2\epsilon_1^{\parallel 2}} \right\}.$$

$$(16)$$

Сохраняя в соотношениях (15) и (16) слагаемые, линейные по $\mathcal{L}_{\perp},$ получим

$$\langle C_{\rm abs} \rangle_{\rm disk} \cong \frac{1}{3} \frac{\omega}{c} \epsilon_{\rm m}^{3/2} \epsilon_2 V \left\{ \frac{2}{\epsilon_{\rm m}^2} + \frac{1}{\epsilon_{\rm l}^{\parallel 2} + \epsilon_{\rm 2}^{\parallel 2}} + 2\mathscr{L}_{\perp} \left[\frac{2}{\epsilon_{\rm l}^{\parallel 2} + \epsilon_{\rm 2}^{\parallel 2}} \left(1 - \frac{\epsilon_{\rm m} \epsilon_{\rm l}^{\parallel}}{2 \left(\epsilon_{\rm l}^{\parallel 2} + \epsilon_{\rm 2}^{\parallel 2}\right)} \right) - \frac{1}{\epsilon_{\rm m}^2} \left(\frac{\epsilon_{\rm l}^{\perp}}{\epsilon_{\rm m}} - 2 \right) \right] \right\};$$
(17)

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

$$\langle C_{\text{sca}} \rangle_{\text{disk}} \simeq \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^4}{c^4} \epsilon_m^2 V^2 \left\{ \frac{2}{3} \frac{\epsilon_{\perp}^{\perp} - \epsilon_m}{\epsilon_m^3} \left[\epsilon_m \left(\epsilon_{\perp}^{\perp} - \epsilon_m \right) + 2\mathscr{L}_{\perp} \left(\epsilon_{2}^{\perp 2} - \epsilon_{m}^{2} + \epsilon_m \epsilon_{\perp}^{\perp} \right) \right] + \frac{1}{3} \frac{\epsilon_{\parallel}^{\parallel 2} + \epsilon_{2}^{\parallel 2} - \epsilon_m \epsilon_{\parallel}^{\parallel 2}}{\left(\epsilon_{\perp}^{\parallel 2} + \epsilon_{2}^{\parallel 2} \right)^2} \times \left[\epsilon_{\parallel}^{\parallel 2} + \epsilon_{2}^{\parallel 2} - \epsilon_m \epsilon_{\parallel}^{\parallel} + 4\mathscr{L}_{\perp} \times \right]$$

$$\times \left[2 \left(\epsilon_{\perp}^{\parallel 2} + \epsilon_{2}^{\parallel 2} - \epsilon_m \epsilon_{\parallel}^{\parallel} \right) \left(1 - \frac{\epsilon_m^2 \epsilon_{\parallel}^{\parallel 2}}{2 \left(\epsilon_{\perp}^{\parallel 2} + \epsilon_{2}^{\parallel 2} \right)} \right) - \left(\epsilon_{\perp}^{\parallel} - \epsilon_m \right)^2 - \epsilon_{2}^{\parallel 2} \right) \right] .$$

$$(18)$$

1016

В дальнейшем формулы (6), (7), (10), (11), (17) и (18) используются для расчетов частотных зависимостей сечений поглощения и рассеяния.

ЭФФЕКТИВНАЯ СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ

Величина эффективной скорости релаксации представляет собой сумму вкладов от объемного и поверхностного рассеяния электронов, а также радиационного затухания [26]

$$\gamma_{\rm eff}^{\perp(||)} = \gamma_{\rm bulk} + \gamma_{\rm s}^{\perp(||)} + \gamma_{\rm rad}^{\perp(||)}, \qquad (19)$$

где γ_{bulk} – скорость релаксации в 3D-металле.

В отличие от γ_{bulk} , скорости радиационного затухания и поверхностной релаксации являются размерно-зависящими, а поэтому зависят от формы частиц. Так, в случае сферической частицы выражения для γ_{rad} и γ_{s} имеют, соответственно, вид [27, 28]:

$$\gamma_{\rm rad} = \frac{1}{24\pi} \frac{V_0}{\sqrt{\epsilon_{\rm m} \left(2\epsilon_{\rm m} + \epsilon^{\infty}\right)}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{V_{\rm F}}{R}, \quad (20)$$

$$\gamma_{\rm s} = \mathcal{A}\left(\omega, R\right) \frac{V_{\rm F}}{R},\tag{21}$$

где $v_{\rm F} = \sqrt{2\epsilon_{\rm F}/m^*}$ — скорость электронов на поверхности Ферми, $\epsilon_{\rm F}$ — энергия Ферми; $\mathcal{A}(\omega, R)$ эффективный параметр, описывающий степень потери когерентности при рассеянии электрона на поверхности, который в общем случае зависит от радиуса наночастицы и частоты [27]:

$$\mathcal{A}(\omega, R) = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \times \left[1 - \frac{2\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + \frac{2\nu_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s}\right)\right].$$
(22)

Найдем теперь выражения для $\gamma_{rad}^{\perp(||)}$ и $\gamma_s^{\perp(||)}$ в случае стержня и диска. С этой целью воспользуемся соответствующими формулами для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения [27, 28]

$$\gamma_{\rm rad}^{\perp(||)} = \frac{2}{9\epsilon_0 \sqrt{\epsilon_{\rm m}}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \frac{R_{||} R_{\perp}^2 \mathcal{L}^{\perp(||)} \sigma_{\perp(||)}(\omega)}{\sqrt{\epsilon^{\infty} + \left(\frac{1}{\mathcal{L}^{\perp(||)}} - 1\right)\epsilon_{\rm m}}}; \quad (23)$$

$$\gamma_{s}^{\perp(\parallel)} = \frac{\mathscr{L}^{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}(\omega)}{\epsilon_{0} \left[\epsilon_{m} + \mathscr{L}^{\perp(\parallel)} \left(1 - \epsilon_{m}\right)\right]},$$
(24)

где $R_{\perp(||)}$ – полуоси эллипсов, являющихся поперечными сечениями эллипсоидов вращения; $\sigma_{\perp(||)}(\omega)$ – диагональные компоненты тензора проводимости, которые определяются выражениями [27]:

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9ne^{2}}{4m\omega} \left(\frac{\omega}{v_{s}^{\perp}}\right)^{2} \frac{e_{p}^{2} - 1}{e_{p}^{3}} \int_{\frac{\omega}{v_{s}^{\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{s}^{\parallel}}} \frac{dx}{x^{4}} \frac{1 - \left(\omega/v_{s}^{\parallel}x\right)^{2}}{\left[1 - \left(\omega/v_{s}^{\perp}x\right)^{2}\right]^{1/2}} \times \\ \times \left[1 - \frac{2}{x}\sin x + \frac{2}{x^{2}}(1 - \cos x)\right];$$
(25)
$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9ne^{2}}{2m\omega} \left(\frac{\omega}{v_{s}^{\perp}}\right)^{2} \frac{1}{e_{p}^{3}} \int_{\frac{\omega}{v_{s}^{\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{s}^{\parallel}}} \frac{dx}{x^{4}} \left[1 - \left(\omega/v_{s}^{\perp}x\right)^{2}\right]^{1/2} \times \\ \times \left[1 - \frac{2}{x}\sin x + \frac{2}{x^{2}}(1 - \cos x)\right].$$

В формулах (25) введены такие обозначения: $e_p^2 = \left|1 - R_{\perp}^2/R_{\parallel}^2\right| -$ эксцентриситет; $v_s^{\perp(\parallel)} = v_F/2R_{\perp(\parallel)} -$ частоты индивидуальных осцилляций в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси симметрии эллипсоида вращения; *x* – переменная интегрирования.

В случае стержня $R_{\perp} = R$, $R_{\parallel} = l/2$ (R и l – радиус и длина стержня), коэффициенты деполяризации $\mathcal{L}^{\parallel} = 0$, $\mathcal{L}^{\perp} = l/2$. Подставляя соотношения (25) в (23) и (24), и учитывая, что $R/l \ll 1$, получаем:

$$\gamma_{\rm rad}^{\perp} = \frac{3}{128} \frac{V}{\sqrt{\epsilon_{\rm m} \left(\epsilon^{\infty} + \epsilon_{\rm m}\right)}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_{\rm F}}{R}; \qquad (26)$$

$$\gamma_{\rm s}^{\perp} = \frac{27\pi}{128(\epsilon_{\rm m}+1)} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_{\rm F}}{R},\tag{27}$$

$$\gamma_{\rm rad}^{\parallel} = \gamma_{\rm s}^{\parallel} = 0, \qquad (28)$$

где $V = \pi R^2 l$ – объем стержня.

В случае диска $R_{\perp} = D/2$, $R_{\parallel} = H/2$, а коэффициенты деполяризации определяются формула-

Металл	Cu [7]	Au [7]	Ag [7]	Pt [29]
r_s/a_0	2.11	3.01	3.02	3.27
m^*/m_e	1.49	0.99	0.96	0.54
€ [∞]	12.03	9.84	3.70	4.42
$\gamma_{bulk},10^{13}~c^{-1}$	3.70	3.45	2.50	10.52

Таблица 1. Параметры металлов

ми (12). Подставляя соотношения (25) в (23) и (24), с учетом $H/D \ll 1$, будем иметь:

$$\gamma_{\rm rad}^{\parallel} = \frac{V}{2\sqrt{\epsilon^{\infty}\epsilon_{\rm m}}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \times \\ \times \frac{D}{H} \frac{V_{\rm F}}{H} \left(1 + \left(\frac{\epsilon_{\rm m}}{2\epsilon^{\infty}} - 1\right) \frac{\pi}{2} \frac{H}{D}\right); \tag{29}$$

$$\gamma_{\rm rad}^{\perp} = \frac{\pi^2 V}{32\epsilon_{\rm m}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \times$$
(30)

$$\times \left(\frac{H}{D}\right)^{2} \frac{v_{\rm F}}{H} \left(1 - \frac{\pi \,\epsilon^{\infty}}{8 \,\epsilon_{\rm m}} \frac{H}{D}\right);$$

$$\gamma_{\rm s}^{\parallel} = \frac{9}{8} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{D}{H} \frac{V_{\rm F}}{H} \left(1 + (\epsilon_{\rm m} - 2) \frac{\pi}{2} \frac{H}{D} \right); \tag{31}$$

$$\gamma_{\rm s}^{\perp} = \frac{9\pi}{64} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{H}{D} \frac{v_{\rm F}}{H} \left(1 + (\epsilon_{\rm m} - 1) \frac{\pi}{4} \frac{H}{D} \right), \tag{32}$$

где $V = \pi D^2 H / 4$ – объем диска.

Подставляя выражение (19) с учетом соотношений (20)–(22) и (26)–(32) в формулу (8), можно определить действительную и мнимую части диэлектрической функции, а соответственно, и рассчитать частотные зависимости усредненных сечений поглощения и рассеяния электромагнитного излучения ансамблями наночастиц различной формы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты были проведены для наночастиц Ag, Cu, Au и Pt, находящихся в тефлоне ($\epsilon_m = 2.3$). Параметры металлов приведены в табл. 1. Вычисляли эффективности поглощения и рассеяния соответствующие сечения, нормированные на геометрическую площадь поперечного сечения эквивалентной сферы $\langle Q_{abs(sca)} \rangle = \langle C_{abs(sca)} \rangle / \pi R_{eff}^2$ (см. табл. 2).

На рис. 1 приведены частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения и рассеяния электромагнитного излучения ансамблем сферических наночастиц Ag. С увеличением радиуса максимальное значение эффективности

Таблица 2. Эффективные радиусы эквивалентной сферы для наночастиц разной формы

Объект	$R_{\rm eff}$
Сфера	R
Стержень	$\sqrt[3]{\frac{3}{4}R^2l}$
Диск	$\frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{3}{2}}D^2H$

поглощения увеличивается (рис. 1а), а сам максимум незначительно сдвигается в область меньших частот. По аналогии с этим случаем максимальные значения эффективности рассеяния излучения ансамблем сферических наночастиц Ag с увеличением их радиуса также возрастают (рис. 1б), испытывая незначительный "красный" сдвиг. Однако в этом случае максимум выражен сильнее, чем для эффективности поглощения, что связано с быстрым ростом $\langle Q_{sca} \rangle$ при увеличении объема наночастицы.



Рис. 1. Частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения (а) и рассеяния (б) ансамбля сферических наночастиц Ад различного радиуса.

2021



Рис. 2. Частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения (а) и рассеяния (б) ансамбля наностержней Ад длиной *l* = 200 нм различного радиуса.

Аналогичные зависимости усредненных эффективностей поглощения и рассеяния для ансамбля наностержней Ag изображены на рис. 2. Качественно кривые $\langle Q_{abs} \rangle(\omega)$ и $\langle Q_{sca} \rangle(\omega)$ подобны аналогичным зависимостям для ансамблей сферических частиц, однако максимальные значения на порядок меньше. Это связано с тем, что $R_{\rm eff}^{\rm rod} > R_{\rm eff}^{\rm sphere}$, причем $l \gg R$.

На рис. 3 представлены частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения и рассеяния ансамблем нанодисков Ag. Как видно из рисунка, с увеличением высоты дисков растут максимальные значения $\langle Q_{abs} \rangle_{max}$ и $\langle Q_{sca} \rangle_{max}$. Однако сдвиг максимумов $\langle Q_{abs} \rangle$, в отличие от сфер и стержней, уже "синий" и достаточно существенный (~0.5 эВ), а зависимость $\langle Q_{sca} \rangle(\omega)$ имеет два максимума (рис. 36), соответствующих случаям двух плазмонных резонансов в нанодисках



Рис. 3. Частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения (а) и рассеяния (б) ансамбля нанодисков Ад диаметром D = 100 нм различной высоты.

$$\boldsymbol{\epsilon}_{1}^{\perp(||)} = -\frac{1-\mathcal{L}_{\perp(||)}}{\mathcal{L}_{\perp(||)}}\boldsymbol{\epsilon}_{\mathrm{m}}.$$

Разное количество максимумов на частотных зависимостях $\langle Q_{abs} \rangle_{disk}$ и $\langle Q_{sca} \rangle_{disk}$ связано с большей шириной пиков эффективности поглощения и наличием слабого минимума, находящегося между близко расположенными максимумами, что приводит к их слиянию, в отличие от максимумов эффективности рассеяния, разделенных глубоким минимумом.

Частотные зависимости эффективностей поглощения электромагнитного излучения ансамблями наноструктур различной геометрии из разных металлов приведены на рис. 4. Следует отметить, что для ансамблей наночастиц любой формы наибольшими будут максимальные значения $\langle Q_{abs} \rangle$ для Ag и Pt. При этом для всех металлов $\langle Q_{abs} \rangle_{sphere}^{max} > \langle Q_{abs} \rangle_{rod}^{max}$, и если $\langle Q_{abs} \rangle_{rod}^{max}$ и



Рис. 4. Частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения ансамблей сферических наночастиц (а), наностержней (б) и нанодисков (в) различных металлов.

 $\langle Q_{abs} \rangle_{disk}^{max}$ отличаются слабо, то $\langle Q_{abs} \rangle_{sphere}^{max}$ превышает эффективности поглощения стержня и диска на порядок. В свою очередь, разное спектральное положение максимумов усредненной эффективности поглощения для нанообъектов различной геометрии из одного и того же металла можно



Рис. 5. Частотные зависимости усредненных эффективностей рассеяния ансамблей сферических наночастиц (а), наностержней (б) и нанодисков (в) различных металлов.

объяснить существенным изменением частоты поверхностного плазмонного резонанса при изменении формы наночастицы.

На рис. 5 изображены частотные зависимости эффективностей рассеяния для ансамблей наноструктур различной формы из разных металлов. По аналогии со случаем эффективностей поглощения $\langle Q_{\text{sca}} \rangle_{\text{sphere}}^{\text{max}} > \langle Q_{\text{sca}} \rangle_{\text{rod}}^{\text{max}} > \langle Q_{\text{sca}} \rangle_{\text{disk}}^{\text{max}}$, а наибольшими являются максимальные значения $\langle Q_{\text{sca}} \rangle$ для Аg и Pt, независимо от формы наночастиц, что объясняется различиями величин ϵ^{∞} и ω_p для рассматриваемых металлов.

Следует отметить, что в случае ансамблей сфер и стержней эффективность рассеяния имеет один максимум, соответствующий поверхностному плазмонному резонансу, тогда как для ансамбля нанодисков этих максимумов два. Это связано с тем, что у наностержней $l \ge R$ и $\mathscr{L}^{\parallel} = 0$, а значит продольный поверхностный резонанс не проявляется. В случае дисков $\mathscr{L}^{\perp(\parallel)} \neq 0$, поэтому могут возбуждаться как продольный, так и поперечный резонансы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены соотношения для скоростей поверхностной и радиационной релаксации электронов для наночастиц в форме стержня и диска как предельные случаи соответствующих выражений для вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения.

Исследованы частотные зависимости усредненных эффективностей поглощения и рассеяния электромагнитного излучения ансамблями наночастиц предельной геометрии.

Установлено, что для наночастиц Ад различной формы увеличение максимальных значений усредненных эффективностей поглощения и рассеяния электромагнитного излучения происходит с увеличением латерального размера частицы (радиуса сферы, радиуса поперечного сечения стержня и толщины диска). При этом смещение самих максимумов в область больших или меньших частот зависит как от материала, так и от формы наночастиц.

Показано, что для ансамблей наночастиц из рассмотренных металлов максимальные эффективности поглощения и рассеяния наибольшие для сфер, а для дисков и стержней они близки по величине, что связано с увеличением площади поперечного сечения эквивалентной сферы в ряду сферы — стержни — диски.

Продемонстрировано качественное отличие результатов для ансамбля дисков различных металлов (наличие двух максимумов на кривых эффективности рассеяния), связанное с учетом частотной зависимости соответствующих скоростей релаксации и проявлением как продольного, так и поперечного плазмонного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Филатов Л.Д., Санников Д.Г., Семенцов Д.И., Евсеев Д.А. Плазмон-поляритонные поверхностные волны на границе диэлектрика и нанокомпозита с металлическими включениями // ФТТ. 2014. Т. 56. № 7. С. 1372–1378.
- Коротун А.В. О влиянии квантово-размерных эффектов на оптическое поглощение металлического композита // ФММ. 2014. Т. 115. № 5. С. 451–454.
- Battie Y., Resano-Garcia A., Chaoui N., En Naciri A. Optical properties of plasmonic nanoparticles distributed in size determined from a modified Maxwell-Garnett-Mie theory // Phys. Status Solidi C. 2014. V. 12. No 1–2. P. 1–5.
- Vieaud J., Merchiers O., Rajaoarivelo M., Warenghem M., Borensztein Y., Ponsinet V., Aradian A. Effective medium description of plasmonic couplings in disordered polymer and gold nanoparticle composites // Thin Solid Films. 2016. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.022
- Lozovski V., Razumova M. Influence of inclusion shape on light absorption in thin Au/Teflon nanocomposite films // J. Opt. Soc. Amer. B. 2016. V. 33. № 1. P. 8–16.
- Levin V., Markov M., Mousatov A., Kazatchenko E., Pervago E. Effective electro-magnetic properties of microheterogeneous materials with surface phenomena // Eur. Phys. J. B. 2017. V. 90. P. 192 (1–16).
- Коротун А.В., Коваль А.А., Рева В.И., Титов И.Н. Оптическое поглощение композита на основе биметаллических наночастиц. Классический подход // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1136–1142.
- Magnozzi M., Brasse Y., König T.A.F., Bisio F., Bittrich E., Fery A., Canepa M. Plasmonics of Au/Polymer Core/Shell Nanocomposites for Thermoresponsive Hybrid Metasurfaces // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 1674–1682.
- 9. *Maier S.A.* Plasmonics: Fundamentals and Applications. New York, 2007. 245 p.
- Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists / Ed. by *M. Sanchez-Dominguez, C. Rodriguez-Abreu.* Amsterdam: Elsevier, 2016. 538 p.
- Балыкин В.И., Мелентьев П.Н. Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры // УФН. 2018. Т. 188. № 2. С. 143–168.
- 12. *Dykman L., Khlebtsov N.* Gold Nanoparticles in Biomedical Applications. CRC Press, 2018. 332 p.
- 13. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 208 с.
- 14. *Duncan T.M.* Gradient-index optics: a review // Appl. Opt. 1980. V. 19. № 7. P. 1035–1038.
- Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Э., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский К.Р. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // УФН. 2016. Т. 186. № 8. С. 801–852.
- 16. *Farokhnezhad M., Esmaeilzadeh M.* Graphene coated gold nanoparticles: an emerging class of nanoagents for photothermal therapy applications // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 18352–18362.

- 17. *Ruiz M*. Mathematical analysis of plasmonics resonances for nanoparticles and applications. Plasmas. Université Paris sciences et lettres, 2017. 217 p.
- Moradi A. Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. From 3D to 2D Systems. Springer-Verlag, 2020 XVII+349 p.
- Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O.M., Iatì M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. id. 03002.
- Debela S., Mesfin B., Senbeta T. Surface plasmon resonances in ellipsoidal bimetallic nanoparticles // Photon. & Nanostruct. Fundamentals and Applications. 2019. V. 33. P. 48–54.
- Figueiredo N.M., Cavaleiro A. Dielectric properties of shape-distributed ellipsoidal particle systems // Plasmonics. 2020. V. 15. P. 379–397.
- Коротун А.В., Коваль А.А. Диэлектрический тензор металлической нанопроволочки с эллиптическим сечением // ФММ. 2019. Т. 120. № 7. С. 675–680.
- Коваль А.А., Коротун А.В. Диэлектрическая функция металлической наночастицы // ФММ. 2021. Т. 122. № 3. С. 248–254.

- 24. *Dmitruk N.L., Goncharenko A.V., Venger E.F.* Optics of small particles and composite media. Kyiv: Naukova Dumka, 2009. 386 p.
- 25. Zorić I., Zäch M., Kasemo B., Langhammer C. Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms // ACS Nano. 2011. V. 5. № 4. P. 2535–2546.
- 26. *Bohren C.F., Huffman D.R.* Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, 2008. 530 p.
- Grigorchuk N.I., Tomchuk P.M. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparti-cles with account for the surface effect // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 8. id. 085448.
- Grigorchuk N.I. Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium // J. Opt. Soc. Am. B. 2012. V. 29. № 12. P. 3404–3411.
- 29. Коротун А.В., Погосов В.В. К расчету оптических характеристик и размерных сдвигов частоты поверхностных плазмонов биметаллических наносфер // ФТТ. 2021. Т. 63. № 1. С. 120–131.

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 537.311.1

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ И МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ГЕЛИИ

© 2021 г. В. Т. Швец*

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская 1/3, Одесса, 65082 Украина *e-mail: valtarmax@ukr.net

> Поступила в редакцию 07.03.2021 г. После доработки 27.05.2021 г. Принята к публикации 07.06.2021 г.

Впервые предложен нелокальный псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия для металлического гелия, рассчитанный из первых принципов. С его помощью в широком интервале плотностей найдено парное эффективное межионное взаимодействие в случае однократно ионизированных атомов гелия. Результаты расчетов сравниваются с результатами использования более простых моделей металлического гелия, а также для металлического водорода. Использование предложенного псевдопотенциала позволяет сделать вывод о возможности существования металлического гелия в устойчивом состоянии при относительно высоких температурах в широком интервале плотностей. Такие выводы принципиально связаны с эффектом ортогонализации волновых функций электронов проводимости и волновых функций связанных электронов ионов гелия, которые учитываются при построении псевдопотенциала из первых принципов.

Ключевые слова: металлизация водорода, металлизация гелия, псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия, парное эффективное межионное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0015323021100119

введение

Большинство элементов периодической таблицы при нормальных условиях являются металлами. Однако целый ряд элементов остаются неметаллами даже при довольно экстремальных значениях их плотностей и температур. Теоретические исследования возможности металлизации последних начались довольно давно. Первая такая оценка была сделана для металлического водорода [1]. Первое сообщение об экспериментальном получении металлического водорода в результате ударного сжатия появилось в 1996 г. [2]. Параметрами металлизации водорода были: давление 1.4 Мбар, плотность 0.64 г/см³, температура 3000 К. Попытка получить металлический водород при статическом сжатии до 3.42 Мбар и низких температурах в 1998 г. [3] не привела к успеху. В 2008 году был экспериментально получен максимум на кривой плавления, указывающий на наличие металлической фазы водорода [4]. В 2011 г. появилось сообщение о получении жидкого металлического водорода при статическом сжатии до 3 Мбар [5]. В 2015 г. металлический водород был получен в импульсном режиме с помощью мощного магнитного импульса без фиксации конкретных значений термодинамических параметров [6]. В металлическом состоянии удалось как кислород в 2001 г. [7] и азот в 2003 г. [8]. Однако по металлизации гелия успешных экспериментов выполнено не было. Этот факт лишь усиливает интерес к теоретическому исследованию условий металлизации гелия, и возможности его существования в стабильном состоянии при относительно высоких температурах. Гелий в металлическом состоянии легко под-

получить экспериментально и такие элементы.

телии в металлическом состоянии легко поддается теоретическому исследованию лишь в случае двукратно ионизированных атомов [9]. В этом случае потенциал ядра — это кулоновский потенциал точечного заряда. Детальный обзор теоретических исследований металлизации гелия можно найти в монографии [10]. Однако случай однократно ионизированных атомов гелия имеет гораздо большие перспективы для экспериментальных исследований.

В рамках теории псевдопотенциалов вместо реального потенциала, создаваемого ионами и электронами в точке расположения электрона проводимости, рассматривается псевдопотенциал. Псевдопотенциал по сравнению с потенциалом учитывает один дополнительный фактор в поведении электронов проводимости. Их волновые функции должны быть ортогональными волновым функциям связанных электронов. По-

следнее означает существенное уменьшение вероятности нахождения электронов проводимости в объеме, занятом электронами внутренних оболочек атомов и, соответственно, увеличение этой вероятности для пространства между ионными остовами. Такая локализация электронов проводимости должна увеличить интенсивность межионного взаимодействия и увеличить шансы существования металлического гелия в стабильном состоянии при относительно высоких температурах при снятии внешнего давления.

Обычно рассчитать псевдопотенциал из первых принципов не удается. Вместо этого используют локальные модельные псевдопотенциалы с подгоночными параметрами, значения которых подбирают из эксперимента. Водород и двукратно ионизированный гелий являются уникальными металлами, поскольку для них псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия совпадает с кулоновским потенциалом точечного заряда. Однако и однократно ионизированный гелий является не менее уникальным, поскольку волновая функция и энергия основного состояния единственного связанного электрона для изолированного иона известны точно.

В данной работе псевдопотенциал электронионного взаимодействия рассчитан из первых принципов и использован для вычисления парного эффективного межионного взаимодействия в металлическом гелии в случае однократно ионизированных атомов. Единственным внешним параметром является плотность электронного газа электронов проводимости в металлическом состоянии. Мы считаем ее такой же, как и у металлического водорода [2].

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ

Предложенный нами псевдопотенциал полностью соответствует общим принципам построения псевдопотенциалов [11]. Его матричный элемент по плоским волнами следующий:

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{W} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{\rho \left(| \mathbf{k}' - \mathbf{k} | \right)}{\varepsilon \left(| \mathbf{k}' - \mathbf{k} | \right)} \times \\ \times \left[\frac{1}{v_0} v \left(| \mathbf{k}' - \mathbf{k} | \right) - \varepsilon_0 \left\langle \mathbf{k} | \alpha \right\rangle \left\langle \alpha | \mathbf{k}' \right\rangle \right].$$

$$(1)$$

Второе слагаемое в правой части равенства учитывает ортогональность волновых функций электронов проводимости. Наши приближения заключаются в следующем: в качестве энергии основного состояния и волновой функции мы взяли энергию и волновую функцию основного состояния изолированного атома гелия $\varepsilon_{\alpha} = z^2/2$, где $z - z^2/2$ количество протонов в ядре, $|\alpha\rangle = \exp(-z\mathbf{r})/\sqrt{\pi/z^3}$.

В этом случае матричный элемент факторизуется,

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 Nº 10 2021

т. е. его можно представить произведением формфактора, не зависящего от координат ионов, и фурье-образа плотности ионной подсистемы ρ(q). Здесь v₀ – объем, который приходится на один ион, $|\mathbf{k}\rangle$ – волновая функция электрона проволимости.

Еще одним приближением, типичным для теории псевдопотенциалов, является дифракционная модель металлов. В ее рамках электронэлектронное взаимодействие учитывается экранированием электрон-ионного взаимодействия. Для диэлектрической проницаемости электронного газа $\varepsilon(q)$ использовано приближение Гелдарта— Воско [12]. Фурье-образ кулоновского потенциала

точечного иона гелия имеет вид $v(q) = -4\pi/q^2$.

При учете конечности размеров иона, т. е. при использовании приведенной выше волновой функции электрона связанного состояния, потенциал будет иметь вид:

$$v(q) = \frac{4\pi}{v_0 q^2} \left[z - 16z^4 / \left(4z^2 + q^2\right)^2 \right].$$
 (2)

Сферическая симметрия волновых функций основного состояния электрона и простота ее радиальной части позволяют получить простые выражения для скалярных произведений:

$$\langle \mathbf{k} | \boldsymbol{\alpha} \rangle = \langle \boldsymbol{\alpha} | \mathbf{k} \rangle = \frac{8\sqrt{\pi z^{3/2}}}{\sqrt{v_0} \left(1 + k^2 / z^2\right)^2}.$$
 (3)

ПАРНОЕ ЭФФЕКТИВНОЕ МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В данной работе мы применили предложенный нами псевдопотенциал к расчету парного эффективного межионного взаимодействия. Это характеристика металла, независящая от его структурных свойств, имеет большую информационную ценность относительно возможности существования металлического гелия в стабильном состоянии при высоких температурах:

$$V(R) = \frac{1}{R} - \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qR)}{qR} q^2 dq;$$
 (4)

$$F(q) = \frac{4}{(2\pi)^2} \int \frac{\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle}{\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2} d\mathbf{k}.$$
 (5)

Здесь R — расстояние между ионами. Нелокальный характер псевдопотенциала из первых принципов существенно усложняет численные расчеты, поэтому здесь мы ограничимся лишь вторым порядком теории возмущений:

$$F(q) = F_1(q) - 2F_{12}(q) + F_2(q);$$

$$F_1(q) = \frac{1}{2}v^2(q)\pi_0(q);$$



Рис. 1. Парные взаимодействия протонов и однократно ионизированных атомов гелия. Для гелия использована модель точечного иона.

$$F_{2}(q) = \frac{1}{2\pi^{2}v_{0}q} \int_{0}^{k} dk \ k \ w_{1}^{2}(q) \int_{q^{2}-2kq}^{q^{2}+2kq} w_{2}^{2}(k,x) \frac{dx}{x};$$

$$F_{12}(q) = \frac{v(q)}{2\pi^{2}v_{0}q} \int_{0}^{k} dk \ k \ w_{1}(k) \int_{q^{2}-2kq}^{q^{2}+2kq} w_{2}(k,x) \frac{dx}{x};$$

$$g_{1}(q) = 64\pi \frac{\varepsilon_{0}}{z^{3}} \left(1 + \frac{k^{2}}{z^{2}}\right)^{-2}; \ w_{2}(q) = \left(1 + \frac{k^{2}}{z^{2}} + \frac{x^{2}}{z^{2}}\right)^{-2}.$$

Здесь $\pi_0(q)$ — поляризационный оператор невзаимодействующего электронного газа.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

На рис. 1 показан результат расчета парного эффективного взаимодействия в металлических водороде и гелии при различных плотностях в окрестности точки перехода в металлическое состояние.

Для гелия использована модель точечного иона. Тогда потенциалы для водорода и гелия булут совпадать при одинаковых плотностях электронного газа. При этом предполагается, что переход в металлическое состояние для гелия происходит при той же плотности электронов проводимости, что и в случае водорода. Кривая 1 соответствует плотности 1.92 г/см³ для гелия и 0.48 г/см³ для водорода, кривая 2 – плотности 2.56 г/см³ для гелия и 0.64 г/см³ для водорода, кривая 3 – плотности 3.84 г/см³ для гелия и 0.96 г/см³ для водорода. Из рисунка видно, что глубина потенциальной ямы, которая как раз и обуславливает стойкость водорода и гелия в металлическом состоянии, невелика. Это обстоятельство ставит под сомнение возможность суще-



Рис. 2. Парное взаимодействие однократно ионизированных атомов гелия при использовании псевдопотенциала и модели точечного иона.

ствования этого состояния при комнатных температурах после снятия внешнего давления и для водорода, и для гелия. При возрастании плотности глубина потенциальной ямы лишь уменьшается.

Аналогичный результат мы получаем при рассмотрении парного эффективного взаимодействия двукратно ионизированных атомов гелия. В любом реалистичном диапазоне плотностей металла потенциальная яма оказывается неглубокой, и ее глубина быстро уменьшается с увеличением плотности.

На рис. 2 приведены результаты расчета парного эффективного межионного взаимодействия с использованием предложенного нами псевдопотенциала и модели точечного иона гелия.

Здесь кривая 1 соответствует плотности гелия 1.92 г/см³, кривая 2 – плотности 2.56 г/см³, кривая 3 – плотности 3.84 г/см³. Как и следовало ожидать, глубина потенциальной ямы при использовании псевдопотенциала, учитывающего ортогонализацию волновых функций электронов проводимости и волновых функций связанных электронов даже в модели точечного иона, оказывается значительно большей. При увеличении плотности гелия уменьшение глубины потенциальной ямы оказалось более медленным, чем в предыдущем случае. Таким образом, даже при расчетах во втором порядке теории возмущений возникает теоретическая возможность существования металлического гелия в стабильном состоянии при комнатных температурах. Еще более интересный результат возникает при использовании наряду с псевдопотенциалом модели размазанного иона [10]. Очевидно, такая модель точнее передает характер взаимодействия электронов проводимости с ионами.

W



Рис. 3. Парное взаимодействие однократно ионизированных атомов гелия при использовании псевдопотенциала и модели размазанного иона.

Как видно из рис. 3, глубина потенциальной ямы стает еще больше, и с ростом плотности металла практически не меняется. Т.е. становится еще более вероятным существование металлического гелия в стабильном состоянии при высоких температурах и в широком интервале плотностей. Такое поведение потенциала вполне очевидно, поскольку за счет неточечности иона заряд ядра экранируется слабее, что лишь усиливает взаимодействие ионов.

Насколько широк интервал плотностей, при которых гелий мог бы находиться в стабильном состоянии при высоких температурах, зависит с одной стороны, от начала процесса двукратной ионизации атомов гелия, а с другой — от величины неучтенного нами эффекта уменьшения энергии основного состояния атомов гелия из-за их взаимодействия при высоких плотностях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модель точеного иона дает правильную качественную зависимость от расстояния потенциала парного взаимодействия однократно ионизированных атомов гелия. Однако глубина потенциальной ямы оказывается малой и быстро уменьшается с ростом плотности металла.

2. Учет эффекта ортогонализации волновых функций электронов проводимости волновым функциям связанных электронов при построении псевдопотенциала электрон-ионного взаимодействия, как и ожидалось, приводит к увеличению глубины потенциальной ямы и расширению диапазона плотностей, где эта глубина превышает комнатную температуру.

3. Дополнительный учет размазки заряда связанных электронов в окрестности ядер атомов еще более усиливает указанные выше тенденции. 4. Предложенный псевдопотенциал из первых принципов не использует каких-либо подгоночных параметров и дает теоретические оценки характерных параметров парного эффективного взаимодействия в металлическом гелии. Данные оценки типичны для большинства простых жидких металлов и получены при использовании модельных псевдопотенциалов с подгоночными параметрами и необходимой для их нахождения экспериментальной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wigner E., Huntington H.B. On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. № 12. P. 764. https://doi.org/10.1063/1.1749590
- Weir S.T., Mitchell A.C., Nellis W.J. Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 11. P. 1860. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1860
- Narayana C., Luo H., Orloff J., Ruoff A.L. et al. Solid Hydrogen at 342 GPa // Nature. 1998. V. 393. № 6680. P. 46. https://doi.org/10.1038/29949
- 4. *Deemyad S., Silvera I.F.* The Melting Line of Hydrogen at High Pressures // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 15. P. 155701. DOI: 101103/PhysRevlett.100.155701 (arX-iv: 0803.2321).
- Eremets M.I., Troyan I.A. Conductive dense hydrogen // Nature Mater. 2011. № 10. P. 927. https://doi.org/10.1038/nmat3175
- Knudson M.D., Desjarlais M.P., Becker A., Lemke R.W., Cochrane K.R., Savage M.E., Bliss D.E., Mattsson T.R., Redmer R. Direct observation of an abrupt insulator-tometal transition in dense liquid deuterium // Science. 2015. V. 348. № 6242. P. 1455. https://doi.org/10.1126/science.aaa7471
- Bastea M., Mitchell A.C., Nellis W.J. High Pressure Insulator-Metal Transition in Molecular Fluid Oxygen // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 14. P. 3108. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3108
- Chau R., Mitchell A.C., Minich R.W., Nellis W.J. Metallization of Fluid Nitrogen and the Mott Transition in Highly Compressed Low-Z Fluids // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 24. P. 245501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.245501
- 9. *Shvets V.T.* Equation of State of Metallic Helium // J. of Experimental and Theoretical Physics. 2013. V. 116. No 1. P. 159. https://doi.org/10.1134/S1063776113010159
- Швец В.Т. Экстремальное состояние вещества. Металлизация газов. Херсон: Грин Д. С., 2016. 277 с. (in Ukrainian).
- Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 366 с. Harrison W.A. Pseudopotentias in the theory of metals (W.A. Benjamin, Inc., New York–Amsterdam: 1966).
- Geldart D.J.M., Vosko S.H. The Screening Function of an Interacting Electron Gas // Can. J. Phys. 1966. V. 44. № 9. P. 2137. https://doi.org/10.1139/Can.J.Phys.44.2137

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.958

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЯ Mn₃Al

© 2021 г. Ю. В. Князев^{*a*}, А. В. Лукоянов^{*a*, *b*, *, Ю. И. Кузьмин^{*a*}, Шубра Даш^{*c*}, Аджит К. Патра^{*c*}, М. Васундхара^{*d*}}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^с Центральный университет Раджастана, NH-8 Бандарсиндри, Аймер, Раджастан, 305817 Индия

^dОтдел полимеров и функциональных материалов, CSIR-Индийский институт

химических технологий Тарнака, Хайдарабад, Телангана, 500007 Индия

*e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru Поступила в редакцию 18.05.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 16.06.2021 г.

Представлены результаты расчета электронной структуры и исследования оптических свойств соединения Mn_3Al , находящегося в двухфазном кристаллическом состоянии. Рассчитанные плотности электронных состояний определяются широкой (~8 эВ) 3*d*-зоной атомов Mn, уровень Ферми локализован в области высокой плотности состояний. Природа квантового поглощения света обсуждается на основе сопоставления экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости. Показано, что вычисленная структура энергетических зон соединения позволяет качественно интерпретировать частотную дисперсию данного спектрального параметра.

Ключевые слова: электронная структура, оптические свойства, соединение Mn₃Al

DOI: 10.31857/S0015323021100041

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленного семейства сплавов Гейслера особый интерес вызывают соединения на основе марганца Mn₂YAl (Y – переходный металл). Данные материалы обладают вариативными магнитными и структурными фазовыми диаграммами, а также целым рядом необычных физических свойств [1-6]. Экспериментальные и теоретические [7–12] исследования подтвердили возможность реализации в этих соединениях состояния полуметаллического ферромагнетика (ПМФ), характеризуемого сильной поляризацией носителей заряда. Расчеты зонного спектра данных соединений показали, что в плотности электронных состояний в одной из систем спинполяризованных полос на уровне Ферми $E_{\rm F}$ образуется энергетическая щель, тогда как в системе с противоположным направлением спина энергетические зоны пересекают E_F. Величина щели, возникающей в результате сильной гибридизации между *d*-состояниями Mn и Y-элемента, по теоретическим оценкам может существенно отличаться и варьируется в пределах 0.6–1.5 эВ. В экспериментах полуметаллический тип проводивенно в виде аномалий магнитных и транспортных свойств, характер которых не всегда позволяет однозначно оценивать степень спиновой поляризации. В связи с этим следует отметить результаты теоретических исследований [13–16], в которых показано, что атомный беспорядок, термически активированное межэлектронное взаимодействие, а также учет квантовых эффектов электрон-магнонного типа могут привести к деполяризации и появлению электронных состояний внутри щели, тем самым частично разрушая состояние ПМФ. Как правило, соединения Mn₂YAl, проявляющие полуметаллические свойства, упорядочены в структурах одного из двух типов: кубической L21 (Cu₂MnAl, пространственная группа *Fm*-3*m*, 225) или инверсной X_{α} (Hg₂CuTi, группа *F*-43*m*, 216). При определенных условиях в данных материалах возможно образование геометрически фрустрированной кубической β -Мп ($P4_132, 213$) и тетрагональной (Р4/тт, 123) структур с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов [3, 17-20]. Расчеты электронной структуры, выполненные для Mn₂FeAl [21-25], показали, что

мости ряда соединений Mn₂YAl проявился кос-

энергетический спектр соединения, находящегося в β-Mn фазе, соответствует металлическому состоянию сплава.

Одним из материалов, относящихся к рассматриваемой системе, является ферримагнитный сплав Mn₃Al. Зонные расчеты в случае идеальных L2₁- и Х_а-структур дают полуметаллическое состояние с почти 100%-ной спиновой поляризации [21-24]. Данные для реальных образцов свидетельствуют о свойствах антиферромагнетика или компенсированного ферримагнетика [21]. В данном сплаве наблюдается аномальное поведение электросопротивления, когда на кривой $\rho(T)$ присутствуют участки с отрицательным и нулевым температурным коэффициентом [9, 10, 21]. При этом концентрация носителей тока $N \sim 10^{22} \,\mathrm{cm}^{-3}$ типична для сред с металлическим типом проводимости. Температурная зависимость намагниченности Mn₃Al демонстрирует наличие особенности, локализация которой коррелирует с указанной аномалией $\rho(T)$, что, как отмечается в [9], может быть связано с фазовым магнитным переходом. В данной работе для изучения электронных характеристик Mn₃Al используется метод, сочетающий оптический эксперимент и расчеты электронной структуры в рамках *ab initio* подхода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллический сплав Mn₃Al был выплавлен в атмосфере очищенного аргона из металлов высокой чистоты (99.99%), взятых в стехиометрических пропорциях. С целью гомогенизации полученные слитки сначала отжигали при температуре ~1000°С в течение 24 ч, а затем при 650°С в течение 4 сут. Рентгеноструктурные исследования порошковых образцов проведены на дифрактометре высокого разрешения PANanalitical Empyrean в Cu Ка-излучении с шагом сканирования 0.013° в интервале углов $20^{\circ}-80^{\circ}$. Расчет параметров решетки и анализ фазового состава осуществлен на базе программы FullProf. Результаты исследования показали, что сплав кристаллизуется в двухфазном состоянии: помимо кубической фазы типа β -Mn (группа $P4_132$, номер 213, параметры решетки a = b = c = 6.416 Å, массовая доля \approx 70%) реализуется также тетрагональная структура (группа P4/mmm, номер 123, параметры решетки a = b = 2.7746 Å, c = 3.534 Å, массовая доля ≈ 30%). Дифрактограмма порошкового сплава Mn₃Al представлена на рис. 1.

Оптические свойства сплава изучены при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22-16$ мкм (энергия фотонов E = 0.078-5.64 эВ), охватывающем ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. В экс-



Рис. 1. Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы порошкового сплава Mn₃Al.

перименте использован метод эллипсометрии, основанный на определении разности фаз и амплитуды световых волн *s*- и *p*-поляризации, отраженных от зеркальной поверхности образца. Точность измерений составляла 2-3%, увеличиваясь по краям исследуемого интервала до 5%. Указанные параметры, зависящие от длины волны падающего излучения, позволяют рассчитать оптические постоянные соединения — показатели преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, а также действительную ε_1 и мнимую ε_2 части комплексной диэлектрической проницаемости, оптическую проводимость σ и отражательную способность *R*.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

В данной работе теоретические расчеты для сплава Mn₃Al для двух кристаллических фаз были выполнены на базе компьютерного пакета программ Quantum Espresso [25] с использованием экспериментальных значений постоянной решетки. В наших расчетах применяли приближение обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [26]. Интегрирование в обратном пространстве проведено по сетке из $12 \times 12 \times 12 k$ -точек. В базис орбитальных состояний были включены 3d-, 4s-, 4pсостояния марганца и 3s-, 3p-состояния алюминия. Волновые функции в расчетах были разложены по плоским волнам. Расчеты проводили с использованием стандартных ультрамягких псевдопотенциалов из библиотеки компьютерного пакета программ Quantum Espresso. Для достижения достаточной сходимости в цикле самосогласования при расчете использовали предел энергии 60 Ry для плоских волн.



Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний антиферромагнитного соединения Mn₃Al в кубической (а) и тетрагональной (б) кристаллических фазах.

В соединении Mn₃Al кубическая фаза β-Mn типа характеризуется атомными позициями с точечной симметрией 8c (0.063; 0.063; 0.063) и 12d (0.125; 0.203; 0.453). В расчетах позиции типа 12d полностью заполнены атомами Mn в согласии с теоретическими результатами близкого по составу и структуре сплава Mn₂FeAl [20]. В позициях 8*c* располагаются 5 атомов Al и 3 Mn. Более выгодным по полной энергии оказался антиферромагнитный тип упорядочения магнитных моментов ионов марганца с величиной от 1.6 до 3.0 µ_в на ион Mn. Полный магнитный момент в этом случае составляет 1.1 µ_в, магнитный момент на ионах алюминия близок к нулю. В тетрагональной кристаллической фазе атомы Al располагаются в позиции типа 1*a* (0; 0; 0), атомы Mn – в позиции типа 1d (0.5; 0.5; 0.5) и также частично в 1a. В расчете рассмотрена ячейка с двумя формульными единицами Mn₃Al, что позволило рассмотреть ферромагнитное и антиферромагнитное упорядочения. Более выгодным по полной энергии оказался $A\Phi M$ тип упорядочения магнитных моментов ионов марганца с величиной от 2.5 до 3.0 μ_B на ион Mn. Полный магнитный момент в этом случае составляет 0.3 μ_B , магнитный момент на ионах Al близок к нулю. Данный результат согласуется с экспериментальными данными, свидетельствующими, что данное соединение может проявлять свойства антиферромагнетика или компенсированного ферримагнетика [21].

На рис. 2 представлены результаты расчета полных N(E) и парциальных плотностей электронных состояний Mn₃Al для кубической и тетрагональной кристаллических фаз. Указанные зависимости приведены для двух систем энергетических зон, характеризуемых взаимно противоположной ориентацией спина (\uparrow и \downarrow). Области высоких значений N(E) выше и ниже уровня Ферми $E_{\rm F}$ связаны преимущественно с сильно гибридизованными 3*d*-состояниями Mn. Эти со-



Рис. 3. Дисперсия оптических постоянных n и k соединения Mn₃Al.

стояния расположены в обеих системах зон в интервале ~ -4 эВ < $E_{\rm F}$ < 4 эВ. Можно заметить, что поляризованные 3*d*-электронные состояния Mn1 и Mn2 ионов в противоположных спиновых проекциях почти компенсируют друг друга. Интенсивности более протяженных парциальных плотностей состояний Mn 4p-, 4s- и Al 3p-, 3s-электронов имеют существенно меньшие значения. Общие картины заселенности энергетических зон со спинами, направленными вдоль (\uparrow) и против (\downarrow) намагниченности, для каждой кристаллической фазы носят довольно близкий по форме характер. Существенно, что структура энергетических зон Mn₃Al в обеих кристаллических фазах соответствует металлическому типу проводимости материала, а уровень Ферми локализован вблизи высоких значений плотности состояний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость оптических постоянных *n* и *k* от длины волны света представлена на рис. 3. С увеличением λ , за исключением коротковолнового участка спектра (до ~1.5 мкм), наблюдается монотонный рост этих параметров. Во всем исследуемом диапазоне выполняется неравенство k > n, что соответствует отрицательным значениям действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$. Такое поведение оптических характеристик, как правило, типично для материалов с металлическим типом проводимости. Зависимость ε_1 от энергии световой волны представлена на рис. 4 совместно с отражательной способностью соединения $R = [(n - 1)^2 + k^2]/[(n + 1)^2 + k^2]$. Рисунок показывает, что с уменьшением энергии



Рис. 4. Энергетические зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и отражательной способности (вставка) соединения Mn₃Al.

квантов происходит сильный рост *R*, которая на конце длинноволнового интервала достигает значения 0.94. Полученные значения оптических постоянных использованы также для расчета дисперсионной зависимости оптической проводимости соединения $\sigma(\omega) = \varepsilon_2 \omega/2\pi$ (ω – частота света, $\varepsilon_2 = 2nk$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости) – параметра, наиболее выразительно характеризующего амплитудные и частотные аномалии спектрального отклика отражающей среды. В отличие от статической проводимости, структурные особенности $\sigma(\omega)$ определяются не только плотностью состояний на $E_{\rm F}$, но и характером распределения N(E) во всей исследуемой области энергий.

Дисперсионная зависимость оптической проводимости соединения представлена на рис. 5 (темные кружки). Профиль данной кривой характеризуется резким спадом в низкоэнергетической области сменяющимся с ростом энергии фотона подъемом и последующим образованием двух максимумов при 1.5 и 2.8 эВ. Такое поведение оптической проводимости, характеризуемое отчетливым выделением участков кривой, соответствующих внутри- и межзонному поглощению света, типично для высокопроводящих сред. В ИК-области при $E < \sim 0.5$ эВ частотная дисперсия соответствует друдевской модели $\sigma \sim \omega^{-2}$. В данном интервале спектра интерпретация оптических свойств, основанная на линейном уравнении движения электрона в переменном электромагнитном поле [27], дает возможность рассчитать такие характеристики носителей тока, как плазменные $\omega_p = 5.7 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ и релаксационные $\gamma = 2.9 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ частоты. Указанные параметры



Рис. 5. Спектры оптической проводимости соединения Mn_3Al . Темные кружки (1) – эксперимент, светлые кружки (2) – межзонный вклад, сплошная линия (3) – расчет по плотности состояний (в произвольных единицах), пунктир (4) – друдевский вклад, штриховая (5) и штрихпунктирная линии (6) – вклады от электронных переходов в двух спиновых подсистемах.

определяют, соответственно, частоту коллективных колебаний и суммарную величину всех типов рассеяния электронов. Полученное значение ω_р позволяет на основе выражения $N = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$ (ти е – масса и заряд электрона) определить концентрацию электронов проводимости данного материала, которая составляет $N = 8.6 \times 10^{22}$ см⁻³. По порядку величины данное значение согласуется с результатом, полученным из эксперимента по исследованию эффекта Холла [9]. Кроме того, параметры γ и $\omega_{\rm p}$, согласно соотношению $\sigma_{\rm D}(\omega) =$ $=\omega_{p}^{2}\gamma/4\pi(\omega^{2}+\gamma^{2})$, дают возможность выделить внутризонный (друдевский) вклад в оптическую проводимость соединения. Структура зависимости $\sigma_{\rm D}(E)$, показанной пунктиром на рис. 5, свидетельствует о том, что при энергиях выше ~1.5 эВ данный механизм фотовозбуждения электронов становится малозначимым. На рисунке также хорошо видно, что в низкоэнергетическом интервале внутри- и межзонные вклады сосуществуют.

С ростом энергии фотона (видимая и УФ-области) в спектре $\sigma(\omega)$ наблюдаются аномалии в виде полос межзонного поглощения света, указывающие на проявление квантового характера взаимодействия электромагнитных волн с электронами. Вклад межзонного поглощения в оптическую проводимость (светлые кружки на рис. 5) можно оценить путем вычитания внутризонной составляющей из экспериментальной зависимости $\sigma_{inter}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$. В диапазоне частот, где доминирует квантовый механизм возбуждения электронов, особенности дисперсионной зависимости σ(ω) определяются реальным строением зонной структуры изучаемого соединения. Поэтому для понимания природы интенсивного квантового поглощения в Mn₃Al представляет интерес сопоставить эмпирическую кривую $\sigma_{\text{inter}}(\omega)$ с теоретической зависимостью данной функции, рассчитанной с учетом плотностей состояний, представленных на рис. 2. Вычисление межзонной оптической проводимости выполнено в соответствие с методом [28] на основе свертки парциальных *N*(*E*) ниже и выше *E*_F. Учитывали правила отбора, при которых указанные плотности состояний должны принадлежать атомам одного типа. соответствовать определенной проекции спина и их квантовые числа должны отличаться на $\Delta l = \pm 1$. Полученные свертки, при учете аддитивности вкладов от каждой спиновой подсистемы, просуммированы в соответствии с количеством атомов данного типа в элементарной ячейке. С учетом того, что в соединении реализовано двухфазное кристаллическое состояние, процедура вычислений была двухступенчатой. Сначала спектр $\sigma_{inter}(\omega)$ рассчитывали для каждой из двух фаз отдельно, а затем произволили их усреднение с соответствующими весовыми множителями. Отметим, что данный расчет, представленный на рис. 5, носит качественный характер, поскольку выполнен в предположении равной вероятности прямых и непрямых межзонных переходов.

При сопоставлении экспериментальных и теоретических зависимостей межзонной оптической проводимости обращает внимание их существенное сходство при E > 1 эВ. В частности, в рассчитанном спектре довольно хорошо воспроизводится интервал наиболее интенсивного поглощения, а также его спад при $E > \sim 3$ эВ. В то же время расчет прогнозирует наличие значительного межзонного поглощения ниже ~ 1 эВ, остающегося большим вплоть до нулевой энергии. Возникновение такого вклада обусловлено высокой плотностью 3*d*-состояний Mn на E_F В экспериментальной зависимости $\sigma_{inter}(\omega)$ такой вклад проявился существенно слабее - в основном, выше энергии ~0.2 эВ. К аномально высоким значениям низкочастотной проводимости приводит использование при расчете приближения постоянных матричных элементов, при котором переходы в пределах одной энергетической зоны могут иметь ненулевую вероятность. Парциальные вклады в межзонную оптическую проводимость от каждой из спин-поляризованных зон, определяемые в процессе расчета, также представлены на рис. 5. Видно, что эти вклады почти сопоставимы между собой по всей области энергий.

Таким образом, расчетами электронной структуры двухфазного соединения Mn₃Al показано формирование широкой (~8 эВ) энергетической зоны, связанной преимущественно с 3*d*-электронами атомов Mn. При этом электронные состояния обладают малой спиновой поляризацией, а уровень Ферми локализован в области высокой плотности состояний, что указывает на металлический характер проводимости сплава. Квантовое поглощение света в ближней ИК, видимой и УФ-областях спектра связано с электронными переходами между состояниями данной зоны, расположенными ниже и выше $E_{\rm F}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты спин-поляризованных расчетов электронной структуры соединения Mn₃Al, находящегося в двухфазном кристаллическом состоянии. На основе полученных данных вычислен спектр оптической проводимости в области межзонного поглощения света. Оптические исследования, проведенные эллипсометрическим методом в широком диапазоне длин волн, свидетельствуют о качественном соответствии эксперимента с рассчитанной картиной зонного спектра. Показано, что структурные особенности энергетической зависимости межзонной оптической проводимости, за исключением низкочастотного диапазона, удовлетворительно воспроизводятся в рамках представленного расчета. Металлический тип электропроводности данного соединения, предсказываемый вычислениями, также подтверждается результатами оптического эксперимента.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Электрон", № АААА-А18-118020190098-5) при поддержке РФФИ (проект № 19-52-45008) и DST в Нью-Дели, Индия (грант № INT/RUS/RFBR/379). М. Васундхара благодарит за поддержку, предоставленную отделом K&IM CSIR-Индийского института химических технологий (IICT/Pubs./2021/162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214420.
- Jum'h I., Sâad essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and magnetic structure and elastic and thermal properties of Mn₂-based full Heusler alloys // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. P. 3915–3926.
- Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and transport properties of Mn₂FeAl // JMMM. 2019. V. 478. № 1. P. 55–58.
- Stewart J.R., Andersen K.H., Cywinski R. Neutron polarization analysis study of the frustrated magnetic ground state of β-Mn_{1-x}Al_x // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 014428.
- Morsli A., Bentouaf A., Mahdad B.A., Ameri I., Ameri M., Aïssa B. Structural, electronic, elastic, magnetic and themodinamic properties of Mn₂LuZ (Z = B, Al, Ga

and In) Heusler compounds: a first-principle study // Int. J. Quantum Chem. 2021. V. 121. № 9. P. e26601.

- Asvini V., Saravanan G., Kalaiezhily R.K., Ganesan V., Ravichandran K. Soft ferromagnetic properties of halfmetallic Mn₂CoAl Heusler alloy nanoparticles for spintronic applications // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2759–2766.
- Luo H., Zhu Z., Ma L., Xu S., Zhu X., Jiang C., Xu H., Wu G. Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy Mn₂YAl // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 055010.
- Luo H.Z., Zhang H.W., Zhu Z.Y., Ma L., Xu S.F., Wu G.H., Zhu X.X. Jiang C.B., Xu H.B. Half-metallic properties for the Mn₂FeZ (Z=Al, Ga, Si, Ge, Sb) Heusler alloys: a first-principles study // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 8. P. 083908.
- Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семянникова А.А., Марченкова Е.Б., Эйстерер М. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn₂YA1 // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 6. С. 1083–1090.
- 10. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., Perevozchikova Yu.A. Peculiarities of electronic transport and magnetic state in half-metallic ferromagnetic and spin gapless semiconducting Heusler alloys // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 13. P. 1325–1332.
- Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Марченков В.В. Электронная структура и оптические свойства сплава Mn_{1.8}Co_{1.2}Al и состояние спинового бесщелевого полупроводника // ФММ. 2018. Т. 119. № 11. Р. 1127–1131.
- Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Махнев А.А., Даш С., Патра А., Васундхара М. Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера Mn₂CrAl // ФММ. 2020. V. 121. № 6. Р. 589–593.
- Orgassa D., Fujiwara H., Schulthess T.C., Butler W.H. First-principles calculation of the effect of atomic disorder on the electronic structure of the half-metallic ferromagnet NiMnSb // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 19. P. 13237–13240.
- Alling B., Shallcross S., Abrikosov I.A. Role of stoichiometric and nonstoichiometric defects on the magnetic properties of the half-metallic ferromagnet NiMnSb // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 6. P. 064418.
- Skomski R. Finite-temperature depolarization in half metals // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 31. P. 315202.
- 16. *Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., de Groot R.A.* Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. № 2. P. 315–378.
- Ilyushin A.S., Wallace W.E. Structural and magnetic properties of the Fe_{3 - x}Mn_xAl system // J. Sol. State Chem. 1976. V. 17. № 4. P. 385–387.
- Hafner J., Hobbs D. Understanding the complex metallic element Mn. II. Geometric frustration in β-Mn, phase stability, and phase transitions // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 1. P. 014408.
- 19. Paddison J.A.M., Stewart J.R., Manuel P., Courtois P., McIntyre G.J., Rainford B.D., Goodwin A.L. Emergent

frustration in Co-doped β -Mn // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. No 26. P. 267207.

- Dash S., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohamed Rasi U.P., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K. Structural stability and magnetic properties of Mn₂FeAl alloy with a β-Mn structure // JMMM. 2020. V. 513. P. 167205.
- Jamer M.E., Wang Y.J., Stephen G.M., McDonald I.J., Grutter A.J., Sterbinsky G.E., Arena D.A., Borchers J.A., Kirby B.J., Lewis L.H., Barbiellini B., Bansil A., Heiman D. Compensated ferrimagnetism in the zero-moment Heusler alloy Mn₃Al // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 7. № 6. P. 064036.
- Li T., Khenata R., Cheng Z., Chen H., Yuan H., Yang T., Kuang M., Bin Omran S., Wang X. Martensitic transformation, electronic structure and magnetism in D0₃-ordered Mn₃Z (Z = B, Al, Ga, Ge, Sb) alloys // Acta Cryst. 2018. V. B74. P. 673–680.
- 23. *Han J., Wu X., Feng Y., Gao G.* Half-metallic fully compensated ferrimagnetism and multifunctional spin transport properties of Mn₃Al // J. Phys.: Condens. Matter. 2019. V. 31. № 30. P. 305501.

- Li Q.F, Yang C.H., Su J.L. Effect of doping V on the half-metallic and magnetic properties of Mn₃Al intermetallic compound // Physica B. Condens. Matter. 2011. V. 406. № 19. P. 3726–3730.
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
- 27. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М: ГИФМЛ, 196. 464 с.
- Mazin I.I., Singh D.J., Ambrosch-Draxl C. Transport, optical, and electronic properties of the half-metal CrO₂ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 1. P. 411–418.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:669.793

ВЛИЯНИЕ СКАНДИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Cu-Mn-Mg-Hf-Nb

© 2021 г. В. В. Яшин^{*a*, *}, Е. В. Арышенский^{*b*}, А. М. Дриц^{*a*}, Ф. В. Гречников^{*b*, *c*}, А. А. Рагазин^{*a*}, В. Е. Баженов^{*a*}

^аАО "Арконик СМЗ", Самара, 443051 Россия

^bСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, 443086 Россия ^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Самарский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Самара, 443001 Россия

^dНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС". Москва. 119049 Россия

*e-mail: Vasiliy. Yashin@arconic.com Поступила в редакцию 24.09.2020 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

Проведено исследование влияния добавок скандия, на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al-Cu-Mn-Mg-Nb-Hf. Проведен теоретический расчет фазового состава сплава при помощи программного продукта Thermo-Calc. Отлиты опытные слитки сплава со скандием и без, которые затем прошли гомогенизацию, отжиг на распад пересыщенного твердого раствора, прокатку на лабораторном стане и отжиг на рекристаллизацию. На каждом этапе образцы изучали методами оптической и электронной микроскопии (при помощи просвечивающего микроскопа). Показано, что фазовый состав сплава без скандия включает наличие вторичных частиц Al₁₂Mn, Al₂CuMg₄ и Al₂₀Cu₂Mn₃ размерами от 10 до 200 нм, сплав со скандием отличается наличием частиц $Al_3(Sc_xHf_{1-x})$. Массовая доля этой фазы после гомогенизации составляет 0.5%, далее при температуре отжига 300°C она увеличивается до 1.9%. Благодаря наличию этих частиц, процесс деформации при температуре 380-400°С идет без признаков рекристаллизации, а разупрочнение происходит только за счет процессов возврата. Отжиг при повышенных температурах (540°C) запускает процесс статической рекристаллизации, в ходе которой происходит формирование микроструктуры с условным средним диаметром зерна 8 мкм. На сплаве без скандия количество блокирующих частиц недостаточно для того, чтобы сдерживать миграцию границ при отжиге, и размер зерна при тех же параметрах обработки остается более 26 мкм.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, легирование переходными металлами, механические свойства, электронная просвечивающая микроскопия, термодеформационная обработка, эволюция зеренной микроструктуры

DOI: 10.31857/S0015323021100120

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время востребованы новые сплавы, имеющие существенно более высокие прочностные характеристики в сочетании с высокой технологичностью [1–9]. Один из способов улучшения прочностных свойств алюминиевых сплавов – это легирование их переходными металлами. При распаде пересыщенных твердых растворов переходных металлов в алюминии образуются частицы структурного типа $L1_2$, которые обладают очень полезным свойством – сдерживать миграцию зеренных границ [10–14]. В настоящей работе проведено исследование влияния добавки скандия на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al–Cu–Mn–Mg–Nb–Hf с низким содержанием легирующих элементов. Такая композиция позволит вести высокотемпературную гомогенизацию ($\approx 600^{\circ}$ C), с сохранением высокой степени пресыщенности твердого раствора по переходным металлам. После отжига такого сплава ($\approx 300^{\circ}$ C) будет получаться гетерофазная структура с интерметаллидами размерами около 1–10 мкм, содержащими Cu, Mn и Mg и с дисперсоидами структуры $L1_2$ размерами менее 250 нм. В процессе деформации вокруг крупных интерметаллидов происходит накопление дополнительных напряжений, которые релаксируют с разворотом областей решетки, что приводит к появлению дополнительных мест образования зародышей при рекристаллизации [15–17]. Новые зерна не увеличиваются в раз-

Маркировка плавки	Массовая доля элемента, %								
таркировка плавки	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Nb	Hf	Sc	Al
А	0.01	0.01	1.62	1.08	1.06	0.3	0.5	—	Остальное
A + Sc	0.01	0.01	1.75	1.15	1.04	0.3	0.5	0.31	Остальное

Таблица 1. Результаты химического анализа состава опытных плавок

мерах за счет блокировки роста границ зерен дисперсоидами структуры $L1_2$. Благодаря сочетанию этих двух факторов, в полуфабрикате получается мелкозернистая структура, которая, в свою очередь, является необходимым условием для получения сверхпластичного состояния. Полученная мелкозернистая структура служит для заготовок под интенсивную пластическую деформацию, в ходе которой получают ультрамелкозернистую структуру [18–20].

Предельная растворимость ниобия (Nb), гафния (Hf) и скандия (Sc) в твердом алюминии при температуре 662-665°С составляет 0.22% (здесь и далее по тексту статьи все концентрации указаны в массовом соотношении), 1.2 и 0.55% соответственно. При снижении температуры предельная растворимость снижается: ниобия до 0.1% (при 327°С) [22, 24–27], гафния до 0.43% (при 427°С) [21, 28, 29], скандия до 0.01% (при 300°С) [23, 30]. Совместное же легирование этими элементами снижает предельную растворимость в разы, в результате чего можно добиться двойного эффекта, первый — модифицирование литой структуры сразу после литья, и второй – получение мелкозернистой структуры за счет контролируемой рекристаллизации.

Поэтому цель данной работы — изучение влияния скандия на зеренную структуру и формирование упрочняющих наночастиц в сплаве Al—1.75% Cu—1.15% Mn—1.04% Mg—0.3% Nb—0.5% Hf при литье, высокотемпературной гомогенизации, низкотемпературном отжиге, горячей деформации и отжиге на рекристаллизацию.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Опытные плавки проводили в индукционной печи средней частоты, с графитовым тиглем, масса плавки 10 кг. Масса отливаемого слитка составляла 3 кг.

В качестве шихты для приготовления сплавов использовали следующие материалы: первичный алюминий высокой чистоты марки A95, чушковый магний первичный марки Mr90, дробленная медь марки M1, лигатура в виде слитка Al-Sc₂, лигатура марки Al-Mn₁₀, лигатура собственного производства Al-Nb₂, Al-Hf₂.

При производстве лигатуры марок Al–Hf₂, Al–Nb₂ использовали следующие материалы: первичный алюминий марки A85, гафний марки ГФИ1, ниобий марки H6Ш0.

После расплавления алюминия и достижения температуры 730°С производили снятие шлака с поверхности расплава. Далее расплав нагревали до температуры 780-800°С и производили присадку лигатур Al-Sc₂, Al-Nb₂, Al-Hf₂ порциями по 300 г с послелующим перемещиванием и выдержкой расплава в течение 5 мин и нагревом расплава до температуры присадки следующей порции. После присадки всей рассчитанной лигатуры расплав охлаждали до температуры 740°С и производили присадку легирующих компонентов (Cu, Mg, Mn) по расчету. Далее производили перемешивание расплава в течение 3-х мин с последующим нагревом расплава до температуры 740°С и отбор пробы на экспресс-анализ химического состава плавки. Температура литья 720-740°С.

Химический состава определяли методом спектрального анализа. Результаты анализа опытных плавок представлены в табл. 1.

Перед сливом расплава в кокиль его рафинировали карналлитовым флюсом из расчета 5 г на 1 кг загруженной шихты. Далее с поверхности расплава снимали шлак и сливали металл в кокиль из конструкционной стали. Разливку металла производили равномерной струей в течение 40 с. После затвердевания слиток извлекали из кокиля, охлаждали в воде и отправляли на гомогенизацию. Гомогенизацию проводили при 590°C в течение 4 ч в муфельной печи THERM CONCEPT KM 70/06/А. После гомогенизации проводили гетерогенизационный отжиг при 300°C в течение 4 ч для выделения частиц структуры $L1_2$.

Прокатку вели при температуре $380-400^{\circ}$ С, в несколько проходов с суммарной степенью относительной деформации 60%. После прокатки полосу подвергали высокотемпературному отжигу для прохождения рекристаллизации и проводили очередной цикл проката ($\varepsilon = 60\%$). Параметры прокатки представлены в табл. 2. Данная процедура была повторена 3 раза.

Деформационную обработку проводили на лабораторном стане К220-75/300 (диаметр рабочих валков 220 мм). На каждом этапе от заготовки отбирали образцы на всестороннее исследование, включая:

 измерение электропроводности портативным прибором ВЭ-17НЦ, п/я Р-6409, г. Екатеринбург (погрешность измерения не более 2%);

– измерение твердости микротвердомером HV-1000, "Time Group Inc.", Китай;

 – размер зерна определяли на оптическом микроскопе Axiovert-40 MAT, Carl Zeiss, Германия, в поляризованном свете (образцы перед изучением были подготовлены электрополированием в фтороборном электролите) с подсчетом среднего размера зерна методом секущих по ГОСТ 21073;

 – определение интерметаллидов и дисперсоидов методом просвечивающей микроскопии (Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP с термополевым катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ);

 изучение химического состава структурных составляющих методом энергодисперсионной спектроскопии при помощи детектора X-Max 80T в диапазоне энергий 0–10 кэВ (энергетическое разрешение детектора составляет 122 эВ);

 исследование механических свойств при растяжении на универсальной испытательной машине (Zwick/Roell Z050).

Расчет фазового состава проводили с использованием программы Thermo-Calc 2016a [31]. Использовали термодинамическую базу TCAL4 (TCS Al-based alloy database, Version 4.0) [32]. Ввиду отсутствия в базе возможности ведения расчета по Nb, количество фаз с ниобием пересчитывали, исходя из диаграммы Al–Nb [21, 24].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сырое состояние. Изучение микроструктуры слитков в сыром состоянии показывает, что зеренное строение сплава со скандием значитель-

Таблица 2. Параметры прокатки

№ прохода	<i>h</i> ₀ , мм	$h_{\rm k}$, мм	ε	ε
1	40	16	0.92	2.75
2	16	6.4	0.92	4.35
3	6.4	2.56	0.92	6.88
4	2.56	1.02	0.92	10.88

Таблица 3. Механические свойства образцов исследуемых сплавов

Характеристики	Сл	иток	После проката № 4		
Ларактеристики	Α	A + Sc	A + Sc		
σ _{0.2} , МПа	129	161	352		
σ _в , МПа	169	276	362		
δ, %	10	12.8	1.45		

но отличается от сплава без скандия. Структура сплава А имеет дендритное строение с условным диаметром зерна 290 мкм (см. рис. 1а). Микроструктура сплава А + Sc в исходном литом состоянии показана на рис. 16. Сплав А + Sc имеет зеренное строение со средним размером зерна 70 мкм. На периферии отливки, где скорость охлаждения значительно выше, размер зерна 45 мкм.

Средние значения механических характеристик сплава в литом состоянии и после прокатки представлены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что добавление скандия приводит к увеличению предела текучести на \approx 30 МПа, а предела прочности на 107 МПа.

Для исследования эволюции частиц образцы были изучены посредством электронного просвечивающего микроскопа. По границам зерен в обоих сплавах располагаются частицы, содержащие в основном медь (см. рис. 2б) и в меньшем



Рис. 1. Микроструктура сплава после литья (а) A; (б) A + Sc, Nb, Hf.



Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ сплава A + Sc: (а) изображение в светлом поле, (б) распределение меди, (в) гафния, (г) скандия, (д) ниобия.



Рис. 3. График изменения долей фаз в зависимости от температуры в сплаве Al + Sc.

количестве марганец, железо и магний. Ниобий и гафний располагаются в объеме материала более однородно (см. рис. 2г, 2д), области, обогащенные данными элементами, не выявляются. По результатам исследования частиц в темном поле можно предположить, что на границе зерна располагаются сравнительно крупные (40 нм) частицы Al_2CuMg и фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$. В структуре образца сплава A + Sc в литом состоянии выявляются частицы со скандием, расположенные в объеме зерна, размеры которых изменяются в пределах 3-5 нм.

Гомогенизация

Первый этап обработки — это гомогенизация, термообработка слитков при максимально возможной температуре. Исходя из результатов расчета в программном продукте Thermo-Calc, построен график изменения доли фаз сплава A + Sc(см. рис. 3), в зависимости от температуры (фазы с марганцем объединены на одной кривой, так же, как и фазы Al_3Sc , Al_3Nb и Al_3Hf), который показывает, что при температуре 590°C в равновесном состоянии будут находиться фазы Al_6Mn и $Al_{28}Cu_4Mn_7$ в количестве около 2%, $Al_3(Sc_xHf_{1-x})$ и $Al_3(Nb_yHf_{1-y})$ в количестве до 0.5%.

Важно длительностью выдержки при гомогенизации не допустить коагуляции и потери их когерентности с матрицей. После гомогенизации выравнивание концентраций скандия в структуре металла не наблюдается. Выделение скандия происходит преимущественно на элементах дислокационной субструктуры с образованием фазы Al3Sc размерами (10–17 нм, см. рис. 4), с кристаллической решеткой L1₂, когерентной с матрицей.

Отжиг на распад пересыщенного твердого раствора

После гомогенизации низкотемпературный отжиг при температуре $T \approx 300^{\circ}$ С (см. рис. 1) приводит к выходу из твердого раствора магния, марганца и меди с образованием фаз Al₁₂Mn и Al₂CuMg₄ и идет интенсивное образование частиц со скандием, ниобием и гафнием в количестве, близком к максимальному ($\approx 0.83\%$). На протяжении термодеформационной обработки фазовая структура

ВЛИЯНИЕ СКАНДИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ



Рис. 4. Структура образца сплава A + Sc после гомогенизации – темные поля, полученные в рефлексах: (a) [002] $AI + [200]AI_3Sc + [200]AI_3Hf$; (b) [004] $AI_3Hf + [116]$ Nb(CuAl).



Рис. 5. Изменение твердости и электропроводности в процессе обработки сплава Al + Sc.

металла постоянно меняется, об этом свидетельствуют изменения таких свойств, как электропроводность и твердость (см. рис. 5). Очень показателен рост электропроводности от 13 до 17 МСм/м и твердости от 64.5 до 86 HV после отжига при 300°С, который свидетельствует о процессе распада пересыщенного твердого раствора с образованием упрочняющих дисперсоидов.

Исследования на микроскопе показывают, что после 4-х часов выдержки при температуре 300°С

объем зерна сплава A и сплава A + Sc заполнен пластинчатой фазой $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (см. рис. 6б). Размеры пластин этой фазы достигают 200 нм, толщина не превышает 50 нм. В сплаве A + Sc часть пластин фазы $Al_20Cu_2Mn_3$ образуется в областях с повышенной плотностью дислокаций рядом со сферическими частицами, богатыми Sc. На границах зерен также присутствуют вытянутые частицы неправильной формы с размерами до 2.5 мкм. Согласно ЭДС-анализу, химический со-



Рис. 6. Структура образца сплава A + Sc в темном поле после гетерогенизационного отжига, полученные в рефлексах: (a) $[111]Al + [111]Al_3Sc + [041]Al_3Hf$; (b) $[113]Al + [113]Al_3Sc + [440] Al_{20}Cu_2Mn_3 + [260]AlHf$. Частицы, указанные белыми стрелками, являются Al₃Sc или Al₃Hf; указанные красными стрелками – Al₂₀Cu₂Mn₃.



Рис. 7. Микроструктура в поляризованном свете: (а) после проката (первый проход); (б) первый проход + отжиг при $540^{\circ}\text{C} - 2$ ч; (в) после третьего прохода; г) третий проход + отжиг при $540^{\circ}\text{C} - 2$ ч.

став близок к составу фазы Al_2CuMg_4 . В сплаве A + Sc количество частиц Al_3Sc значительно увеличивается как по границам зерен, так и внутри зерна, размеры их составляют 20 нм (рис. 6).

Прокатка и высокотемпературный отжиг

После первого цикла прокатки и последующего высокотемпературного отжига размер зерна соответствует величине 53-56 мкм (см. рис. 7, 8). После второго цикла обработки размер зерна уменьшается еще в два раза до 27-28 мкм. Дальнейшие циклы обработки не приводят к уменьшению размеров зерен на базовом сплаве (минимальный размер 26 мкм), но на сплаве с Sc продолжается измельчение микроструктуры, средний условный диаметр зерна после четвертого цикла соответствует величине 8 мкм. Частицы со скандием блокируют рост границ новых рекристаллизованных зерен, благодаря чему стало возможным получение столь мелкозернистой структуры. Нагрев до температуры 540°С переводит часть компонентов снова в твердый раствор, это видно по обратному изменению контролируемых свойств (электропроводность снова снижается до 13 МСм/м, а твердость до 71 HV). После третьего и четвертого высокотемпературного отжига электропроводность уже не возвращается на минимальный уровень (13 МСм/м) и соответствует 15 и 17 МСм/м соответственно, твердость постепенно снижается до начального уровня 64.5 HV. Предел текучести листов из сплава A + Sc после 4-х циклов обработки увеличился более чем в два раза (см. таблицу 3).

После первой прокатки ($\varepsilon = 60\%$) при температуре 380—400°С образцы сплава А + Sc отличаются от образцов без скандия тем, что имеют развитую субзеренную структуру с относительно низкой дислокационной плотностью. Субзерна имеют как вытянутую форму, так и равноосную. Размеры субзерен варьируются в пределах 0.1—1.5 мкм. В объеме зерна равномерно распределены: агломераты фазы Al₃Sc размером не более 50 нм и отдельные сферические частицы Al₃Sc размером не более 10 нм. С меньшей степенью однородности в объеме зерна



Рис. 8. Изменение размера зерна в ходе обработки.

присутствуют: пластины фазы Al_2CuMg_4 с размерами, не превышающими 100 нм, и пластины фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ с размерами не более 300 нм (см. рис. 9). Замечена повышенная плотность выделений как фазы Al_2CuMg_4 , так и фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ вблизи границ зерен. Также присутствуют строчечные выделения частиц с повышенным содержанием скандия и незначительным количеством Hf (до 0.1 ат. %). Частицы располагаются как на границах, так и в объеме субзерен. Частицы имеют вытянутую неправильную форму, толщину 30 нм, длину не более 300 нм.

После второго и третьего этапов деформации на образцах со скандием происходит увеличение степени наклепа, отдельные дислокации не различаются (см. рис. 10). Размеры видимых субзерен составляют 0.1–1 мкм. В сплаве A + Sc в объеме зерен присутствуют сферические частицы Al₃Sc размерами 100–250 нм. В составе частиц Al₃Sc также имеется Hf (до 2–3 ат. %).



Рис. 9. ЭДС-профили через частицы Al_2CuMg_4 (S) и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (T). Образец после первой прокатки $\varepsilon = 60\%$.

При помощи сканирующего электронного микроскопа произведена оценка удельного объема (f) дисперсоидов (частиц размером менее 1 мкм) и их средний диаметр (d). Изменение величины f/d для исследуемых сплавов представлены на графике рис. 11.

Отношение f/d показывает, насколько эффективно работает эффект торможения миграции границ [12]. Из рис. 11 видно, что максимальный эффект будет после отжига при 300°С, и на сплаве



Рис. 10. Структура деформированного образца сплава A + Sc.



Рис. 11. Изменение показателя f/d в зависимости от термообработки.

со скандием он почти в два раза выше, чем на сплаве без скандия.

выводы

В работе проведено исследование влияния малой добавки скандия на эволюцию микроструктуры в экспериментальном сплаве системы Al– Cu–Mn–Mg–Nb–Hf при его термомеханической обработке.

По мере обработки исследуемых сплавов, выявлены отличия в процессе эволюции зеренной микроструктуры, а именно показано, что с увеличением скорости деформации на сплаве со скандием удается зафиксировать структуру с размером зерна до 8 мкм, в сплаве без скандия снизить средний условный диаметр зерна на величину менее 26 мкм не получилось. Такой эффект объясняется повышенным количеством частиц структуры L1₂ в сплаве со скандием, которые эффективно тормозят миграцию границ в процессе рекристаллизационного отжига и не дают расти вновь образованным зернам. Исследование методом электронной сканирующей микроскопии показали, что такие частицы практически отсутствуют в сыром состоянии, часть выпадает уже при гомогенизации, наибольшее количество выделяется при отжиге 300°С, при последующем отжиге 540°С дисперсоиды увеличиваются в размерах и их эффективность снижается.

В сплаве без скандия выделенных частиц фаз $Al_{12}Mn$, Al_2CuMg_4 и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ недостаточно, чтобы блокировать рост границ зерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Арышенский Е.В., Гук С.В., Галиев Э.Э., Дриц А.М., Кавалла Р. Оценка возможности применения сплава 1565ч в автомобильной промышленности // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 9. С. 40-46.
- 2. Захаров В.В. Фисенко И.А. К вопросу о легировании алюминиевых сплавов скандием // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. № 5. С. 15–22.
- Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. № 2. С. 3–8.
- 4. Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Власов А.А. Состояние и перспективы развития производства алюминия // Металлург. 2010. № 7. С. 4–7.
- 5. Акопян Т.К., Летягин Н.В., Белов Н.А., Коимин А.Н., Гизатулин Д.Ш. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе ((Al) + Al₄ (Ca, La)) эвтектики // Физика металлов и металловедение. 2020. V. 121. № 9. P. 1003–1008.
- Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Timofeev V.N., Structure and Properties of Al–0.6% Zr–0.4% Fe– 0.4% Si (wt %) Wire Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting // Journal of the minerals metals and materials society (JOM). 2020. V. 72. № 4. P. 1561– 1570.
- 7. Saitov A.V., Bazhin V.Y., Povarov V.G. On the application of lithium additives in the electrolytic production of primary aluminum // Russian Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017. № 12. P. 1018–1024.
- 8. *Косов Я.И., Бажин В.Ю.* Особенности фазообразования при алюминотермическом получении лигатуры алюминий-эрбий // Металлург. 2018. № 5. С. 39–44.

- Bazhin V.Y., Savchenkov S.A., Kosov Y.I. Specificity of the titanium-powder alloying tablets usage in aluminium alloys // non-ferrous metals. 2016. № 2. P. 52–56.
- Колачев, Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов // Учеб. для вузов 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 2001. 416 с.
- Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva L.A. Optimization of phase composition of Al–Cu–Mn–Zr–Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching // J. alloys and compounds. 2014. T. 583. P. 206–213.
- 12. Яковлев А.А. Исследование и разработка технологии получения слитков алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Mn–Zr–Sc с целью изготовления из них деформированных полуфабрикатов без использования операций гомогенизации и закалки // Дис. Нац. исслед. технол. ун-т, 2015. С. 211.
- Chen B.A., Pan L., Wang R.H., Liu G., Cheng P.M., Xiao L., Sun J. Effect of solution treatment on precipitation behaviors and age hardening response of Al–Cu alloys with Sc addition // Materials Science and Engineering: A. 2011. T. 530. C. 607–617.
- 14. Захаров В.В., Филатов Ю.А., Фисенко И.А. Легирование алюминиевых сплавов скандием // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 8. С. 31-36.
- 15. Кищик М.С., Михайловская А.В., Котов А.Д., Дриц А.М., Портной В.К. Влияние режимов гетерогенизационного отжига перед холодной прокаткой на структуру и свойства листов из сплава 1565ч // Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. № 4. С. 25–31.
- 16. *Humphreys F, Rollett A., Rohrer G.S., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena // B.: Elsevier Science. 2012. P. 658.
- Тептерев М.С. Арышенский Е.В., Гук С.В., Баженов В.Е., Дриц А.М., Кавалла Р. Исследование влияния режимов отжига на эволюцию зеренной структуры и интерметаллидных фаз в холоднокатаной ленте из алюминиево-магниевого сплава // Физика металлов и металловедение. 2020. № 121(9). С. 995–1002.
- Бродова И.Г. Ширинкина И.Г., Распосиенко Д.Ю., Акопян Т.К. Эволюция структуры закаленого Al– Zn–Mg–Fe–Ni-сплава в процессе интенсивной пластической деформации и отжига // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 4. С. 987– 994.
- 19. Ширинкина И.Г., Бродова И.Г. Структурно-фазовые превращения при отжиге Al-Zn-Mg-Fe-Niсплава после кручения при высоком давлении //

Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 4. С. 388–395.

- Кайгородова Л.И., Распосиенко Д.Ю., Пушин В.Г., Пилюгин В.П., Смирнов С.В. Влияние отжига на структуру и свойства стареющего сплава Al–Li– Cu–Mg–Zr–Sc–Zn, подвергнутого мегапластической деформации // Физика металлов и материаловедение. 2019. Т. 120. № 1. С. 169–175.
- 21. Арышенский Е.В., Арышенский В.Ю., Яшин В.В., Дриц А.М., Гречников Ф.В. Высокопрочный термостойкий мелкозернистый сплав на основе системы Al-Cu-Mn-Mg-Sc-Nb-Hf и изделие из него. Заявка № 2020130600 от 17.09.2020.
- 22. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов М.: Металлургия. 1979. С. 640.
- 23. *Røyset, J., Ryun N.* Scandium in aluminium alloys // International Materials Reviews. 2013. № 50(1). P. 19–44.
- 24. *Elliott R.P., Shunk F.A.* The Al–Nb system (Alumi-num–Niobium) // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1981. № 2. P. 75–81.
- 25. Латушкин И.А., Яшин В.В., Рагазин А.А., Арышенский В.Ю., Арышенский Е.В. Влияния микролегирования алюминиевых сплавов редкоземельными элементами на структуру литейной заготовки // Наследственность в литейно-металлургических процессах. 2018. С. 374–386.
- 26. Яшин В.В., Кабанов А.С., Арышенский Е.В., Латушкин И.А. Влияние микролегирования алюминиевого сплава АМг5 переходными металлами (Sc, Zr, Nb) на структуру литой заготовки // Цветные металлы. 2019. № 2. С. 56–61.
- 27. Казакова Е.Ф., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. Взаимодействие алюминия с ниобием и скандием в равновесных и неравновесных состояниях // Вестник Московского университета. 2015. Т. 56. № 1. С. 41–47.
- Hallem H. Lefebvre W., Forbord B., Danoix F., Mathinsen K. The formation of Al₃(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})-dispersoids in aluminium alloys // Materials Science and Engineering: A. 2006. T. 421. № 1–2. C. 154–160.
- 29. *Rokhlin, L.L., Bochvar N.R., Dobatkina T.V., Leont'ev V.G.* Al-rich portion of the Al–Hf phase diagram // Russian Metallurgy (Metally). 2009. № 3. P. 258–262.
- Fuller, Christian B. David N. Seidman, David C. Dumand Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // Materials Science and Engineering. 2003. V. 51. P. 4803–4814.
- Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science // CALPHAD. 2002. № 26. P. 273–312.
- Thermo-Calc Software TCAL4 Al-based alloy database, Version 4.0 (accessed 1 August 2020).

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:543.429.3

УСЛОВИЯ НАРУШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ОДНОРОДНОСТИ Fe—Ni-ИНВАРОВ

© 2021 г. В. В. Сагарадзе^{а,} *, Н. В. Катаева^а, В. А. Завалишин^а, В. А. Шабашов^а, К. А. Козлов^а, М. Ф. Клюкина^а

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

*e-mail: vsagaradzer@imp.uran.ru Поступила в редакцию 14.04.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 10.06.2021 г.

Выявлены условия образования микроконцентрационных неоднородностей, которые могут снизить инварные характеристики Fe—Ni-сплавов. Расслоение по никелю в относительно короткий период отжига можно обеспечить в результате деформационно-индуцированной сегрегации никеля, перераспределения никеля между мартенситом и аустенитом, а также между ферритом и аустенитом.

Ключевые слова: аустенитный сплав, инвар, мартенситное превращение, феррит, деформация, сегрегация никеля, электронная микроскопия, магнитометрия

DOI: 10.31857/S0015323021100107

введение

Сохранение структурной и концентрационной стабильности Fe-Ni-аустенитных инварных сплавов является важным условием получения необходимых низких значений коэффициента термического расширения (КТР) в заданном интервале температур (ниже точки Кюри аустенита). Знание влияния термического и термодеформационного воздействий на внутризеренные концентрационные изменения аустенита позволяет найти оптимальные условия обработки Fe-Ni-инваров. Расслоение Fe-Ni-aустенита на малоникелевую и высоконикелевую составляющие в сплавах типа Fe-32Ni позволяет [1, 2] существенно повышать значения КТР. Чтобы осуществить перераспределение никеля между α- и γ-фазами в инварах в соответствии с равновесной диаграммой Fe-Ni требуются чрезвычайно длительные выдержки при 300-400°С [3, 4]. Расслоение по никелю за относительно короткий промежуток времени в двухфазной (α + γ)-области диаграммы Fe-Ni при 300-500°С можно осуществить только в процессе отжига двухфазной аустенитно-мартенситной смеси [1, 2]. Продолжительные отжиги Fe-Niинваров, находящихся в однофазном у-состоянии с ГЦК-решеткой, не приводят к заметному расслоению аустенита на малоникелевую и высоконикелевую составляющие [5]. И только введение большого количества точечных дефектов в процессе облучения однофазных Fe-Ni-инваров высокоэнергетическими частицами (электронами) [6, 7] позволяет наблюдать диффузионные

процессы перераспределения никеля при пониженных температурах. Таким образом, эффективное перераспределение никеля можно осуществлять преимущественно в метастабильных инварах типа Fe-32Ni, образующих вторую фазу α -мартенсит при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении. В более легированных Fe-Ni-инварах мартенсит не образуется, и в этих сплавах трудно ожидать расслоение по никелю. Однако в последних работах [8-10] был обнаружен диффузионный распад с образованием α-феррита в сплавах типа Fe-36Ni после предварительной интенсивной деформации. Ожидаемое перераспределение никеля при образовании феррита в сплавах типа Fe-36Ni (в соответствии с диаграммой равновесия Fe-Ni) свидетельствует о возможности получения концентрационной неоднородности даже в относительно стабильных инварах. В настоящей работе рассмотрены основные условия реализации концентрационного расслоения по никелю в стабильных и метастабильных Fe-Ni-инварах. Это нужно учитывать при обработке подобных сплавов, чтобы не допустить ухудшения инварных свойств.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали содержащие 0.02 мас. % С инварные аустенитные сплавы Fe-32Ni, Fe-32.5Ni, Fe-36Ni. Для сравнения анализировали также высоколегированные аустенитные сплавы Fe-36Ni-3Cr Fe-13Cr-30Ni, наиболее устойчивые

по отношению к образованию мартенсита и феррита. Сплавы выплавляли в индукционной печи, гомогенизировали при 1200°С в течение 2 ч, проковывали в прутки сечением 10 × 10 мм и закаливали в воде от 1050°С. Хром вводили в сталь с целью повышения устойчивости против образования мартенсита деформации. Деформацию образцов осуществляли сдвигом под высоким давлением 8 ГПа в наковальнях Бриджмена и прокаткой. Истинную деформацию е при сдвиге под давлением (на расстоянии r от центра образца) определяли по упрошенной формуле [11]:

$$e = \ln(h_0/h) + \ln(2\pi Nr/h),$$

где *N* – число оборотов вращающейся наковальни Бриджмена, h_0 и h – исходная и конечная толщины образца. В работе обычно использовался образец диаметром 5 мм и толщиной ~0.3 мм, в котором при приложении давления 8 ГПа толщина уменьшалась до ~0.1 мм. Деформацию при прокатке определяли по формуле $e = \ln(S_0/S)$, где S_0 и S начальное и конечное поперечное сечение образца соответственно.

Изменение концентрации никеля в аустенитной матрице сплава при интенсивной деформации и термических обработках фиксировали магнитометрическим методом (с помощью магнитных весов Фарадея) по изменению удельной намагниченности насыщения и температуры Кюри, которые сильно зависят от содержания никеля в Fe-Ni аустените. Образцы для измерений вырезали из электронно-микроскопических фольг. Удельную намагниченность при температурах выше комнатной определяли в вакууме ~10⁻² Па. Измерение температурной зависимости удельной намагниченности проводили одновременно (сдвиг 50 с) в двух полях 3 и 2 кЭ. Совпадение значений намагниченностей (соотношение 1 : 1) показывает, что образец находится в насыщенном ферромагнитном состоянии. При переходе в парамагнитное состояние соотношение намагниченностей становится равным соотношению напряженности полей, то есть 3:2. Объемную долю ферромагнитных фаз с ОЦК-решеткой (мартенсита и феррита) оценивали с помощью магнитометрии. Анализ атомного перераспределения осуществляли мёссбауэровским методом. Источником резонансного у-излучения с энергией 14.4 кэВ служил 57Co(Cr). Исследование микроструктуры проводили на электронном микроскопе JEM 200CX в темном и светлом полях и режиме микродифракции.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



Рис. 1. Концентрационно-неоднородный глобулярный аустенит сплава Fe-32Ni (левая часть рисунка), поглощающий смесь обогащенных никелем у-пластин и обелненного никелем остаточного α-мартенсита. Обработка: закалка от 1050°C + охлаждение в жидком азоте (превращение $\gamma \to \alpha$) + медленный нагрев со скоростью 0.3 град/мин до 490°С (частичное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ с расслоением по Ni и образованием глобулярного аустенита). Стрелка указывает направление роста глобулярного аустенита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Перераспределение никеля *при* α → γ-*превращении*

Расслоение по никелю между мартенситом и аустенитом при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении в метастабильных Fe-Ni-инварах исследовалось в работах [1, 2, 12]. Так например, в сплаве Fe-32Ni с мартенситной точкой около -70°С в процессе охлаждения в жидком азоте образуется до 80% α-мартенсита. Развитие обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения с формированием дисперсных пластин у-фазы при медленном нагреве со скоростью 0.2-0.3 град/мин в интервале 300-490°С сопровождается обогащением никелем образующейся у-фазы и обеднением никелем исходной α-фазы в соответствии с диаграммой равновесия Fe-Ni [4]. В конце интервала $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения образуется глобулярный аустенит, который поглощает концентрационнонеоднородную смесь α-и γ-фаз, сохраняя расслоение по никелю в пределах у-глобуля. На рис. 1 представлена структура глобулярного зерна концентрационно-неоднородного аустенита с разной травимостью в сплаве Fe-32Ni, полученная с помощью подобной обработки. Темный полосчатый дифракционный контраст внутри глобули соответствует тонкопластинчатым участкам обогащенной никелем у-фазы, которая была поглощена растущим глобулярным аустенитом.

Концентрационные изменения в сплаве Fe-32Ni анализировали мёссбауэровским методом.

Nº 10

2021



Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и распределение магнитного поля p(H) гомогенного аустенита (а) и концентрационнонеоднородного глобулярного аустенита (б) в сплаве Fe–32.5Ni. Обработка: (а) закалка от 1050°C; (б) охлаждение в жидком азоте (превращение $\gamma \rightarrow \alpha$), частичное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ при медленном нагреве со скоростью 0.2 град/мин до 450°C с расслоением по Ni, быстрый нагрев до 600°C (завершение превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ с сохранением концентрационной неоднородности по Ni). p(0) и p(M) – пики распределений с полем близким к нулю и максимальным полем, соответственно.

На рис. 2 представлены мёссбауэровские спектры сплава Fe-32.5Ni в исходном гомогенном состоянии (рис. 2а) и в концентрационно-неоднородном аустенитном состоянии (рис. 2б) после расслоения по никелю в процессе $\alpha - \gamma$ -превращения при медленном нагреве до 450°C. Анализ распределения атомов в матрице сплава Fe-32.5Ni проводили на основе физической модели Fe-Ni-инвара, предложенной в работах [13-15]. Влияние ближайших атомов на сверхтонкое поле на ядре ⁵⁷Fe учитывали через их воздействие на проекцию магнитного момента µ₇ в предположении о пропорциональности значений сверхтонкого поля и молекулярного поля. Эта модель позволяет описать мёссбауэровкий спектр по распределению его p(H) сверхтонкого магнитного поля на ядрах ⁵⁷ Fe в кристалле с неколлинеарной магнитной структурой [14, 15]. Анализ распределения атомов в матрице сплавов проведен по распределению p(H), исходя из представлений о связи неоднородности магнитной структуры Fe-Niсплавов с флуктуациями состава [13, 15, 16]. Для количественных оценок содержания Ni в ГЦК-матрице Fe-32.5Ni использовано распределение p(H) и зависимость среднего поля $\langle H \rangle$ от содержания никеля в бинарных Fe-Ni-сплавах в диапазоне составов 29.5–43.5 ат. % Ni [17, 18]: $C_{\text{Ni}} = 29.6 +$ + 0.3 exp ($\langle H \rangle / 80$).

Спектр закаленного аустенитного сплава Fe-32.5Ni и распределение p(H) имеют вид, характерный для релаксационной структуры Fe-Ni-инваров (рис. 2а). Секстету отвечает распределение *p*(*H*) с несколькими пиками. Считается, что пикам распределения в области больших магнитных полей отвечают участки структуры аустенита с более высокой концентрацией никеля. В части спектра присутствует компонента с нулевым или близким к нулю полем, которая соответствует областям структуры инвара с малым (≤29 ат. %) содержанием никеля. Проведенная термообработка кардинально изменяет спектр (см. рис. 2б). Наряду с пиками p(H), соответствующими исходному закаленному аустениту (около 50% интегральной интенсивности), появляется дополнительная компонента p(M) (~20%) с увеличенным сверхтонким магнитным полем (290-300 кЭ) и компонента p(0) (~30%) с нулевым полем. На основе спектров u p(H) модельных сплавов [17] можно утверждать, что полученный после термообработки спектр содержит три области структуры с различным содержанием никеля. В приближении суперпозиционного интегрального спектра он состоит из подспектра, близкого к исходному с $C(Ni) \sim 32$ ат. % (интенсивность ~50%), и дополнительных подспектров: с увеличенным содержанием никеля с $C(Ni) \sim 40$ at. % (интенсивность ~20%), а также с концентрацией никеля $C(Ni) \le 29$ ат. % (интенсивность ~30%). В такой модели спектра сохраняется материальный баланс по никелю: 0.5 × 32 +



Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности (в поле 2 кЭ) сплава Fe–36Ni при нагреве (кривые *I*) и последующем охлаждении (кривые *2* и *3*) со скоростью 3 град/мин после закалки от 1050°С и отжига в течение 168 ч при 370°С (а), а также после закалки и кручения при –196°С на 3 оборота (e = 6.5) под давлением 8 ГПа (б). Кривая *3* – удельная намагниченность гомогенного закаленного сплава Fe–36Ni.

 $0.2 \times 40 + 0.3 \times 29 = 32.7$ ат. %, что соответствует общему содержанию никеля в матрице аустенита.

Использование медленного нагрева до разных температур при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении (например до 430, 470, 490°С) приводит к различному перераспределению никеля в соответствии с диаграм-

мой Fe–Ni [3, 4]. Последующий быстрый нагрев образцов от этих температур до 600°С фиксирует разную концентрационную неоднородность в однофазном аустенитном состоянии и позволяет кардинально изменять коэффициент термического расширения сплава Fe–32Ni от 2.5×10^{-6} до 10.5×10^{-6} град⁻¹ [1, 2].

Более легированные инварные сплавы, например. Fe-36Ni, не образуют α -мартенсит в процессе охлаждения до отрицательных температур и не распадаются на феррит и аустенит после закалки и нагрева в двухфазную ($\alpha + \gamma$)-область диаграммы Fe-Ni. На рис. За представлены кривые удельной намагниченности сплава Fe-36Ni, полученные при нагреве до 590°С и охлаждении до 25°С. Кривые при нагреве и охлаждении практически совпадают, что свидетельствует о сохранении аустенитной структуры и об отсутствии каких либо фазовых превращений первого рода. Стабильность аустенитной структуры в сплаве Fe-36Ni сохраняется в процессе охлаждения до отрицательных температур и деформации при 25°С. Однако интенсивная деформация сдвигом в процессе кручения образца на 3 оборота под давлением 8 ГПа при низкой температуре -196°С увеличивает улельную намагниченность ло 150 Гс см 3 г $^{-1}$. что связано с образованием около 30% дисперсного ферромагнитного α-мартенсита. Кристаллы мартенсита хорошо видны на темнопольном изображении в рефлексе (200), на рис. 4а. Нагрев деформированного сплава со скоростью 3 град/мин вызывает развитие обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в интервале температур 350-500°С (см. рис. 36, кривая 1). При этом на месте мартенсита появляются сначала обогащенные никелем дисперсные кристаллы γ-фазы и обедненная α-фаза, а затем концентрационно-неоднородный глобулярный аустенит [1, 2]. Концентрационная неоднородность такой структуры характеризуется аномальным



Puc. 4. Темнопольные изображения (в рефлексе $(002)_{\alpha}$) мартенсита (а) и феррита (б) в сплавах Fe–36Ni (а) и Fe–36Ni–3Cr (б). Обработка: (а) кручение (3 оборота, e = 6.5) под давлением 8 ГПа при –196°C, (б) кручение (4 оборота, e = 6.8) под давлением 8 ГПа при 25°C; отжиг 24 ч при 370°C.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021



Рис. 5. Зависимости удельной намагниченности от времени выдержки сплавов Fe–36Ni–3Cr при 370°C (1–3) и Fe–36Ni при 340 (4) и 320°C (5). Предварительная обработка: 1 – закалка от 1100°C; 2 – прокатка, e = 4.6; 3 – кручение на 4 оборота, под давлением 8 ГПа (e = 6.8); 4, 5 – прокатка (e = 4.0). Измерения выполнены при температуре 370°C в магнитном поле 3 кЭ.

расположением кривой удельной намагниченности сплава Fe-36Ni, полученной при охлаждении от 500°С (рис. 3б, кривая 2). Кривая 2 на рис. 3б располагается существенно выше, чем кривая 3 (рис. 3б) удельной намагниченности концентрационно-однородного недеформированного сплава с температурой Кюри ниже 300 °С. В деформированном и превращенном в аустенит сплаве Fe-36Ni имеются участки обогащенной никелем у-фазы с температурой Кюри выше 350-400°С Таким образом, в достаточно легированном инварном сплаве Fe-36Ni можно обеспечить расслоение по никелю при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении, если получить исходную мартенситную структуру в процессе интенсивной деформации при криогенных температурах.

2. Перераспределение никеля с участием ферритного превращения

Большой интерес представляет получение концентрационной неоднородности по никелю в устойчивых к мартенситному превращению Fe-Ni инварах, например, в дополнительно легированном хромом славе Fe-36Ni-3Cr. Обнаруженное ранее [8-10] диффузионное образование ас-фазы (феррита) интервале температур 330-370°С в сильно деформированном аустенитном сплаве Fe-36Ni-3Cr позволяет ожидать перераспределения никеля между α- и γ-фазами. В соответствии с Fe-Niдиаграммой равновесия [4] феррит должен содержать существенно меньше никеля, чем аустенит. Интенсивная деформация аустенитных сплавов Fe-36Ni-3Cr и Fe-36Ni прокаткой или сдвигом под высоким давлением при комнатной температуре не приводит к образованию α-мартенсита, но в значительной степени ускоряет диффузионные процессы, обеспечивающие ферритный рас-



Рис. 6. Температурные зависимости удельной намагниченности сплавов Fe–36Ni (а) и Fe–36Ni–3Cr (б) при нагреве (1) и последующем охлаждении (2) со скоростью 3 град/мин после ферритного распада в процессе отжига в течение 168 ч при 340°C (а) и 370°C (б) в предварительно деформированном состоянии: прокаткой (e = 4.6) (а) и кручением на 4 оборота (e = 6.8) под давлением 8 ГПа (б). Пунктирные кривые (3) отражают температурную зависимость удельной намагниченности сплавов (при охлаждении) в закаленном гомогенном состоянии.

пад. На рис. 5 представлены кривые роста удельной намагниченности в зависимости от времени выдержки (до 168 ч) при температурах 320-370°C в деформированных сплавах Fe-36Ni и Fe-36Ni-3Cr, который связан образованием ферромагнитного феррита с ОЦК-решеткой. Темнопольное изображение ферритных кристаллов в сплаве Fe-36Ni-3Cr представлено на рис. 46. Максимальная объемная доля феррита в подобных сплавах достигает 15% [10]. На рис. 6а, 6б показаны температурные зависимости удельной намагниченности предварительно деформированных и отожженных при температурах, соответствующих области ферритного распада сплавов Fe-36Ni (рис. 6а) и Fe-36Ni-3Cr (рис. 6б), полученные при нагреве (кривые *1*) и охлаждении (кривые *2*) со скоростью 3 град/мин. В обоих сплавах наблюдается обратное превращение феррита в аустенит в процессе нагрева в области температур 300- 550° С, что фиксируется по перегибу на кривых (1) (рис. 6а, 6б). Кривые удельной намагниченности (2) превращенных сплавов в аустенитном состоянии, полученные в процессе охлаждения, распо-
лагаются заметно выше, чем такие же кривые (3), относящиеся к закаленным недеформированным аустенитным сплавам Fe-36Ni и Fe-36Ni-3Cr в гомогенном состоянии (рис. 6а, 6б). Все это свидетельствует о наличии концентрационной неоднородности превращенного аустенита в обоих сплавах, в которых имеются обогащенные никелем участки с более высокой температурой Кюри, чем в гомогенных недеформированных материалах. Концентрационная неоднородность является следствием наследования аустенитом концентрации никеля из малоникелевого феррита и высоконикелевой у-составляющей в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Расслоение по никелю происходит в соответствии с диаграммой равновесия не только в феррите при его образовании, но и в процессе обратного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ при более высоких температурах.

Следует отметить, что образование небольшого количества феррита и его обратное превращение в концентрационно-неоднородный аустенит может происходить непосредственно при нагреве деформированных сплавов со скоростью 3 град/мин без предварительной длительной обработки, обеспечивающей образование феррита. С увеличением степени предварительной деформации интенсифицируется расслоение по никелю. Гомогенизация концентрационно-неоднородного аустенита подобных инварных сплавов происходит в результате рекристаллизационного отжига при 800°C [1].

3. Перераспределение никеля в аустенитном состоянии

Вызывает значительный интерес возможность реализации расслоения по никелю в стабильных аустенитных инварах, в которых не образуется ни α-мартенсит, ни феррит. В соответствии с диаграммой равновесия Fe-Ni это возможно осуществить в сплавах типа Fe-36Ni в двухфазной (α + $+\gamma$)-области при температурах 200–500°С. Однако, по всей вероятности, такой процесс имеет место только при очень длительных выдержках или при резком увеличении количества точечных дефектов в условиях облучения сплавов высокоэнергетическими частицами [1, 6]. Аналогичное повышение концентрации точечных дефектов можно обеспечить при интенсивной холодной деформации, что вызывает образование деформационно-индуцированной сегрегации легирующих элементов, в частности никеля [19]. В качестве устойчивого против мартенситного и ферритного превращений был выбран высоколегированный аустенитный сплав Fe-13Cr-30Ni. В этом сплаве холодная деформация сдвигом под давлением 8 ГПа (e = 7.3) приводит к росту удельной намагниченности от 1 до 6 Гс см³ r^{-1} при 25°С (рис. 7), что связано с образованием высоконикелевых



Рис. 7. Температурные зависимости удельной намагниченности аустенитного сплава Fe–13Cr–30Ni (в поле H = 3 кЭ) в исходном закаленном состоянии (1), после холодной ($T = 25^{\circ}$ С) деформации прокаткой на 92.5%, e = 2.6 (2), 98%, e = 3.9 (3) и кручением на 5 оборотов (e = 7.3) под давлением 8 ГПа (4).

участков с повышенной температурой Кюри. Наблюдаемый эффект объясняется, как и в случае формирования радиационно-индуцированных сегрегаций [20–22], миграцией точечных дефектов деформационного происхождения на стоки (границы зерен, субзерен и др.) с обогащением или обеднением стоков элементами с разным атомным радиусом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены условия реализации процесса расслоения по никелю с формированием микроконцентрационных неоднородностей, которые могут привести к росту коэффициента термического расширения в Fe-Ni-инварах, т.е. снизить их инварные характеристики. В метастабильных инварах с 32-36 мас. % Ni расслоение по никелю между мартенситом охлаждения (деформации) и аустенитом наблюдается при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении в процессе медленного нагрева. Концентрационная неоднородность по никелю наследуется образующимся глобулярным аустенитом на завершающей стадии $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Подобная ситуация имеет место в сильно деформированных сплавах Fe-36Ni и Fe-36Ni-3Cr при образовании феррита и перераспределении никеля между ферритом и аустенитом. В более стабильных аустенитных сплавах, не образующих вторых фаз, расслоение по никелю имеет место в результате формирования деформационно-индуцированных атомных сегрегаций на стоках точечных дефектов. Расслоение по никелю может не только ухудшать свойства инваров, но и обеспечивать получение сплавов с заданными повышенными значениями КТР.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема "Структура", № АААА-А18-118020190116-6). Электронно-микроскопические исследования проведены в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
- Сагарадзе В.В., Шабашов В.А., Юрчиков Е.Ю., Кабанова И.Г. Регулирование коэффициента линейного расширения железо-никелевых инваров с ГЦК-решеткой // ФММ. 1981. Т. 52. Вып. 6. С. 1320–1323.
- 3. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: Физматгиз, 1962. С. 782–820.
- Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.
 Т. 2. М.: ГНТИ черной и цветной металлургии, 1962. С. 722–729.
- 5. Сагарадзе В.В., Шабашов В.А. Причины активного низкотемпературного перераспределения никеля в железоникелевых сплавах // ФММ. 1984. Т. 57. № 6. С. 1166–1171.
- Chamberod A., Laugier J., Penisson J.M. Electron irradiation effect on iron-nickel invar alloys // J. Magn. Mater. 1979. V. 10. № 2–3. P. 139–144.
- Алиев С.С., Грузин П.Л., Меньшиков А.З., Могутнов Б.М., Радионов Ю.Л., Шапошников Н.Г. Низкотемпературные фазовые превращения в железоникелевых сплавах при облучении электронами // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 5. С. 80–86.
- Мулюков Р.Р., Шарипов И.З., Букреева К.А., Биткулов И.Х. Кинетика изменения намагниченности насыщения при отжигах инварного сплава Fe-36Ni, подвергнутого интенсивной пластической деформации // ФММ. 2010. Т. 109. № 4. С. 253–256.
- 9. Мулюков Р.Р., Биткулов И.Х., Шарипов И.З. Влияние деформационного наноструктурирования и последующих отжигов на эволюцию фазового состава инвара Fe-36Ni // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 1. С. 11–14.
- 10. Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., Завалишин В.А., Литвинов А.В., Клюкина М.Ф. Ферритный распад в

инварном сплаве Fe-36Ni-3Cr // ФММ. 2019. Т. 120. № 10. С. 1043-1049.

- Сидоров С.К., Дорошенко А.В. О магнитной структуре сплавов Ni–Fe, имеющих гранецентрированную кубическую решетку // ФММ. 1965. Т. 19. № 5. С. 786–788.
- Меньшиков А.З., Юрчиков Е.Е. Эффект Мессбауэра в ГЦК железо-никелевых сплавах // ЖЭТФ. 1971. Т. 63. № 1. С. 190–198.
- Меньшиков А.З., Юрчиков Е.Е. Температура Кюри железо-никелевых сплавов с ГЦК структурой // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1972. Т. 36. № 7. С. 1463–1467.
- 14. *Ролов Б.Н.* Размытые фазовые переходы. Рига: Зинатне, 1972. 311 с.
- Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Морозов С.В., Волков Г.А. Мессбауэровское исследование кинетики деформационного растворения интерметаллидов в аустените Fe–Ni–Ti // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 4. С. 107–114.
- Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V. Anomalous diffusion processes "dissolution-precipitation" of γ'-phase Ni₃Al in Fe–Ni–Al alloy during low-temperature deformation // Mater. Letters. 2016. V. 172. P. 207–210.
- Sagaradze V.V., Kataeva N.V., Zavalishin V.A., Kozlov K.A., Makarov V.V., Kuznetsov A.R., Rogozhkin S.V., Ustyugov Yu.M. Formation of low-temperature deformationinduced segregations of nickel in Fe–Ni-based austenitic alloys // Philosophical Magazine. 2020. V. 100. P. 1868–1879.
- Okamoto P.R., Rehn L.E. Radiation induced segregation in binary and ternary alloys // J. Nucl. Mater. 1979. V. 83. P. 2–23.
- Toyama T., Nozawa Y., Van Renterghem W., Matsukawa Y., Hatakeyama M., Nagai Y., Al Mazouzi A., Van Dyck S. Grain boundary segregation in neutron-irradiated 304 stainless steel studied by atom probe tomography // J. Nucl. Mater. 2012. V. 425. № 1–3. P. 71–75.
- Watanabe S., Sakaguchi N., Hashimoto N. Radiationinduced segregation accompanied by grain boundary migration in austenitic stainless steel // J. Nucl. Mater. 1996. V. 232. P. 113–118.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24:620.186.8

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ⁵⁷Со В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ НИКЕЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

© 2021 г. Е. В. Осинников^{*a*}, С. А. Мурзинова^{*a*}, А. Ю. Истомина^{*a*}, В. В. Попов^{*a*}, *, А. В. Столбовский^{*a*}, Р. М. Фалахутдинов^{*a*}

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

*e-mail: vpopov@imp.uran.ru Поступила в редакцию 08.05.2021 г. После доработки 11.06.2021 г. Принята к публикации 15.06.2021 г.

Методом послойного радиометрического анализа определены значения коэффициента зернограничной диффузии кобальта в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением. Показано, что в данном случае зернограничная диффузия протекает значительно быстрее, чем в крупнозернистом никеле с границами зерен рекристаллизационного происхождения, что объясняется формированием "неравновесных" границ зерен в процессе интенсивной пластической деформации, которые являются путями сверхбыстрой диффузии. Показано, что при нагреве в границах зерен, сформировавшихся при интенсивной пластической деформации, протекают процессы возврата, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых границ зерен общего типа.

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

DOI: 10.31857/S0015323021100089

введение

Процессы, протекающие на границах зерен (ГЗ), в том числе зернограничная диффузия, играют важную роль в механике и физике материалов, особенно в ультрамелкозернистых (УМЗ) материалах [1]. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является одним из основных способов получения УМЗ-структуры, и в последние годы она использовалась для получения такой структуры в различных материалах [2–7].

Многие привлекательные свойства УМЗ-материалов, приготовленных различными методами интенсивной пластической деформации, были объяснены как результат особого состояния интерфейсов [8, 9].

В ряде исследований было показано, что в металлах и сплавах, обработанных ИПД, формируются так называемые "неравновесные" ГЗ, структура и свойства которых значительно отличаются от свойств высокоугловых ГЗ общего типа [9–12]. В частности, было продемонстрировано, что такие границы являются путями сверхбыстрой диффузии [13–15]. Однако из-за трудоемкости исследований зернограничной диффузии таких работ на сегодняшний день относительно немного, что не позволяет сделать однозначных количественных выводов о том, насколько диффузионные свойства неравновесных ГЗ в материалах, полученных ИПД, отличаются от свойств высокоугловых ГЗ общего типа. Следует оговориться, что термин "неравновесные" применительно к ГЗ не очень удачен, поскольку любые ГЗ являются неравновесными дефектами структуры, и в последние годы в некоторых исследованиях предлагается называть такие границы зерен деформационно-модифицированными [13].

Цель настоящей работы — исследование зернограничной диффузии Со в ультрамелкозернистом Ni, подвергнутом ИПД методом кручения под высоким давлением (КВД), и сравнение полученных данных с результатами исследования зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni с ГЗ рекристаллизационного происхождения [16].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом был крупнозернистый Ni номинальной чистоты 99.6%. Для деформирования методом КВД цилиндрические прутки диа-





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

метром 10 мм нарезали на тонкие диски толщиной 1.5 мм. Деформирование проводили в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре, на 5 оборотов при давлении 6 ГПа, с угловой скоростью 0.3 об./мин. Истинную деформацию, *e*, рассчитывали по формуле:

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

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

Структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ. Эти исследования показали, что после деформации образцы имели однородную по радиусу структуру. Средний размер кристаллитов составлял ~110 нм. Микрофотография структуры и распределение зерен по размерам в деформированном состоянии приведены на рис. 1. С целью изучения термической стабильности полученной структуры образцы после КВД подвергали отжигу при температурах 100–500°С в течение 2 ч с последующим электронно-микроскопическим исследованием их структуры. Эти исследования показали, что вплоть до 300°С структура стабильна и размер зерен практически не меняется по сравнению с размером после деформации. При более высоких температурах наблюдается интенсивный рост зерен и происходит рекристаллизация.

Для проведения диффузионных исследований образцы после деформации готовили следующим образом. Одну поверхность образцов шлифовали, а затем полировали до зеркального качества. После этого образцы подвергали электрополировке в растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте для снятия поверхностного слоя толщиной ~0.1 мм, поскольку в нем могли возникнуть дополнительные микронапряжения при шлифовке и последующей полировке, а также могли попасть частицы образива.

Радионуклид ⁵⁷Со в количестве ~1 МБк был нанесен на одну из поверхностей образцов площадью ~1 см² методом электролитического осаждения. Затем образцы подвергали отжигу в вакууме 10^{-9} Па в сверхвысоковакуумной печи Varian в интервале температур 120-300°С. Нижняя граница температурного интервала исследования была выбрана, исходя из возможностей имеющегося оборудования получить надежное распределение концентрации Со, поскольку при более низких температурах сделать этого не удалось. Верхняя граница температурного интервала была выбрана, чтобы исключить возможность миграции ГЗ. Температуры и длительности отжигов приведены в табл. 1.

Концентрационные профили измеряли путем параллельного снятия слоев с помощью электролитической полировки. Для снятия слоев методом электрополировки использовали водный раствор следующего состава: сульфамат никеля(II) тетрагидрат (Ni(SO₃NH₂)₂·4H₂O) 400 г/л; борная кислота (H₃BO₃) 30 г/л; додецилсульфат натрия (C₁₂H₂₅SO₄Na) 0.1 г/л. Образцы взвешивали до и после электрополировки на высокоточных аналитических весах ВЛ-120М с точностью 10⁻⁵ г. Разницу в массе до и после электрополировки использовали для расчета толщины слоев. Остаточную активность на образце измеряли по у-линии 122 кэВ при помощи цифрового гамма-спектрометра со сцинтилляционным NaI(Tl) детектором. Слоевую активность вычисляли по интегральному остатку по методу Грузина [17].

<i>T</i> , ℃	<i>t</i> , 10 ³ c	$\sqrt{D_V t}$, мкм	α	$D_{ m gb}$
120	172.8	7.81×10^{-13}	3.2×10^{8}	8.41×10^{-18}
145	172.8	1.06×10^{-11}	2.36×10^{7}	1.17×10^{-16}
150	172.8	1.72×10^{-11}	1.45×10^{7}	2.02×10^{-16}
170	172.8	1.07×10^{-10}	2.33×10^{7}	6.63×10^{-16}
200	86.4	8.85×10^{-10}	2.83×10^{5}	1.02×10^{-15}
220	36.0	2.48×10^{-9}	1.01×10^{5}	3.77×10^{-16}
250	36.0	1.83×10^{-8}	1.37×10^{4}	1.41×10^{-16}
300	36.0	3.19×10^{-7}	783.19	1.06×10^{-16}

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

Реализация того или иного кинетического режима определяется значением параметра (а, который в случае примесной зернограничной диффузии равен [18]

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

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

Согласно [18], режим С реализуется при условии $\alpha > 10$.

При оценке параметра α мы полагали коэффициент сегрегации *s* равным единице, как это было показано в работе [16] на основании результатов исследований зернограничной диффузии Со в крупнокристаллическом Ni с границами зерен рекристаллизационного происхождения.

В работах [19, 20] продемонстрировано, что диффузионная ширина границы зерна в никеле независимо от его чистоты близка к 0.5 нм. Исходя из этого, мы также полагали, что диффузионная ширина границы зерна, δ, равна 0.5 нм.

Коэффициент объемной диффузии Со в Ni, необходимый для дальнейших расчетов, был взят из работы [21]:

$$D_V = 2.77 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{285100}{RT}\right), \text{ m}^2 \text{ c}^{-1}.$$
 (3)

Рассчитанные значения параметра α приведены в табл. 1. Видно, что для всех использовавшихся режимов диффузионного отжига соблюдается условие режима С ($\alpha > 10$).

Примеры измеренных концентрационных профилей представлены на рис. 2 как функция квадрата глубины проникновения. Видно, что после резкого приповерхностного уменьшения концентрации радиоизотопа профили следуют гауссовскому решению уравнения диффузии.

Коэффициент зернограничной диффузии Со в Ni рассчитывали на основании концентрационных профилей, используя следующее выражение для распределения концентрации в режиме С для мгновенного источника [18]:

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

где \overline{C} относительная слоевая концентрация; y – пространственная координата; $D_{\rm gb}$ – коэффициент зернограничной диффузии; t – время диффузионного отжига.

Коэффициенты зернограничной диффузии, $D_{\rm gb}$, были рассчитаны по наклонам концентрационных профилей как

$$D_{\rm gb} = \frac{1}{4t} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial y^2} \right)^{-1}, \ \mathrm{M}^2 \,\mathrm{c}^{-1}.$$
 (5)

Рассчитанные значения коэффициентов зернограничной диффузии Со в УМЗ-никеле приведены в табл. 1. На рис. 3 представлены определенные значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Ni в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии в крупнозернистом никеле с высокоугловыми границами зерен общего типа.

Видно, что коэффициент зернограничной диффузии в УМЗ-Ni, полученном интенсивной пластической деформацией, на насколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni.

По-видимому, это связано с образованием при ИПД деформационно-модифицированных ГЗ, которые являются путями сверхбыстрой диффузии. Подобный эффект наблюдался для ряда металлов, подвергнутых ИПД [14, 15, 22].

Обращает на себя внимание отсутствие аррениусовской зависимости коэффициента зернограничной диффузии Со в УМЗ-Ni, т. е. отсутствие линей-



Рис. 2. Профили проникновения для диффузии Со в УМЗ–Ni для температур диффузионного отжига 150 (a), 200 (б), 250 (в) и 300°С (г). Маркеры – результаты измерений, линия – линейная аппроксимация согласно уравнению (4).



Рис. 3. Измеренные коэффициенты зернограничной диффузии Со в УМЗ-Ni (маркеры) в сравнении с коэффициентом зернограничной диффузии по высокоугловым границам общего типа в крупнозернистом Ni [—] (линия).

ной зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры. Это не позволяет оценить энергию активации диффузии.

С повышением температуры скорость увеличения коэффициента зернограничной диффузии замедляется, а выше 200°С повышение температуры приводит даже к снижению коэффициента зернограничной диффузии. По мере повышения температуры коэффициент зернограничной диффузии Со в УМЗ-Ni приближается к значению коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. По-видимому, это обусловлено протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

Аналогичный эффект наблюдался при исследовании самодиффузии в Ni, полученном ИПД методом равноканального углового прессования [23]. При отжигах выше 400 К наблюдалось отклонение температурной зависимости коэффициента зернограничной самодиффузии от закона Аррениуса и приближение его значений к значениям коэффициента зернограничной диффузии в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послойного радиометрического анализа с использованием радиоизотопа ⁵⁷Со исследована зернограничная диффузия Со в ультрамелкозернистом Ni, полученном интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением.

Обнаружено, что значения коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Ni на несколько порядков больше значений коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. По-видимому, это обусловлено формированием деформационно-модифицированных ГЗ при интенсивной пластической деформации. Такие ГЗ являются путями сверхбыстрой диффузии.

С повышением температуры величина коэффициента зернограничной диффузии в УМЗ-Ni приближается к значениям коэффициента зернограничной диффузии Со в крупнозернистом Ni с высокоугловыми ГЗ общего типа. Это объясняется протеканием процессов возврата в неравновесных ГЗ, вследствие чего их свойства приближаются к свойствам высокоугловых ГЗ общего типа.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Функция" номер госрегистрации АААА-А19-119012990095-0) при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 p.
- Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Fundamentals of Superior Properties in Bulk NanoSPD Materials // Mater. Research Letters. 2016. V. 4. № 1. P. 1–21.
- 3. *Ikoma Y.* Severe Plastic Deformation of Semiconductor Materials Using High-Pressure Torsion // Mater. Trans. 2019. V. 60. № 7. P. 1168–1176.
- Калетина Ю.В., Грешнова Е.Д., Калетин А.Ю., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П. Структура и свойства сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после интенсивной пластической деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 183–189.
- 5. Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Чащухина Т.И., Воронова Л.М. Структура железа, деформированного кручением под давлением при 250°С // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1292–1298.
- 6. Попова Е.Н., Дерягина И.Л. Эволюция структуры композита Си–Nb при кручении под высоким давлением и последующем отжиге // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1285–1291.

- Gapontseva T.M., Degtyarev M.V., Voronova L.M., Chashchukhina T.I., Pilyugin V.P. Structural evolution and hardness of molybdenum deformed by high pressure torsion at 573 K // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2021. V. 94. P. 105389.
- 8. *Valiev R*. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // Nature mater. 2004. V. 3. № 8. P. 511–516.
- 9. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
- Horita Z., Smith D.J., Furukawa M., Nemoto M., Valiev R.Z., Langdon T.G. An investigation of grain boundaries in submicrometer-grained Al–Mg solid solution alloys using high-resolution electron microscopy // J. Mater. Research. 1996. V. 11. № 8. P. 1880–1890.
- Popov V.V. Mössbauer Spectroscopy of Interfaces in Metals // Phys. Met. Metal. 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
- Sauvage X., Wilde G., Divinski S.V., Horita Z., Valiev R.Z. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena // Mater. Sci. Eng. 2012. V. A 540. P. 1–12.
- Wilde G., Divinski S. Grain Boundaries and Diffusion Phenomena in Severely Deformed Materials // Mater. Trans. 2019. V. 60. № 7. P. 1302–1315.
- Попов В.В., Сергеев А.В. Зернограничная диффузия кобальта в субмикрокристаллическом молибдене, полученном кручением под высоким давлением // ФММ. 2017. Т. 118. № 11. С. 1149–1154.
- Ribbe J., Schmitz G., Amouyal Y., Estrin Y., Divinski S.V. Grain boundary radiotracer diffusion of Ni in ultrafine grained Cu and Cu-1 wt % Pb alloy produced by equal channel angular pressing // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 584–586. P. 380–386.
- Popov V.V., Osinnikov E.V., Murzinova S.A., Stolbovsky A.V., Falahutdinov R.M. Grain Boundary Diffusion of ⁵⁷Co in Nickel // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2020. V. 41. № 2. P. 132–137.
- Грузин П.Л. Применение искусственно радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии // ДАН СССР. 1952. Т. 86. № 2. С. 289–292.
- Mishin Y., Herzig Chr., Bernardini J., Gust W. Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments // Int. Mater. Rev. 1997. V. 42. № 4. P. 155–178.
- 19. *Divinski S.V., Reglitz G., Wilde G.* Grain boundary selfdiffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // Acta Mater. 2010. V. 58. № 2. P. 386–395.
- Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V. Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: effect of material purity. // J. Appl. Phys. 2013. V. 61. № 14. P. 5188–5197.
- Владимиров А.Б., Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Трахтенберг И.Ш. Объемная диффузия кобальта и вольфрама в никеле. // ФММ. 1978. Т. 46. № 6. С. 1232–1239.
- Divinski S.V. Grain-boundary diffusion in severely deformed metals: State of the art and unresolved issues // Diffusion Foundations. 2015. V. 5. P. 57–73.
- Divinski S.V., Reglitz G., Roösner G., Estrin Y., Wilde G. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 1974–1985.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.376

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКИ В УСЛОВИЯХ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА AI7075/10SiCp

© 2021 г. Д. И. Крючков^{а, *}, А. В. Нестеренко^а, С. В. Смирнов^а, Н. Б. Пугачева^а, Д. И. Вичужанин^а, Т. М. Быкова^а

^аИнститут машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

*e-mail: kru4koff@bk.ru Поступила в редакцию 05.11.2020 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

Исследовано влияние предварительной деформационно-термической обработки в виде всесторонней ковки в условиях кратковременной высокотемпературной ползучести на микроструктуру и механические свойства композиционного материала на основе высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Cu–Mg–Zn (Al7075), упрочненного частицами SiC (10 мас. %). Экспериментально установлен наиболее эффективный режим кратковременной высокотемпературной ползучести. Определено, что при нагреве выше 500°C возникает лавинообразный рост значений скорости относительной деформации. Это обусловлено локальным появление жидкой фазы на границах между игольчатыми частицами S-фазы и твердым раствором на основе Al в матрице композита по эвтектическому превращению α -Al + $S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. После деформационно-термической обработки произошло перераспределение армирующих частиц SiC, структура композита преобразовалась из ячеистой в равномерную. При этом выровнялись микромеханические свойства по объему композита. Увеличилось максимальное значение сопротивления деформации при испытании на осевое сжатие.

Ключевые слова: алюмоматричный композит, частицы SiC, всесторонняя ковка, кратковременная высокотемпературная ползучесть, микроструктура, миромеханические свойства **DOI:** 10.31857/S0015323021100065

введение

Алюмоматричные композитные материалы, дискретно армированные карбидом кремния, применяют в транспортном машиностроении, авиакосмической технике и других областях благодаря высоким показателям удельной прочности, износостойкости, теплопроводности [1-5]. При этом алюмоматричные композитные материалы, изготовленные методом порошковой металлургии, как правило, имеют неоднородную, ячеистую, крупнозернистую структуру с наличием микронесплошностей [6]. Для улучшения их структуры применяют предварительную обработку посредством интенсивной пластической деформации при высокой температуре. При использовании только термообработки принципиально не меняется структура материала и не улучшается деформируемость [7]. Часто применяют горячее выдавливание, после которого материал уже может иметь мелкозеренную структуру, что показано в работе Курбаткиной и др. [8]. При этом частицы карбида кремния наблюдаются как на границах, так и в объеме зерен. Однако для каждого конкретного материала оптимальный режим предварительной деформационнотермической обработки характеризуется специфическими условиями, и оказывает существенное влияние на комплекс механических свойств. Так, композит Al8009/15SiCp (p – означает "particles", т.е. армирующая фаза используется в виде частиц карбид кремния) изготовленный по порошковой технологии, в исследовании Čadek J. и др. [9, 10], после консолидации и выдавливания при 557°C оказался значительно устойчивее к ползучести, чем такой же материал в исследовании Ma Z.Y. и Tjong S.C. [11], полученный прессованием при 450°С с последующим выдавливанием с коэффициентом вытяжки 20 при 460°С.

Отметим, что предварительная обработка не ограничена горячим выдавливанием, при котором происходит существенное уменьшение поперечного сечения заготовки. Более предпочтительным, по сравнению с выдавливанием, на наш взгляд, является процесс всесторонней ковки. Это эффективный способ деформационно-термической обработки, приводящей к формированию однородной микроструктуры с использованием относительно дешевого деформирующего инструмента и способствующей повышению эксплуатационных свойств изделия/полуфабриката. Процесс эффективно может применяться как для алюминиевых сплавов [12, 13], так и для алюмоматричных композитов. Например, Воžіć D. и др. в своей работе [14] получили параметры оптимальной области деформации алюмоматричного композитного материала Al6061/20SiCp, изготовленного по технологии "литье под давлением" (squeeze-cast). При 485°С и скорости деформации 0.16 с⁻¹ проведена термодеформационная обработка, включающая одноосную осадку и кантовку, после которой было отмечено улучшение микроструктуры и механических свойства композитов. В процессе такой обработки происходило затекание расплава в микропоры между частицами наполнителя SiC и снижение пористости. Более того, режим ковки дает возможность при завершающих кантовках уже получить заготовку, приближенную по форме к готовой детали. Последнее обстоятельство важно, поскольку при производстве готовых деталей из таких материалов необходимо минимизировать финишную обработку, при которой происходит быстрый износ режущего инструмента.

Однако стоит учитывать, что для эффективного протекания процесса всесторонней ковки необходимо обеспечивать достаточную степень деформации материала без разрушения. Известно, что горячее деформирование с низкой скоростью деформирования, в условиях мягкого нагружения, может благоприятно влить на формоизменение материалов склонных к хрупкому разрушению. Например, в работах [15, 16] описан механизм многоступенчатой термодеформационной обработки, при котором поэтапно достигается высокая степень деформации. Авторы, применив термоциклирование за 150 циклов (нагрев от 100 до 450°C за 200 с и принудительное охлаждение конвекцией за то же время) под давлением 6 Мпа, достигли значения относительного удлинения 325%, при этом средняя скорость деформации составила $2.5 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. Однако такой процесс достаточно сложный. На наш взгляд, проще проводить обработку в условиях высокотемпературной ползучести [17]. В зарубежной литературе такой процесс называется сгеер age forming (CAF) [18]. В литературе широко представлены исследования на ползучесть композиционных материалов на основе деформируемых алюминиевых сплавов систем: Al-Mg-Cu (за рубежом – Al2124), Al-Mg-Si (Al6061), Al-Fe-V-Si (Al8009). B toже время исследования материалов на основе высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mg-Zn (7000 серии) ограничены, в основном, результатами стандартных испытаний

на растяжение при разных температурах [19–21]. Но наибольший интерес, с точки зрения практического применения, представляет кратковременная ползучесть. К сожалению, изучению деформируемости алюмоматричных композитов в условиях кратковременной высокотемпературной ползучести в литературе уделяется крайне мало внимания [22].

Из вышесказанного можно сделать вывод, что актуальной задачей является разработка способов получения заготовок из алюмоматричных композитов на основе высокопрочных алюминиевых сплавов, обладающих мелкозернистой структурой с равномерно распределенными по объему частицами. Поэтому была поставлена цель работы – оценить влияние всесторонней ковки в режиме кратковременной высокотемпературной ползучести на изменения микроструктуры и механических свойств алюмоматричного композиционного материала на основе высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Cu–Mg–Zn (Al7075), упрочненного частицами SiC.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован алюмоматричный композиционный материал, изготовленный по порошковой технологии из гранулированного высокопрочного алюминиевого сплава 7075 и порошка карбида кремния SiC в количестве 10 мас. %. Гранулированный высокопрочный алюминиевый сплав системы Al–Zn–Mg–Cu имеет следующий химический состав, в мас. %: 5–7 Zn, 1.8–2.8 Mg, 1.4–2 Cu, до 0.5 Fe, до 0.5 Si, 0.2–0.6 Mn, 0.1–0.25 Cr, до 0.05 Ni до 0.05 Ti.

Поскольку на каждом проходе всесторонней ковки образцы из композита должны подвергаться высокой степени деформации без разрушения использовали режим кратковременной ползучести и предварительно определяли его наиболее эффективные параметры. При выборе эффективного режима кратковременной высокотемпературной ползучести опирались на результаты исследования, проведенного в работе [23], из которой следует, что при начальном давлении 5 МПа на образец (с размерами 3 мм в диаметре и 3 мм в высоту) наиболее эффективный режим деформации реализуется при нагреве до температуры 540-560°С. При этом деформация протекает за 80 мин и более, в зависимости от скорости нагрева. Поэтому для исследования был выбран нагрев именно до этого интервала температур. Для сокращения времени протекания процесса пробовали более высокие значения начального давления.

Определение эффективных параметров режима кратковременной ползучести проводили на цилиндрических образцах из Al7075/10SiC при начальных давлениях на образец 5, 8, 10 и 15 МПа



Рис. 1. Режимы нагрева образцов.

на испытательной сервогидравлической установке INSTRON 8801 с нагревательной печью, имеющейся в комплекте. При испытании каждый образец помещался в холодную печь и нагревался до фиксированной температуры. Детальный режим нагрева при испытаниях представлен на рис. 1. При этом за все время нагрева на образец действовало давление, которое задавалось усилием на плунжер испытательной установки. Усилие, задаваемое на плунжер, не менялось, поэтому по мере деформации происходило увеличение площади контакта образца с инструментом, что приводило к уменьшению давления на образец. Во время испытаний отслеживали перемещение плунжера, время и температуру образца. После обработки данных рассчитывали скорость относительной деформации по формуле:

$$\xi = \Delta \varepsilon / \Delta t, \tag{1}$$

где $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$ – относительная деформация за промежуток времени $\Delta t = t_{i+1} - t_i$, при этом $\varepsilon_i = (h_0 - h_i)/h_0$, $\varepsilon_{i+1} = (h_0 - h_{i+1})/h_0$.

После того, как были определены наиболее эффективные параметры режима кратковременной ползучести, они были использованы при обработке методом всесторонней ковки. Образец подвергали деформации в 3 прохода. В каждом проходе нагрев начинался в холодной печи и продолжался до 550°С, начальное давление на образец составляло 8 МПа. На рис. 2 приведена схема всесторонней ковки по проходам и фотография полученных образцов для испытаний механических свойств. В соответствии с принятой прямоугольной системой координат, деформация образца по проходам осуществлялась по осям $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$. Поскольку при деформации использовали плоские бойки, то для устойчивости образцов, а также исследования микроструктуры после каждого прохола отрезали часть образца. Кантовку образца осуществляли на 90°, для последующей деформации в направлении перпендикулярном к плоскости реза.

Для образца после всесторонней ковки исследована микроструктура с использованием оптического микроскопа NEOPHOT-21 и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU, а также проведен микрорентгеноспектральный анализ с использованием рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора INCA ENERGY 450.

Из заготовки после трех проходов изготовлены цилиндрические образцы для оценки механических свойств на сжатие при температурах 20 и



Рис. 2. Схема всесторонней ковки образца из алюмоматричного композитного материала Al7075/10SiCp по проходам (красным выделены плоскости реза): (а) I проход, (б) II проход, (в) III проход, (г) фотография вырезанных цилиндрических образцов для оценки механических свойств после трех проходов.



Рис. 3. Кривая индентирования: P – нагрузка на индентор; h – глубина внедрения индентора; $A_{0,\Phi}$ – работа сил остаточного формоизменения; $A_{\text{рел}}$ – работа сил релаксации; горизонтальный участок кривой от h_1 до h_2 – участок ползучести.

 -50° С. Поверхность разрушения исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU. Микромеханические характеристики композита после всесторонней ковки определяли на инструментированном микротвердомере FISHERSCOPE 2000хут с системой кинетического микроиндентирования. Определяли микротвердость и приведенный модуль упругости (*E*), из которого рассчитывали нормальный модуль упругости (*E*_{упр}) по формуле:

$$E_{\rm virp} = E(1-\mu^2),$$
 (2)

где μ — коэффициент Пуассона (в данной работе принят μ = 0.34 [24]). Нагрузки на индентор составляли от 0.05 до 1.96 Н.

Кроме того, были определены полная работа вдавливания индентора (A), работа сил релаксации ($A_{\text{рел}}$) и остаточного формоизменения ($A_{o,\phi}$). (рис. 3). Условный показатель запаса пластичности (ϕ) оценивали по формуле:

$$\varphi = \frac{A_{\text{o.}\phi}}{A} \times 100\%. \tag{3}$$

Ползучесть при вдавливании (indentation creep) [24] рассчитывали по формуле

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100\%, \tag{4}$$

где C_{IT} — ползучесть, характеризующая способность материала к формоизменению при постоянно действующей нагрузке; h_1 — глубина внедрения индентора, соответствующая начальной точке горизонтального участка на кривой нагружения (рис. 3); h_2 — глубина внедрения индентора, соответствующая конечной точке кривой. Время выдержки при максимальной нагрузке — 20 с.



Рис. 4. Исходная микроструктура (а) композита после спекания (светлые частицы – S-фаза, гранула алюминиевого сплава – М) и поверхность разрушения (б) после испытаний на сжатие при 20°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре композита после спекания частицы карбида кремния SiC сосредоточены по границам гранул алюминиевого сплава (рис. 4). Гранулы матрицы, в свою очередь, имеют зеренную структуру, характерную для сплава Al7075. По границам зерен расположены частицы S-фазы (Al₂CuMg) игольчатой формы, как показано в работе [24]. Как и в сплаве Al7075, в матрице исследованного композита очевидно присутствуют частицы η -фазы MgZn₂ и *T*-фазы Mg₃Zn₃Al₂ размерами 20–50 нм.

Такое строение композита не обеспечивает его прочность. Скопление частиц карбида кремния приводит к образованию микропустот между тремя и более соседними частицами SiC. Также отсутствует прочная связь на интерфейсе "SiC–SiC". В ходе испытаний на сжатие образцов из спеченного композита с исходной структурой, разрушение происходит путем скалывания по скоплениям частиц SiC (рис. 4б). Очевидно, что для повышения прочности

(a) Дефекты (b) (c) (с) (с)

Рис. 5. Вид образцов из Al7075/10SiCp, сжатых при начальных давлениях: (а) 5, (б) 8, (в) 10 и (г) 15 МПа в режиме кратковременной ползучести.

композита необходимо разбить скопления армирующих частиц, получить их равномерное распределение в алюминиевой матрице. При этом желательно создать условия не только для адгезионного, но и для диффузионного взаимодействия армирующих частиц с матрицей. В этом случае прочная связь на интерфейсах "матрица—SiC" обеспечит высокую прочность композита. Диффузионное взаимодействие между матрицей и частицами наполнителя возможны только при повышенных температурах [25, 26]. Именно поэтому для разбиения скоплений армирующих частиц проведено исследование возможности применения всесторонней ковки при повышенной температуре.

В ходе определения эффективных параметров режима кратковременной ползучести были получены следующие результаты. При испытании образца с нагревом до температуры 550° С и начальном давлении 5 МПа деформирование происходило в течении 129 мин, при этом наблюдали образование трещин на боковой поверхности (рис. 5а), а относительная деформация ε достигла значения 0.64. Небольшая корректировка режима нагрева и увеличение давления с 5 до 8 МПа позволили сократить время протекания процесса деформации (до $\varepsilon = 0.54$) практически в 2 раза, со 114 до 54 мин.

При начальном давлении 15 МПа и нагреве до температуры 520°С относительная деформация є составляла 0.54 за 46 мин, однако при этом произошло образование дефекта (рис. 5г). Наиболее благоприятными условиями для деформации без



Рис. 6. Значения скорости относительной деформации от достигнутой температуры в диапазоне 470–550°С.

разрушения в условиях кратковременной ползучести были режимы при давлении на образец 8 МПа и нагреве за 54 мин до температуры 544°С (рис. 56) и при давлении 10 МПа и нагреве за 50 мин до 537°С (рис. 5в). Относительная деформация є при этом составила 0.54 и 0.56 соответственно. Режим обработки методом всесторонней ковки с начальным давлением 5 МПа в дальнейшем не рассматривался ввиду более длительного протекания процесса. Наиболее эффективным режимом деформации для осуществления обработки композита методом всесторонней ковки в данном случае был выбран режим при минимальном давлении, т. е. 8 МПа, обеспечивающий формоизменение за приемлемое время.

При начальном давлении на образец 8 МПа деформация начинается после 40-ой минуты нагрева, температура при этом достигла 485°С. Резкое возрастание скорости деформации происходит через 45 мин при достижении температуры 516°С, при этом давление на образец снизилось до 6.5 МПа, а деформация достигла 0.2. На рис. 6 показано, что максимальная скорость относительной деформации составила 0.0014–0.0016 с⁻¹ при нагреве от 530 до 540°С. Затем следует падение скорости деформации до 0.0007–0.0008 с⁻¹, которое, скорее всего связано со снижением давления на образец до 5.4 МПа, и достижения деформации 0.38.

В случае одноосного сжатия при начальном давлении на образец 10 МПа деформация начинается после 35-ой минуты нагрева, когда температура достигла 469°С. На рис. 6 видно, что лавинообразный рост скорости деформации произошел при достижении температуры 503°С, и сохранялся до 522°С и относительной деформации 0.28. Максимальные скорости относительной деформации составляли 0.0012—0.0013 с⁻¹ в диапазоне температуры нагрева от 522 до 531°С. После того как давление на образец снизилось до 6.2 МПа, а деформация достигла значения 0.43 последовало снижение скорости относительной деформации до 0.0009 с⁻¹.

При начальном давлении на образец 15 МПа деформация зафиксирована на 30 минуте при достижении температуры нагрева 407°С. Скачок роста скорости относительной деформации произошел при достижении температуры 501°С и продолжался до температуры 511°С (рис. 6) и накоплении относительной деформации до 0.27 (рис. 7). Затем в диапазоне температуры нагрева от 511 до 517°С установилась максимальная скорость относительной деформации, которая составляла 0.0015- 0.0016 c^{-1} . После того как деформация достигла значения 0.46 давление на образец снизилось до 8.9 МПа и скорость деформации резко упала до 0.0004 c^{-1} . Вероятнее всего, образование дефектов при данном начальном давлении связано с тем, что не произошло образование достаточного количества жидкой фазы, которое возникает в диапазоне 530-540°С и часть деформации пошла по скоплениям частиц наполнителя.

Во всех рассмотренных случаях, лавинообразный рост скорости относительной деформации продолжается в среднем до накопления относительной деформации 0.2, далее следует деформация в среднем до 0.43 с максимальной скоростью относительной деформации. Падение скорости относительной деформации происходит при снижении давления на образец до уровня в 61–67.5% от начального давления.

При увеличении начального давления на образец с 8 до 10 МПа уменьшается время начала деформации на 5 мин (или на 12.5%). При этом деформация начинается при меньшей температуре, с разницей в 16°С (или 3.2%). При меньшей температуре на 13°С (или 2.5%) начинается резкий рост скорости деформации. Температурный интервал протекания формоизменения образца с максимальными значениями скорости деформации ниже на 10°С (или на 1.9%). Однако сами максимальные значения скорости относительной деформации ниже на 0.0003 с⁻¹ (или на 21.4%). При увеличении начального давления на образец с 8 до 15 МПа время начала деформации сокращается на 10 мин (или на 25%). Деформация при этом начинается при меньшей на 78°С (или на 16%) температуре. Резкий рост скорости относительной деформации начинается на 10 мин (или на 21%) раньше при меньшей на 15°С (или на 1.9%) температуре. Температурный интервал протекания формоизменения образца с максимальными значениями скорости относительной деформации ниже на 23°С



Рис. 7. Значения скорости относительной деформации от относительной деформации при испытании образцов в режиме кратковременной ползучести с начальными давлениями 8, 10 и 15 МПа.

(или на 2.4%), при этом сами значения скорости относительной деформации выше на 0.0001 с⁻¹ (или на 6.7%).

При обработке методом всесторонней ковки образца в условиях кратковременной ползучести относительная деформация ε составляла 0.54, 0.54 и 0.53, по I, II и III проходу соответственно. На каждом проходе средняя за процесс скорость деформации составляла 0.00017 с⁻¹. Режим нагрева образцов в интервале от 450 до 550°С немного отличается. При этом общее время, по сравнению с I проходом (54 мин) изменилось на 1 минуту во II проходе (53 мин) и на 2 мин в III проходе (52 мин). Максимальные значения скорости относительной деформации в каждом проходе находилось в диапазоне 0.00145–0.00164 с⁻¹.

На рис. 8а на разрезе образца показаны участки анализа микроструктуры композита в плоскости 1-2 (в соответствии с принятой на рис. 2 системой координат), в той же плоскости, где изначально располагался торец образца до деформации. Установлено, что частицы наполнителя SiC проникают внутрь гранул алюминиевой матрицы, а скопления частиц SiC разбиваются. В результате формируется композит с равномерным распределением частиц SiC (рис. 86-8r). Каждая частица SiC окружена металлической матрицей, т.е. присутствуют только межфазные связи "матрица—SiC".

При нагреве в алюминиевой матрице происходит эвтектическое превращение $L \leftrightarrow \alpha + S(Al_2CuMg)$. Оно локализуется по межфазным границам частиц *S*-фазы и твердого раствора на основе алюминия. Образование жидкой фазы в



Рис. 8. Образец в разрезе (а) после III прохода (давление 8 МПа, температура 540°С) с обозначенными участками микроанализа в плоскости 1–2, распределение частиц наполнителя по сечению образца: (б) участок D; (в) участок E; (г) участок А.

данном композите подтверждается выполненными ранее в работе [24] калориметрическими исследованиями, показавшими наличие эндотермического превращения в исследуемом композите при температуре 534°С. Появление жидкой фазы можно констатировать по образованию характерной скелетообразной структуры, которая наблюдается после закалки от температур 530–540°С [26]. Действующие при всесторонней ковке нагрузки подавляют образование эвтектических структур. Косвенным подтверждением локального оплавления являются, во-первых, отсутствие трековых следов в твердом растворе на основе алюминия, неизбежно возникающих при перемещении частиц SiC, во-вторых, заполнение микропустот между армирующими частицами

Перераспределение частиц наполнителя по объему композита привело к однородному распределению микромеханических свойств (рис. 9). После спекания кривые нагружения, полученные с разных участков поперечного шлифа, были смещены друг относительно друга, как показано ранее в работе [24]. А после всесторонней ковки, кривые нагружения накладывались друг на друга, что означает выравнивание микромеханических свойств. Конкретные значения величин показаны в табл. 1.



Рис. 9. Кривые микроиндентирования композита после всесторонней ковки при температуре 540°С и давлении 8 МПа (III прохода); цифрами указаны участки на поверхности шлифа, в которых проводили индентирование, участки расположены на одной линии на расстоянии 50 мкм друг от друга.

Из заготовки после трех проходов были изготовлены цилиндрические образцы для оценки механических свойств на сжатие при температурах 20 и -50°С. Образцы вырезаны из заготовки таким образом, что их ось симметрии проходила параллельно оси 2. Полученные зависимости сопротивления деформации σ_s от степени деформации $\varepsilon_{\rm C}$ при испытании по осевому сжатию образцов, полученных после всесторонней ковки, представлены на рис. 10. По сравнению с результатом по испытанию образца при 20°С в исходном состоянии, образцы после всесторонней ковки обладают повышенными механическими свойствами. Так, испытание показало, что степень деформации до разрушения образца из материала в исходном состоянии (кривая 1) составила



Рис. 10. Зависимость сопротивления деформации от степени деформации при испытании на сжатие цилиндрических образцов Al7075/10SiCp: *1* – при комнатной температуре в исходном состоянии, *2* – при комнатной температуре после обработки, *3* – при – 50°С после обработки.

0.28 при сопротивлении деформации 428 МПа. Ступеньки на кривой обусловлены микросколами по границам "SiC-SiC". Максимальное значение сопротивления деформации образца из материала после обработки (кривая 2) выросло на 32% и составило 570 МПа, при этом значение степени деформации до разрушения выросло на 40% и составило 0.38. В испытании при температуре -50°C (кривая 3) максимальное значение сопротивления деформации выросло до 650 МПа (выше на 52%), но значение степени деформации до разрушения уменьшилось до 0.24 (ниже на 14%). Приведенные данные о сопротивлении деформации полученных образцов из композитного материала не только дают представление, что после обработки механические характеристики повышаются по

№ отпечатка	HV 0.05	h _{max} , мкм	<i>Е</i> , ГПа	<i>Е_{упр},</i> ГПа	φ, %	C_{IT}
1	226	0.94	76	67	78	0.05
2	252	0.89	88	78	79	0.14
3	213	0.95	88	78	82	0.14
4	208	0.96	88	78	83	0.21
5	224	0.94	80	71	81	0.10
6	220	0.94	84	74	80	0.09
7	221	0.94	85	75	80	0.11
8	217	0.96	71	63	81	0.11

Таблица 1. Микромеханические свойства композита при индентировании с нагрузкой 50 мН после всесторонней ковки при 540°С (давление 8 МПа, III прохода)



Рис. 11. Макро- (а) и микроизломы (б) образца после испытаний на сжатие при 20°С (образец после всесторонней ковки при 540°С и давлении 8 МПа, III прохода).

сравнению с исходным состоянием, но и дают возможность для сравнения с характеристиками матричного сплава. Так, максимальное значение сопротивления деформации образца из алюмоматричного композитного материала после обработки находится на уровне временного сопротивления разрушению $\sigma_{\rm B}$ для сплава B95 (Al7075 является аналогом), приведенного в справочнике по конструкционным материалам [27]. При отрицательных температурах, поведение композита соответствует поведению матричного сплава. С понижением температуры испытания сплав B95 в закаленном и искусственно состаренном состоянии имеет тенденцию к увеличению прочности с понижением пластичности.

Всесторонняя ковка изменила вид излома при испытании на сжатие: излом образца стал однородным (рис. 11а), на микроуровне, соответствующим вязкому разрушению с характерными мелкими ямками (рис. 11б). Частицы наполнителя не оказывают никакого влияния на характер разрушения. Прочность композита увеличивается за счет залечивания микропустот, а также диффузионного взаимодействия матрицы и армирующих частиц в условиях деформационно-термической обработки. При температуре 540°С и выше происходит диффузионное проникновение алюминия в тонкий поверхностный слой частиц SiC. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в поверхностном слое частиц SiC толщиной 2 мкм содержится около 5 мас. % Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано положительное влияние деформационно-термической обработки методом всесторонней ковки в режиме высокотемпературной кратковременной ползучести на структуру и свойства композита Al7075/10SiCp. При нагреве выше 500°С происходит локальное появление жидкой фазы на межфазных границах по эвтектическому превращению $\alpha + S(Al_2CuMg) \leftrightarrow L$. При этом возникает лавинообразный рост значений скорости относительной деформации, который продолжается в среднем до накопления относительной деформация образцов происходит с максимальной скоростью до деформации 0.46.

Интенсивная деформация композита происходит за счет передвижения частиц SiC в расплаве и заполнения жидкой фазой микропустот между армирующими частицами. Поскольку количество жидкой фазы ограничено количеством *S*-фазы, дальнейшая деформация происходит с меньшей скоростью и определяется только свойствами алюминиевой матрицы.

Эффективным режимом деформационно-термической обработки является 3 прохода, где осуществляется осадка с кантовкой при нагреве за 54 мин до температуры 544°С с начальным давлением 8 МПа на образец. В результате формируется композит с равномерным распределением частиц SiC, каждая из которых окружена металлической матрицей.

Равномерное распределение армирующих частиц обеспечивает выравнивание микромеханических свойств. Прочность композита при одноосном сжатии увеличивается. Разрушение происходит по вязкому механизму.

Представленный способ предварительной деформационно-термической обработки может быть применен совместно с операциями штамповки, что дает возможность при завершающих кантовках получить заготовку, приближенную по форме к готовой детали с высокими механическими характеристиками.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук по темам АААА-А18-118020790145-0. При проведении испытаний использовалось оборудование ЦКП "Пластометрия" ИМАШ УрО РАН. Выражаем благодарность в проведении экспериментов к.т.н. А.С. Смирнову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC // АМИТ. 2012. № S. C. 373–380.
- Шавнев А.А., Березовский В.В., Курганова Ю.А. Особенности применения конструкционного металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава, армированного частицами SiC. Ч. 1 (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 3(15). С. 3–10.
- 3. Шавнев А.А., Березовский В.В., Курганова Ю.А. Особенности применения конструкционного металлического композиционного материала на основе алюминиевого сплава, армированного частицами SiC. Ч. 2 (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 3(15). С. 11–17.
- Стоякина Е.А., Курбаткина Е.И., Симонов В.Н., Косолапов Д.В., Гололобов А.В. Механические свойства алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных частицами SiC, в зависимости от матричного сплава (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 2(62). С. 62–73.
- Miracle D.B. Metal matrix composites From science to technological significance // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. № 15–16. P. 2526–2540. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027
- Vani V.V., Chak S.K. The effect of process parameters in Aluminum Metal Matrix Composites with Powder Metallurgy // Manufacturing Rev. 2018. V. 5. Ar. N. 7 (13).
- Курбаткина Е.И., Шавнев А.А., Косолапов Д.В., Гололобов А.В. Особенности термической обработки композиционных материалов с алюминиевой матрицей (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 11(59). С. 82–97.
- Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В., Гололобов А.В., Шавнев А.А. Исследование структуры и свойств металлического композиционного материала системы Al-Zn-Mg Cu/SiC // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 40-45.
- Čadek J., Kuchařová K., Zhu S.J. High temperature creep behaviour of an Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si alloy reinforced with silicon carbide particulates // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 283. № 1-2. P. 172-180.

- Čadek J., Kuchařová K., Zhu S.J. Transition from athermal to thermally activated detachment of dislocations from small incoherent particles in creep of an Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si alloy reinforced with silicon carbide particulates // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 297. № 1-2. P. 176-184.
- Ma Z.Y., Tjong S.C. High-temperature creep behaviour of SiC particulate reinforced Al–Fe–V–Si alloy composite // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 278. № 1–2. P. 5–15.
- Кищик М.С., Котов А.Д., Демин Д.О., Кищик А.А., Аксенов С.А., Михайловская А.В. Влияние режимов всесторонней изотермической ковки на деформационное поведение и микроструктуру сплава на основе системы Al-Mg // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 659–666.
- Кищик А.А., Кищик М.С., Котов А.Д., Михайловская А.В. Влияние всесторонней ковки на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al-Mg-Mn-Cr // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 543-549.
- Božić D., Vilotijević M., Rajković V., Gnjidić Ž. Mechanical and Fracture Behaviour of a SiC-Particle-Reinforced Aluminum Alloy at High Temperature // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 494. P. 487–492.
- Wu M.Y., Sherby O.D. Superplasticity in a silicon carbide whisker reinforced aluminum alloy // Scripta Metal. 1984. V. 18. № 8. P. 773–776.
- González-Doncel G., Sherby O.D. Tensile ductility and fracture of superplastic Aluminum-SiC composites under thermal cycling conditions // Metall. Mater. Trans. A. 1996. V. 27. № 9. P. 2837–2842.
- Ларичкин А.Ю., Захарченко К.В., Горев Б.В., Капустин В.И. Физическое моделирование технологического процесса формообразования элементов конструкций из алюминиевого сплава В95 в условиях ползучести // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2016. № 1(70). С. 6–15.
- Luo H., Li W., Li C., Wan M. Investigation of creep-age forming of aluminum lithium alloy stiffened panel with complex structures and variable curvature // Intern. J. Adv. Manufactur. Techn. 2017. V. 91. № 9–12. P. 3265–3271.
- Pickens J.R., Langan T. J., England R.O., Liebson M. A study of the hot-working behavior of SiC–Al alloy composites and their matrix alloys by hot torsion testing // Metall. Mater. Trans. A. 1987. V. 18. № 2. P. 303–312.
- Razaghian A., Yu D., Chandra T. Fracture behaviour of a SiC-particle-reinforced aluminium alloy at high temperature // Compos. Sci. Technol. 1998. V. 58. № 2. P. 293–298.
- Azpen Q.M., Baharudin B.T.H.T., Shamsuddin S., Mustapha F. Reinforcement and hot workability of aluminium alloy 7075 particulate composites: A review // J. of Eng. Sci. Techn. 2018. V. 13. № 4. P. 1034–1057.
- 22. Крючков Д.И., Нестеренко А.В. Обзор экспериментальных исследований деформационного поведения алюмо-матричных композиционных материа-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

лов, дискретно упрочненных карбидом кремния, в состоянии высокотемпературной сверхпластичности и при ползучести // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22. № 2. С. 130–157.

- 23. Смирнов С.В., Крючков Д.И., Нестеренко А.В., Березин И.М., Вичужанин Д.И. Экспериментальное исследование кратковременной неустановившейся ползучести алюмоматричного композита в условиях одноосного сжатия // ВПНИПУ. Механика. 2018. № 4. С. 98–105.
- Пугачева Н.Б., Мичуров Н.С., Сенаева Е.И., Быкова Т.М. Структура и теплофизические свойства алмоматричных композитов //ФММ. 2016. Т. 117. № 11. С. 1188–1195.

- Пугачева Н.Б., Мичуров Н.С., Быкова Т.М. Структура и свойства композиционного материала Al/SiC // ФММ. 2016. Т. 117. № 6. С. 654–660.
- 26. Pugacheva N.B., Malygina I.Yu., Michurov N.S., Senaeva E.I., Antenorova N.P. Effect of Heat Treatment on the Structure and Phase Composition of Aluminum Matrix Composites Containing Silicon Carbide [Electronic resource] [In Russian] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2017. № 6. P. 28–36.
- 27. *Арзамасов Б.Н., Соловьев Т.В.* Справочник по конструкционным материалам. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 640 с.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295:620.178.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ті–10V–2Fe–3AI НА ЕГО ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ВЫСОКОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ

© 2021 г. Ю. Ни^{*a*}, Ч. В. Чжоу^{*a*, *}

^аГлавная государственная лаборатория по механике и контролю качества механических структур, Институт аэрокосмической инженерии, Нанкинский университет аэронавтики и космонавтики, Нанкин, 210016 Китай

*e-mail: zcw@nuaa.edu.cn Поступила в редакцию 17.11.2020 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 10.06.2021 г.

Высокоцикловые усталостные испытания образцов титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al с поверхностными дефектами – царапинами и выбоинами, проводили при различной амплитуде циклических напряжений и различном размере дефектов. Для анализа морфологии усталостного разрушения был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Экспериментальные результаты показали, что присутствие дефектов на поверхности образцов, таких как выбоина или царапина, приводит к снижению усталостной долговечности сплава Ti-10V-2Fe-3Al, а ухудшение сопротивления усталости материала напрямую связано с увеличением глубины дефекта. Места зарождения усталостных трещин были определены с помощью РЭМ-анализа, который локально проводили на краю выбоины и на дне царапины. Кроме того, модели прогнозирования сопротивления усталости для случаев выбоины и царапины соответственно были предложены на основе эмпирической формулы Мураками, и прогнозируемые результаты новых моделей хорошо согласуются с данными испытаний на усталость.

Ключевые слова: кривые *S*–*N* [прочностные характеристики от числа циклов до разрушения], выбоина ударного происхождения, царапина, сопротивление усталости, титановый сплав Ti–10V–2Fe–3Al **DOI:** 10.31857/S0015323021100077

введение

Усталостное разрушение — это основной тип разрушения конструкций, которые при эксплуатации подвергаются циклическим нагрузкам. Усталостное поведение металлических материалов является постоянной темой обсуждения в научной и технической литературе, поскольку оно в значительной степени связано с безопасностью техники и экономичностью ее производства [1–3].

Усталостная долговечность конструкции не только напрямую связана с такими факторами, как материал, тип конструкции и спектр нагрузок, но и зависит от дефектов поверхности, таких как выбоины и царапины, вызванных ударами или царапанием посторонних предметов в процессе производства или обслуживания. Эти дефекты, безусловно, приводят к снижению усталостной долговечности конструкции [4, 5]. Например, на динамические компоненты деталей вертолета легко воздействовать инструментами в процессе изготовления, что приводит к очевидному снижению усталостной долговечности [6]. Посторонние предметы, такие как птицы или мелкие твердые предметы, засасываемые в авиационный двигатель, могут повредить поверхность лопасти двигателя и впоследствии снизить срок службы лопасти двигателя [7—9]. Таким образом, необходимо исследовать влияние вышеупомянутых поверхностных дефектов на усталостную долговечность металлических материалов, чтобы избежать авиационных аварий и в полной мере использовать остаточный ресурс поврежденных конструкций или деталей.

Проектирование с учетом усталостной долговечности является важной технической работой в авиационной промышленности и еще более важной и насущной задачей при проектировании динамических компонентов вертолета [10]. В течение длительного времени для определения усталостной долговечности основных конструкций вертолета используется метод прогнозирования безопасного срока службы, который основан на идеальной ситуации, когда конструкция совершенна [11]. Вместе с тем структурные сбои иногда

происходят до истечения расчетного срока службы из-за наличия неожиданных дефектов или повреждений, которые не учитываются в методе прогнозирования безопасного срока службы. В этом смысле данный метод в действительности не является надежным для предотвращения незапланированных аварийных ситуаций. Другой широко используемой методикой расчета усталости является определение устойчивости к повреждениям, основанное на теории механики разрушения [12–14]. Этот метод предполагает, что начальные небольшие трещиноподобные дефекты неизбежно выходят из материала наружу, и время, когда небольшая трещина вырастает до критической, определяется как усталостная долговечность конструкции. Проверка состояния материала конструкции в этом случае обычно назначается до достижения момента прогнозируемого усталостного разрушения. Метод устойчивости к повреждениям в настоящее время широко используется при оценке усталости материала деталей самолетов с неподвижным крылом, однако этот метод неприменим в случаях, отвечающих динамическим компонентам деталей вертолета, где усталостная трещина будет быстро расти после зарождения под высокочастотной циклической нагрузкой, и это приведет к необходимости установления довольно коротких интервалов проверки или к сложным процедурам проверки [15]. В 1989 г. была предложена более рациональная схема оценки усталости деталей вертолета под названием метод допуска по дефектам, которая постепенно была принята гражданским вертолетным сообществом. Этот метод основан на предположении-допущении, что дефекты возникают в опасной части динамических компонентов деталей вертолета. Впервые метод был применен при проектировании вертолета S-92, и некоторые динамические компоненты вертолета марки NH-90 также были разработаны на основе этого метода [16, 17].

Для динамических компонентов деталей вертолета выбоина и царапина – это часто встречающиеся дефекты поверхности, возникшие в результате авиационного происшествия. Для оценки допуска по дефектам динамического компонента конструкции важной процедурой является испытание материала на усталость. Усталостная прочность и кривая *S*-*N* всегда служат объектами исследования многоцикловой усталости (МЦУ) [18, 19]. Связь между амплитудой возникающего напряжения и усталостной долговечностью может быть проиллюстрирована некоторыми специальными функциональными формами, такими как экспоненциальная, соотношение Баскина (Basquin), формы, использующие закон распределения случайных величин по Вейбуллу (Weibull)-Гнеденко и др. [20]. Зависимость усталостных свойств от факторов окружающей среды может быть непосредственно отражена с помощью некоторых параметров в этих функциях. Возьмем в качестве примера соотношение Баскина: коэффициент усталостной прочности и показатель степени усталостной прочности изменяются в зависимости от температуры немонотонно, но демонстрируют различные тенденции изменения. А именно, при повышении температуры коэффициент усталостной прочности сначала уменьшается, а затем повышается, однако величина показателя усталостной прочности сначала увеличивается, а затем падает [21]. Это означает, что эти параметры могут проиллюстрировать, как сказывается величина температуры на ходе кривой *S*–*N*. Усталостная прочность всегда является ключевым показателем для выбора и оценки конструкционных материалов, ее обычно измеряют ступенчатым методом и методом групповых испытаний [22, 23].

Титановые сплавы широко применяются в аэрокосмической технике из-за их превосходных механических характеристик при низкой удельной плотности [24]. Например, титановый сплав Ti-10V-2Fe-3Al часто используется в основных деталях роторных систем вертолетов и их шасси [25, 26]. Поэтому были проведены МЦУ испытания титанового сплава, и на образцах были нанесены два типичных дефекта (выбоина и царапина) различных размеров. По этим экспериментальным результатам были построены *S*-*N*-кривые для образцов титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al с дефектами различных размеров и получены эмпирические формулы пределов выносливости. Морфология поверхности излома была изучена с использованием метода РЭМ, и для двух указанных дефектов расчетным путем были установлены соответствующие источники зарождения трещин.

МАТЕРИАЛ И ПОДРОБНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом исследования был титановый сплав Ti-10V-2Fe-3Al, типичный металлический материал, часто используемый для изготовления динамических компонентов деталей вертолета. Это сплав близок к Ti сплавам β-типа, его химический состав приведен в табл. 1.

Статические и усталостные испытания гладких образцов

Размеры гладких (т.е. без дефектов на поверхности) усталостного образца и образца для статического растяжения из сплава Ti-10V-2Fe-3Al одинаковы, размеры показаны на рис. 1. Все образцы были изготовлены методом фрезерования, чтобы обеспечить шероховатость поверхности, в соответствии с требованиями, предписанные стандартом Ra = 3.2 мкм, а фактически измеренные значения шероховатости поверхности образцов составляли $Ra = 1.6 \sim 0.2$ мкм. Боковые грани об-

Элемент	Содержание, вес. %	Элемент	Содержание, вес. %	Элемент	Содержание, вес. %
Ti	>84.57	Al	3.30	V	10.00
Y	< 0.001	Fe	1.70	С	< 0.01
Ν	< 0.01	Н	0.001	0	0.10
Rest	< 0.30	—	—	—	—

Таблица 1. Химический состав титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al

разцов были дополнительно отполированы до Ra = 0.8 мкм. Статические испытания на растяжение проводили на электромеханической универсальной испытательной машине (MTS CMT5504) со скоростью деформации $5 \times 10^{-4} \,\mathrm{c}^{-1}$. Испытания на усталость под механическим напряжением с постоянной амплитудой проводили на автоматически регулируемом гидравлическом испытательном стенде (MTS Landmark 370-50) и высокочастотном тестере-устройстве, испытывающем на механическую усталость QBG-200. Волнообразное нагружение синусоидальной формы осуществляли при отношении напряжений R = -1. Частота нагружения в 5 Гц была использована для образцов, подвергавшихся воздействию высокого уровня напряжений ~600 МПа, а частота нагружения в 80 Гц для всех остальных образцов, с учетом временных затрат на их усталостные испытания. Как статические, так и усталостные испытания проводили на открытом воздухе при комнатной температуре около 25°С.

Испытания на усталость образиов с дефектами поверхности

Форма и размеры образцов с выбоиной и царапиной такие же, как и гладких. Дефект царапина располагался на центральной линии образца (линия AB на рис. 1), а дефект выбоина находился в его центральной точке (точка С на рис. 1). Рисунки 2 и 3 иллюстрируют формы дефектов двух типов соответственно. Обработка поверхности дефектных образцов была такой же, как и для гладких образцов. Выбоина была нанесена на поверхность образцов с помощью копровой бабы (CEAST 9350), а нанесение царапины производили с помощью поперечно-строгального станка (ВС6063). Образец при нанесении выбоины закрепляли с обоих концов стальной пластиной, проложенной под ним, чтобы избежать его изгиба при создании дефекта. Размеры исследованных дефектов приведены в табл. 2, в которой перечислено по три глубины для обоих дефектов, поскольку считается, что именно глубина является главной размерной со-



Рис. 1. Форма и размеры образцов сплава Ti-10V-2Fe-3Al.



Рис. 2. Схематическое изображение выбоины.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021



Рис. 3. Схематическое изображение царапины.



Рис. 4. Инженерная кривая и кривая "истинное напряжения—деформация" для сплава Ti–10V–2Fe–3Al, где S_a – амплитуда напряжения циклического нагружения; S_e – предел выносливости; N – количество циклов до разрушения, т.е. усталостная долговечность; C и α – постоянные материала, причем $\alpha > 0$. Для подгонки параметров в уравнении (1) по данным о многоцикловой усталости, приведенным на рис. 5а–5в, использовался метод наименьших квадратов, причем, подогнанные кривые также изображены на указанных рисунках, а подогнанные параметры перечислены в табл. 4.

ставляющей дефекта, определяющей величину сопротивления усталости. Оборудование и условия нагружения при испытаниях на усталость дефект-

Таблица 2. Размеры исследованных дефектов

Тип дефекта	Радиус у дна дефекта, мм	Глубина дефекта, мм
Выбоина	3	0.15 0.25 0.4
Царапина	0.2	0.15 0.25 0.4

ных образцов были такими же, как при испытании гладких образцов.

Усталостные испытания образцов, к которым предъявляются самые жесткие и менее жесткие требования по срокам безаварийной эксплуатации, проводили как на гладких, так и на дефектных образцах. Метод групповых испытаний применяли для тестирования на долговечность образцов, к которым предъявляются менее жесткие требования. Были использованы три группы амплитуд напряжений с соответствующими требуемыми сроками службы около 5×10^4 , 1×10^5 и 5×10^5 циклов, причем было выполнено требование 95%-ной достоверности полученных результатов. Испытания в случае тестирования на усталостную долговечность образцов, к которым предъявляются самые жесткие требования по срокам безаварийной эксплуатации, проводили с использованием метода испытаний "вверх-вниз". Было испытано сопротивление усталости при 10⁷ циклах, при 4-х уровнях амплитуды напряжений и для 5-ти пар деталей узлов, задействованных в режиме "подъем".

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства на растяжение. Инженерная кривая "напряжение—деформация" при статическом растяжении образцов титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al показана на рис. 4, из нее не видно, как можно извлечь явную информацию о величине предела текучести и составить представление о протекании деформационного упрочнения в процессе пластического течения материала. Преобразуем инженерную кривую в кривую "истинное напряжение—деформация" (см. рис. 4), и в качестве предела текучести исследуемого материала Ti-10V-2Fe-3Al выберем истинное напряжение, соответствующее остаточной деформации 0.2%. Ряд основополагающих механических свойств на растяжение перечислен в табл. 3.

S–*N* кривая и циклическая прочность. *S*–*N* кривые гладких, а также дефектных образцов сплава

Модуль Юнга Е, МПа	Коэффициент Пуассона v	Предел текучести σ _у , МПа	Предел прочности σ _u , ΜΠа
106000	0.34	1098	1170

Таблица 3. Статические механические свойства титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al

Ti-10V-2Fe-3Al приведены на рис. 5, на котором вертикальные координаты обозначают амплитуды напряжений циклических нагрузок, а горизонтальные координаты – величины усталостной долговечности. *S*-*N* кривые металлических материалов могут быть выражены трехпараметрической формулой, как показано ниже:

$$S_{\rm a} = S_{\rm e} \left(1 + \frac{C}{N^{\alpha}} \right), \tag{1}$$

где S_a — амплитуда напряжения циклического нагружения; S_e — предел выносливости; N — количество циклов до разрушения, т.е. усталостная долговечность; C и α — постоянные материала, причем $\alpha > 0$. Для подгонки параметров в уравнении (1) по данным о многоцикловой усталости, приведенным на рис. 5а—5в, использовался метод наименьших квадратов, причем, подогнанные кривые также изображены на указанных рисунках, а подогнанные параметры перечислены в табл. 4.

Сопротивление усталости образцов с выбоинами и царапинами в зависимости от глубины дефекта показано на рис. 6. Оба этих дефекта усиливают снижение сопротивления усталости с увеличением глубины дефекта, и даже самые маленькие дефекты, глубиной 0.15 мм, изученные в данной работе, могут вызвать очевидное снижение сопротивления усталости. Кроме того, образец с царапиной вызывает большее снижение сопротивления усталости, чем образец с выбоиной при одинаковой глубине дефекта. Источники усталостного разрушения, как правило, выявляются на дне царапины и на краю выбоины. На дне царапины возникает более высокая концентрация напряжений, когда два дефекта имеют одинаковую глубину. Таким образом, это может быть объяснением того, что царапина приводит к большему снижению сопротивления усталостни, чем выбоина, как показано на рис. 6. Более подробное обсуждение источников усталостного разрушения будет представлено в следующем разделе настоящей статьи.

Морфология поверхности усталостного излома

Поверхность разрушения дефектных образцов после усталостных испытаний наблюдали РЭМ методом. В образцах для РЭМ исследований дефекты в виде выбоины имели размеры: радиус R = 3 мм и глубина D = 0.25 мм, в то время как де-

фекты в виде царапины имели размеры R = 0.2 мм и глубиной D = 0.25 мм. Эти два размера дефектов определяются как стандартные размеры для дефектов типа выбоина и царапина, которые могут статистически покрывать 90% размеров этих двух дефектов, обнаруженных в динамических компонентах деталей вертолета [27]. Общий вид поверхности усталостного разрушения образца сплава Ti-10V-2Fe-3Al с выбоиной показан на рис. 7. из которого видно, что поверхность усталостного разрушения проходит через дефект. Участок разрушения можно разделить на три области, как показано на рис. 7, первая область является областью зарождения трещины, вторая - область распространения трещины, а третья – область долома. Наблюдаются расходящиеся линии, сходящиеся к источнику инициирования трещины в первой области, и четко идентифицируемая демаркационная линия существует между второй областью распространения трещины и третьей областью окончательного разрушения (долома). Источник инициации усталостного разрушения находится на краю дефекта. Этот факт интерпретируется так, что дно выбоины несет остаточное сжимающее напряжение, которое повышает сопротивление материала усталости. Напротив, на краю выбоины существует остаточное растягивающее напряжение, которое усиливает там локальное растягивающее напряжение под усталостной нагрузкой, что способствует возникновению усталостной трещины. Две области, отмеченные на рис. 7а литерами А и В, были выбраны для дальнейшего наблюдения с большим увеличением. Область А (рис. 7б) демонстрирует тонкую текстуру, указы-

Таблица 4. Подгоночные параметры *S*–*N* кривых для гладких и дефектных образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al

Тип образца	Глубина дефекта, мм	<i>S</i> _e , МПа	С	α
Гладкий	—	416.4	8144	0.9025
	0.15	382.8	142.7	0.5393
С выбоиной	0.25	361.9	39.61	0.4212
	0.40	294.0	4131289	1.4990
	0.15	367.7	21.71	0.4428
С царапиной	0.25	319.0	8 598 8115	1.8266
	0.40	279.0	3085029	1.4965



Рис. 5. Экспериментальная величина усталостной долговечности и установленные подгонкой *S*–*N* кривые для образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al. (а) гладкие образцы; (б) образцы с выбоиной, (в) образцы с царапиной.



Рис. 6. Зависимость сопротивления усталости от глубины дефекта поверхности образца титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

вающую на область A как источник усталостной трещины, а область B (рис. 7в) определяет границу между поверхностью мелкозернистого излома и поверхностью крупнозернистого разрушения, которые являются типичной зоной распространения трещины и областью долома.

На рис. 8 показана морфология поверхности усталостного разрушения образца сплава Ti-10V-2Fe-3Al с царапиной. На РЭМ изображении рис. 8а, 8б линии расходятся от *дна* царапины вблизи боковой стороны образца, где, как полагают, находился источник усталостной трещины. Для царапины локальное остаточное напряжение и пластическая деформация незначительны по сравнению с этими же характеристиками для выбоины. Максимальной величины локальное растягивающее напряжение локализовано действовало в нижней части канавки царапины, являвшейся концентратором напряжений. Итак, усталостная трещина инициируется в указанном месте по вполне понятным причинам.

Увеличенные РЭМ-изображения области источника усталостной трещины (область A) и границы между зоной распространения трещины и областью долома (область B) показаны на рис. 86 и в соответственно. При наблюдении поверности разрушения образцов сплава Ti-10V-2Fe-3Al с выбоиной и царапиной можно обнаружить сходство между изломами. Каждую из поверхностей усталостного излома дефектных образцов с выбоиной и царапиной можно разделить на три области: область зарождения усталостной трещины, область распространения трещины и область окончательного разрушения. Кроме того, усталостные трещины возникают на дефектах обоего вида, нанесенных на поверхность изучаемых образцов.







Рис. 7. Морфология поверхности усталостного разрушения образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с выбоиной: (а) общий вид; (б) область инициации усталостной трещины; (в) граница между зоной распространения усталостной трещины и зоной долома.

С другой стороны, различие особенностей морфологии поверхностей усталостного разрушения в этих двух случаях очевидно. Для дефекта типа выбоины источник усталостного разрушения локализован, как правило, на краю дефекта, тогда как в случае царапины источник находится у дна дефекта.







Рис. 8. Морфология поверхности усталостного разрушения образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с царапиной: (а) общий вид; (б) увеличенное изображение области инициации усталостной трещины; (в) увеличенное изображение границы между зоной распространения усталостной трещины и зоной долома.

Эмпирическая формула сопротивления усталости образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al с дефектами

Размер и форма являются двумя ключевыми параметрами дефекта при оценке сопротивления усталости металлической конструкции, содержа-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

1	0	7	2
	v	'	~

Материал	Тип дефекта	c_1	<i>c</i> ₂	<i>c</i> ₃
Мартенситная сталь	Искусственно-привнесенный дефект	1.43	120	1/6
Сплав Ti-10V-2Fe-3Al	Выбоина	1.43	2156	0.361
	Царапина	1.43	2824	0.469

Таблица 5. Значения подгоночных параметров прогностической модели Мураками усталостной долговечности материалов

Таблица 6. Сравнение прогнозируемых значений сопротивления усталости с использованием оригинальной модели Мураками и модифицированной модели с экспериментальными данными, полученными на дефектных образцах титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al

Тип дефекта	Глубина, мм	√ <i>area</i> , мкм	σ _f , МПа испытан.	σ _f , МПа с параметрами из [23]	Ошибка, %	σ _f , МПа с модифицированными параметрами	Ошибка, %
	0.15	434	392	255	34.9	403	2.8
Выбоина	0.25	635	378	239	36.8	352	7.4
	0.4	900	294	226	23.1	310	5.4
	0.15	207	374	288	23.0	374	0.0
Царапина	0.25	289	319	272	14.7	320	0.3
	0.4	387	279	260	6.8	279	0.0

щей дефект. Конфигурация дефекта на практике может быть сложной, поэтому иногда трудно эффективно определить его размер, который является определяющим для зарождения усталостной трещины. Мураками [28] предложил эмпирическую модель прогнозирования сопротивления усталости металлической конструкции. В его модели размер дефекта обобщается как некий эквивалент размера дефекта – это квадратный корень из площади дефекта, проецирующейся на плоскость, параллельную направлению глубины дефекта. Сопротивление усталости металла считается возрастающим с его твердостью, поскольку усталостное разрушение металлического материала считается связанным с локальной пластичностью, а металл с более высокой твердостью обычно имеет более высокий предел текучести. Модель прогнозирования сопротивления усталости Мураками представлена в следующем виде:

$$\sigma_{\rm f} = \frac{c_1 \left(H_{\rm V} + c_2 \right)}{\left(\sqrt{area} \right)^{c_3}},\tag{2}$$

где $\sigma_{\rm f}$ — это сопротивление усталости (МПа), $H_{\rm V}$ — твердость по Виккерсу (кгс/мм²) и \sqrt{area} — квадратный корень из эквивалентного размера дефекта (мкм). При этом, c_1 , c_2 и c_3 являются подгоночными параметрами модели, величина которых устанавливается в результате обработки данных усталостных испытаний материала. Для мартенсит-

ной стали, исследованной Мураками, значения параметров приведены в табл. 5.

Они являются подстраиваемыми параметрами, когда эта модель используется для других металлических материалов. В этом исследовании значения сопротивления усталости образцов титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al с дефектами в виде выбоины и царапины на поверхности также были рассчитаны по формуле Мураками, а эквивалентные размеры дефектов для выбоины и царапины, как показано на рис. 2 и 3, рассчитаны из следующих соображений.

Для выбоины:

$$area = R^2 \arccos \frac{R-D}{R} - (R-D)\sqrt{2RD - D^2}.$$
 (3)

Для царапины:

area = tg10°D² + 2RD(1 - tg10°) +
+
$$\left(\frac{\pi}{2} + tg10° - 2\right)R^2$$
. (4)

Непосредственное использование значений параметров Мураками в этом исследовании привело бы к значительной недооценке сопротивления усталости, как можно видеть из табл. 6. Расхождения можно интерпретировать как то, что модель Мураками была обобщена на основе серии усталостных испытаний мартенситной стали с дефектами обработанной поверхности. Отметим, что у нас и материал, и тип дефектных образцов были отличны от того, что изучал Мураками. "Отфрезерованные" дефекты влияют на сопротивление усталости металлического материала просто через введение концентрации напряжений в области дефекта. Однако для дефектов типа выбоины или царапины, помимо локальной концентрации напряжений при циклических нагрузках, местные остаточные напряжения и локальная пластичность и локальное начальное повреждение могут играть значительную роль в достигаемом уровне сопротивления усталости. Дефекты, изученные в этой статье, приводят к необходимости учета более сложных факторов, влияющих на поведение характеристики усталости материала.

Кроме того, особенности состояния локального остаточного напряжения, пластичности, а также локального начального повреждения весьма различны для дефектов типа выбоины и типа царапины, поэтому нельзя использовать один и тот же набор эмпирических параметров, соответствующих сопротивлению усталости для этих двух дефектов одновременно. Здесь значения параметров модели были установлены с использованием экспериментальных данных отдельно для дефектов типа выбоины и типа царапины (как указано в табл. 5), причем, во всех случаях величина коэффициента c_1 была одинакова.

В табл. 6 проведено сравнение значений сопротивления усталости, предсказанных модифицированными моделями, с результатами испытаний на усталость. Проведенное сравнение указывает на особенно хорошее совпадение для случая дефекта, представленного поверхностной царапиной. Таким образом, приведенные выше формулы с модифицированными значениями параметров могут быть использованы для прогнозирования сопротивления усталости титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al с часто возникающими дефектами (типа выбоины или поверхностной царапины). Отметим, что эти два набора значений параметров для дефектов типа выбоины и царапины экстраполированы из экспериментальных данных, отвечавших дефектам с размерами в определенном диапазоне. Эти наборы следует использовать с осторожностью, когда размер дефекта или его конфигурация выходят за эти пределы.

выводы

В настоящем исследовании были проведены усталостные испытания для изучения влияния дефектов — выбоины или царапины поверхности образца титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al, на его усталостные свойства. Трехпараметрические формулы для S-N-зависимостей были получены по результатам испытаний на высокоцикловую усталость. РЭМ была использована для наблюдения морфологии поверхностей усталостного разрушения дефектных образцов для выявления источ-

ников усталостных трещин. Эмпирическое предсказание Мураками относительно сопротивления усталости, примененное для мартенситной стали, было использовано для расчета сопротивления усталости образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al с дефектами, а параметры модели были откалиброваны с учетом экспериментальных результатов испытаний на высокоцикловую усталость образцов исследованного материала. По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы.

1. Небольшие дефекты, такие как выбоина и поверхностная царапина, действительно оказывают негативное влияние на высокие усталостные характеристики титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al, и его сопротивление усталости будет уменьшаться с увеличением глубины дефекта образца. Царапина, по-видимому, оказывает большее влияние на сопротивление усталости сплава по сравнению с выбоиной при той же глубине дефекта и стандартном радиусе.

2. РЭМ-наблюдения поверхностей усталостного разрушения дефектных образцов сплава Ti-10V-2Fe-3Al показывают, что поверхностные дефекты, как правило, являются источниками возникновения усталостных трещин. Источник трещины находится на краю выбоины, где существует локальное остаточное растягивающее напряжение, возникающее при ударе, в то время как для дефекта типа царапины трещина, как доказано, зарождается на дне дефекта, где концентрация локальных напряжений является самой высокой при циклической нагрузке.

3. Величины сопротивления усталости, предсказанные моделью Мураками, которая первоначально использовалась для мартенситной стали, имеют большое отклонение от результатов испытаний на усталость образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al с дефектами типа выбоина и царапина, если используются непосредственно параметры модели Мураками. На основе результатов испытаний на высокоцикловую усталость было откалибровано два набора значений параметров модели для прогнозирования сопротивления усталости образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al с выбоиной и царапиной, соответственно.

Данная работа была спонсирована Национальным Естественно-Научным Фондом Китая (гранты 11872205, 11272147), Общедоступным Фондом Главной Государственной Лаборатории по механике и контролю качества механических структур (грант MCMS-0218G01), а также профинансирована в рамках Программы Развития приоритетных академических исследований для высших учебных заведений провинции Цзянсу.

1074

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang C., Zhao Y., Xin S., Zhou W., Tan C. High cycle fatigue behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr titanium alloy with bimodal microstructure // J. Alloy. Compd. 2016. V. 695. P. 1966–1975.
- Glode S., Klemenc J., Zupani F., Vesenjak M. High-cycle fatigue and fracture behaviours of SLM AlSi10Mg alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2020. V. 30. № 10. P. 2577–2589.
- Singh J., Arora K.S., Shukla D.K. High cycle fatigue performance of cold metal transfer (CMT) brazed C-Mn-440 steel joints // Int. J. Fatigue. 2020. V. 137. P. 105663.
- 4. *Zhan Z., Hu W., Shen F., Meng Q., Pu J., Guan Z.* Fatigue life calculation for a specimen with an impact pit considering impact damage, residual stress relaxation and elastic-plastic fatigue damage // Int. J. Fatigue. 2016. V. 96. P. 208–223.
- Nishimura Y., Yanase K., Ikeda Y., Tanaka Y., Miyamoto N., Miyakawa S., Endo M. Fatigue strength of spring steel with small scratches // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2018. V. 41. P. 1514–1528.
- *Tiong U.H., Jones R.* Damage tolerance analysis of a helicopter component // Int. J. Fatigue. 2009. V. 31. № 6. P. 1046–1053.
- Peters J.O., Boyce B.L., Chen X., McNaney J.M., Hutchinson J.W., Ritchie R.O. On the application of the Kitagawa-Takahashi diagram to foreign-object damage and high-cycle fatigue // Eng. Fract. Mech. 2002. V. 69. № 13. P. 1425–1446.
- Nowell D., Dini D., Duo P. Stress analysis of V-notches with and without cracks, with application to foreign object damage // J. Strain Anal. Eng. Des. 2003. V. 38. № 5. P. 429–441.
- Zhao Z., Wang L., Zhang J., Liu L., Chen W. Prediction of high-cycle fatigue strength in a ti-17 alloy blade after foreign object damage // Eng. Fract. Mech. 2020. V. 241. P. 107385.
- 10. Krasnowski B.R., Rotenberger K.M., Spence W.W. A Damage Tolerance Method for Helicopter Dynamic Components // J. Am. Helicopter Soc. 1991. V. 36. Nº 2. P. 52–60.
- 11. Lazzeri L., Mariani U. Application of Damage Tolerance principles to the design of helicopters // Int. J. Fatigue. 2009. V. 31. № 6. P. 1039–1045.
- 12. *Jones R*. Fatigue crack growth and damage tolerance // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2014. V. 37. № 5. P. 463–483.
- 13. *Tavares S.M.O., de Castro P.M.S.T.* An overview of fatigue in aircraft structures // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2017. V. 40. № 10. P. 1510–1529.
- Ramesh Talreja, Nam Phan. Assessment of damage tolerance approaches for composite aircraft with focus on barely visible impact damage // Compos. Struct. 2019. V. 219. P. 1–7.

- Giglio M., Beretta S., Mariani U., Ratti G. Defect tolerance assessment of a helicopter component subjected to multi-axial load // Eng. Fract. Mech. 2010. V. 77. № 13. P. 2479–2490.
- 16. *Adams D.O., Tritsch D.E.* Flaw tolerance substantiation test results for S-92 dynamic components/The 28th European Rotorcraft Forum, Bristol, UK, 2002.
- Struzik A. NH90 Qualification According to Damage Tolerance// Icaf Structural Integrity Influence of Efficiency & Green Imperatives. 2011. P. 877–897.
- Wang B., Zhang Z., Shao C., Duan Q., Pang J., Yang H., Li X., Zhang Z.F. Improving the high-cycle fatigue lives of Fe-30Mn-0.9C twinning-induced plasticity steel through pre-straining // Metall. Mater. Trans. A. 2015. V. 46. № 8. P. 3317-3323.
- Shiozawa K., Lu L., Ishihara S. S-N curve characteristics and subsurface crack initiation behavior in ultralong life fatigue of a high carbon-chromium bearing steel // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2001. V. 24. N

 Nº 12. P. 781–790.
- 20. *Yao W.X.* Fatigue life prediction of structures. National Defence Industry Press, 2003.
- Qiu Y., Pang J.C., Zhang M.X., Zou C.L., Li S.X., Zhang Z.F. Influence of temperature on the high-cycle fatigue properties of compacted graphite iron // Int. J. Fatigue. 2018. V. 112. P. 84–93.
- 22. Pollak R., Palazotto A., Nicholas T. A simulation-based investigation of the staircase method for fatigue strength testing// Mech. Mater. 2006. V. 38. № 12. P. 1170–1181.
- Zhang X.P., Zhang C.C., Xing H.N. Test Study on Fatigue Property for Forging and Casting Steels of Grade E // Adv. Mater. Res. 2013. V. 712–715. № 1. P. 82–86.
- Kumar R.K., Sampathkumaran P., Seetharamu S., Kumar S.A., Pramod T., Naveen G.J. Investigation of shot peening effect on titanium alloy affecting surface residual stress and roughness for aerospace applications // Second Structural Integrity Conference & Exhibition. 2018. Procedia Structural Integrity. 2019. V. 14. P. 134–141.
- Liu Y., Qu N. Obtaining high surface quality in electrolyte jet machining tb6 titanium alloy via enhanced product transport // J. Mater. Process. Technol. 2020. V. 276. P. 116381–116381.
- 26. *Liu J., Sun J., Zaman U.K.U., Chen W.* Influence of wear and tool geometry on the chatter, cutting force, and surface integrity of tb6 titanium alloy with solid carbide cutters of different geometry // Strojniski Vestn. J. Mech. Eng. 2020. V. 66. № 12. P. 709–723.
- van der Walt J.P., Nurick A. Static pressure distribution in the inlet of a helicopter turbine compressor // J. Aircr. 1994. V. 31. № 6. P. 1411–1413.
- Murakami Y. Metal Fatigue: Effects of small defects and non-metallic inclusions // Mater. Corros. 2003. V. 54. № 3. P. 198. Elsevier Science, 2002. 369 p.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 536.425:620.19

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПОВЕДЕНИЕ ПРИ КОРРОЗИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Al_{0.5}FeCrNiTi_{0.25 – x}Si_x

© 2021 г. А. Ибрахим^{*a*}, М. Али^{*b*, *}, М. А. Сиддики^{*b*, *c*}, М. Шакеель^{*d*}, В. Ахмад^{*d*}, С. Джамеель^{*d*}, С. Хайат^{*d*}, М. Дж. Афзал^{*d*}, А. С. Шейх^{*d*}, М. А. Имам^{*d*}, М. А. Аршад^{*d*}

^аКафедра металлургии и материаловедения, Факультет химической, металлургической и полимерной инженерии, Иженерно-технологический университет, Grand Trunk Road ("Великий Колесный Путь"), Лахор, пров. Пенджаб, 54890 Пакистан ^bИнститут материаловедения, Научно-технический университет Китая,

ул. Цзиньчжай, 96, Хэфэй, пров. Аньхой, 230026 Китайская Народная Республика

^сКафедра металлургии, Химико-технологический факультет, Иженерно-технологический

университет им. Н.Э. Диншоу, Университетская Road, Карачи, пров. Синд, 75270 Пакистан

^dИнститут перспективных материалов, Университет Бахауддина Закарии,

институт перспективных митериалов, 9 ниверситет Бахауобини Закари Мултан. пров. Пенджаб. 60800 Пакистан

> *e-mail: ali 1@mail.ustc.edu.cn Поступила в редакцию 31.12.2020 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 17.06.2021 г.

Разработаны новые высокоэнтропийные композиции сплавов с одинаковой концентрацией валентных электронов (Al_{0.5}FeCrNiTi_{0.25 - x}Si_x), и с молярным отношением x = 0.09, 0.125 и 0.25. Микроструктуру и коррозионное поведение исследовали с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и электрохимических исследований в 3.5 вес. %-ном растворе NaCl при комнатной температуре. Увеличение молярного отношения x в сплавах Al_{0.5}FeCrNiTi_{0.25 - x}Si_x стабилизировало гранецентрированную кубическую фазу. Среди изученных композиций, сплав Al_{0.5}FeCrNiTi_{0.12}Si_{0.12} обладал хорошей коррозионной стойкостью, проявляя наименьшую плотность коррозионного тока I_{corr} , самое высокое сопротивление переносу заряда R_{ct} ($R_{\Pi3}$) с емкостным значением C_{dl} (C_{\PiC}) двойного слоя и самым низким коэффициентом Варбурга (б).

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, Al–Fe–Cr–Ni–Ti–Si, микроструктура, коррозионная стойкость, электрохимические исследования

DOI: 10.31857/S001532302110003X

введение

После публикации пионерских работ [1, 2] были изучены сотни высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), обнаружены перспективные для применения механические и коррозионные характеристики [3], а также необъяснимые свойства, поставившие перед исследователями ряд фундаментальных вопросов [4–9]. Ключевая концепция, лежавшая в основе целесообразности создания ВЭС, состояла в том, чтобы способствовать образованию в них неупорядоченного твердого раствора благодаря максимальному значению конфигурационной энтропии системы. Вместе с тем конфигурационная энтропия не всегда является единственным фактором, определяющим выделение равновесных фаз. Равновесие между твердыми растворами и упорядоченными интерметаллидами определяется энтропией и энтальпией смешения как твердых растворов, так и интерметаллидов, как обсуждалось Рогачевым [4]. В более чем четырехстах ВЭС были идентифицированы двадцать три кристаллические фазы, принадлежащие к кристаллографическим ОЦК-, ГЦК и ГПУ-классам симметрии, как отмечено Miracle и Сенковым в [10]. Среди них наиболее распространенными фазами (в порядке убывания) являются: неупорядоченная ГЦК-фаза, ОЦК фаза, упорядоченная интерметаллическая фаза В2, σ-фаза и гексагональная фаза Лавеса C14. В предыдущем исследовании сплав AlCoCrFeNiTi_r был модифицирован путем удаления Со и снижения содержания Ті (т.е. Al_xCrFeNiTi_{0.25}, где индексы показывают молярное соотношение) с целью снижения себестоимости ВЭС и предотвращения образования в нем фаз Лавеса соответственно [11, 12]. Эта работа была направлена на замену Ti на Si в сплаве Al_xCrFeNiTi_{0 25}, без изменения концентрации валентных электронов (КВЭ)



Рис. 1. Рентгенограммы сплавов Si0.09, Si0.125 и Si0.25 с данными по параметрам решетки (ГЦК фазу можно рассматривать как примитивную кубическую из-за наличия так называемых сверхструктурных отражений). Подчеркнутые значения параметров решетки и индексов Миллера дифракционных линий относятся к ГЦК фазе.

сплава. Затем было исследовано влияние комбинаций $Ti_{0.25-x}Si_x$ на микроструктуру и коррозионную стойкость сплавов $Al_{0.5}$ FeCrNi $Ti_{0.25-x}Si_x$. КВЭ была рассчитана как средневзвешенное значение компонентов сплава, т. е., $KB\Im = \sum_{i=1}^{n} c_i \times (KB\Im)_i$; где c_i и (KBЭ)_i представляют концентрацию и KBЭ отдельных элементов соответственно.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Разработка сплавов и микроструктурные исследования

Три слитка ВЭС с номинальным составом $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.25 – x}Si_x (где молярное соотношение *х* принимало значения *x* = 0.09, 0.125 и 0.25, причем, полученные образцы были обозначены как Сплавы Si0.09, Si0.125 и Si0.25 соответственно) были получены электродуговой плавкой составляющих химических элементов чистотой 99.99 вес. % или выше в атмосфере аргона (Ar). Свежелитые слитки гомогенизировали при температуре 1150°С в течение 70 ч в трехзонной вакуумной муфельной печи марки Nabertherm-RS-50/500/A3 в атмосфере Ar (при скорости потока $v_{Ar} = 1.6 \text{ л/ч}$). Кристаллическую структуру полученных образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра марки Bruker D-8 Advance с излучением Cu-*K* α в диапазоне 2 $\theta = 20^{\circ}$ -100°. Микроструктурные наблюдения проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) MIRA3 TESCAN после стандартной металлографической подготовки и травления образцов в растворе HNO₃ : HCl : H₂O (в объемном соотношении 3 : 2 : 1).

Электрохимические исследования

Электрохимическое коррозионное поведение образцов ВЭС исследовали с помощью потенциостата марки Gamry Reference 3000TM в 3.5 вес. % растворе NaCl (при доступе воздуха). Электрохимические анализы проводили с использованием стандартной трехэлектродной ячейки с графитовым стержнем в качестве вспомогательного электрода и Ag/AgCl электродом сравнения. Каждый образец диаметром 10 мм и толщиной 10 мм с припаянной к его задней стенке медной проволокой был смонтирован с фиксацией эпоксидной смолой и использовался в качестве рабочего электрода. Значения всех потенциалов устанавливались с "привязкой" к Ag/AgCl электроду. Перед испытаниями применяли стандартный метод подготовки поверхности. Электрический потенциал на "питающей" клемме при разомкнутой цепи V_{при} контролировали в течение 1800 с, чтобы обеспечить относительно стабильное состояние системы. Потенциодинамические тесты проводили от значений $-1 V_{\Pi P \amalg}$ до $+1 V_{\Pi P \amalg}$ со скоростью сканирования 1 мВ/с. Спектроскопию электрохимического импеданса (СЭЙ) проводили в диапазоне частот от 100 кГц до 1 Гц, с шагом по частоте, равным 10 значениям на единицу значения десятичного логарифма частоты в Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура

На рис. 1 показаны рентгенограммы для трех сплавов, а также оцененный параметр решетки каждой фазы. Незначительные по величине неидентифицированные пики естественно не индексировали. Сплав Si0.09 в основном состоял из неупорядоченной ОЦК-фазы, обычно называемой фазой со структурой A2 [11]. Образцы с более высоким содержанием Si (Si0.125 и Si0.25) представляли собой двухфазные сплавы, содержащие неупорядоченную ОЦК-фазу (присутство-



Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры сплавов (а) Al_{0.5}FeCrNiTi_{0.16}Si_{0.09}, (б) Al_{0.5}FeCrNiTi_{0.125}Si_{0.125} и (в) Al_{0.5}FeCrNiSi_{0.25}.

вали только фундаментальные отражения) и упорядоченную ГЦК-фазу (присутствовали как фундаментальные, так и сверхструктурные отражения). Параметр решетки ОЦК-фазы в сплавах Si0.09 и Si0.125 был примерно одинаковым, однако в сплаве Si0.25 его значение было больше. В случае ГЦК-фазы параметр решетки значительно отличается в сплавах Si0.125 и Si0.25. Используя концепцию, лежащую в основе метода отношения эталонной интенсивности, увеличение доли ГЦК-фазы с очевидностью наблюдается при росте содержания Si. Этот эффект далее иллюстрируется наряду с описанием РЭМ-изображений структуры сплавов. Из рис. 2 ясно, что в микроструктуре каждого сплава присутствует две фазы: непрерывная (яркая область на РЭМ-изображении) и прерывистая (темная область на РЭМ-изображении). Элементный состав, отвечающий темным и светлым областям, оцененный с помощью РЭМ-ЭДС метода (энерго-дисперсионной спектроскопии), приведен в табл. 1. В сплаве с наименьшим содержанием Si (Si0.09) сегрегация Ті в матрице привела к образованию богатой Ті вторичной фазы, с очень малой объемной долей (темная область). Объемная доля этой фазы была слишком мала, чтобы привести к появлению пиков заметной интенсивности на рентгеновских дифрактограммах.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

Сплав	Область	Объемная доля	Al	Fe	Cr	Ni	Ti	Si
	Номинально		13.3	26.6	26.6	26.6	4.2	2.4
Al _{0.5} FeCrNiTi _{0.16} Si _{0.09}	светлая		12.0	25.4	27.9	28.6	3.3	2.5
	темная		1.9	18.5	24.7	5.8	46.9	1.9
	Номинально		13.3	26.6	26.6	26.6	3.3	3.3
Al _{0.5} FeCrNiTi _{0.125} Si _{0.125}	светлая	62%	24.1	13.3	6.8	46.2	7.8	1.6
	темная	38%	11.2	26.5	28.0	26.7	4.1	3.2
	Номинально		13.3	26.6	26.6	26.6	0	6.6
Al _{0.5} FeCrNiSi _{0.25}	светлая	49%	24.3	17.5	12.6	42.4	0	3.0
	темная	51%	5.0	33.3	36.3	18.9	0	6.2

Таблица 1. Оценка величины объемной доли и элементный состав двух фаз в сплавах $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.25 – x}Si_x, по данным РЭМ-ЭДС анализа

Таблица 2. Значения плотности электрического тока коррозии ($I_{\text{кор}}$) и потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$) ВЭС в 3.5-вес. % растворе NaCl, полученные при обработке данных по ПД поляризации

Сплав	$I_{\rm Kop}, {\rm A/cm}^2$	$E_{\rm кор},$ мВ
Al _{0.5} CrFeNiTi _{0.16} Si _{0.09}	1.5×10^{-6}	-562
Ale -CrFeNiTieSie	2.1×10^{-6}	-786
110.501101110.125010.125	0.72×10^{-6}	-597
Al _{0.5} CrFeNiSi _{0.25}	1.3×10^{-6}	-595

Это означало, что ОЦК-фаза, идентифицированная на соответствующих рентгенограммах, принадлежала основной фазе (рис. 2а). Уменьшение содержания Ті (и увеличение содержания Si) повлияло на относительную растворимость химических компонентов сплава, и микроструктуры содержали две составляющие фазы, что также видно из соответствующих рентгенограмм. Рентгенограмма образца Si0.125 (рис. 1) показывает, что объемная доля ГЦК фазы была меньше, чем доля ОЦК-фазы. Следовательно, о фазе малой объемной доли (темная область) на рис. 26 можно говорить, как о ГЦК-структуре, исключительно богатой Fe и Cr. Дальнейшее увеличение содержания Si с 0.125 до 0.25 увеличило объемную долю ГЦК-фазы с 38 до 50%. Это означало, что прерывистая фаза (темная область) на рис. 2в была ГЦК-фазой, и она также была богата Fe и Cr.

Стабильность фазы обычно обсуждается на основе соображений о концентрации валентных электронов. Ожидается [9], что при КВЭ≥8 должна наблюдаться одиночная ГЦК фаза, при КВЭ ≤ 6.87 — одиночная ОЦК фаза, а в промежуточной области должна быть стабильна двухфазная (ГЦК + ОЦК) микроструктура. Поскольку в настоящей работе КВЭ в изучаемых ВЭС была зафиксирована на уровне 7.0, можно сделать вывод, что только КВЭ не может означать стабильность ГЦК или ОЦК фаз.

Электрохимические исследования

Коррозионные свойства с точки зрения плотности коррозионного тока ($I_{\rm kop}$) и коррозионного потенциала (Екор) изучали с помощью потенциодинамического (ПД) анализа, в то время как сопротивление переносу заряда ($R_{\Pi 3}$) и емкость двойного слоя ($C_{\rm ЛC}$) изучали с помощью электрохимического анализа импеданса. На рис.За показаны ПД кривые, полученные по результатам электрохимических исследований поведения трех образцов в 3.5-вес. % растворе NaCl. Из-за электрохимических реакций (в полу-ячейке), соответствующая катодная ветвь для каждого сплава двигалась в сторону большей отрицательной плотности тока, что соответственно влияло на его анодную ветвь. Увеличение содержания Si (и уменьшение содержания Ti) первоначально привело к увеличению отрицательных значений $E_{\text{кор}}$: со значения -562 мВ для сплава Si0.09 до значения -786 мВ для сплава Si0.125 (см. табл. 2). Для тех же сплавов значение Ікор увеличилось с 1.5 × 10⁻⁶ до 2.1 × 10⁻⁶ А/см² (см. табл. 2). Дальнейшее увеличение числа атомов Si и удаление Ti (сплав Si0.25) уменьшило значения $E_{\text{кор}}$ до -595 мВ и $I_{\text{кор}}$ до 1.3×10^{-6} А/см². Эти значения *I*_{кор} показали ту же величину плотности электрического тока (в мкА/см²), которая наблюдалась в других исследованиях по ВЭС сплавам [7, 8].



Рис. 3. (а) Кривые потенциодинамической (ПД) поляризации сплавов $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.16}Si_{0.09}, $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.125}Si_{0.125} и $Al_{0.5}$ FeCrNiSi_{0.25} и (б) та же ПД кривая сплава $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.125}Si_{0.125}, показывающая "вторые" значения $E_{\text{кор}}$ и $I_{\text{кор}}$.

Кроме того, в сплаве Si0.125 дальнейшее увеличение потенциала коррозии уменьшало ток, и, следовательно, наблюдались также вторые значения $I_{\text{кор}}$ и $E_{\text{кор}}$, как показано на рис. 3б. Значения $E_{\text{кор}}$ сплава Si0.125 и сплава Si0.25 стали одинаковыми (т.е., ~-595 мВ). Однако самое низкое значение $I_{\text{кор}}$ (т.е., $0.72 \times 10^{-6} \text{ A/см}^2$) показывает высокую коррозионную стойкость сплава Si0.125 в исследуемом водном растворе (3.5 вес. % NaCl). Подобная тенденция коррозионной стойкости также может быть объяснена с точки зрения высокого сопротивления переносу заряда ($R_{\Pi3}$) и емкости двойного слоя ($C_{\rm AC}$), как это наблюдается в СЭИ анализе и обсуждается ниже.

На рис. 4а показаны кривые Найквиста для трех образцов, полученные по результатам испытания этих образцов в 3.5 вес. % растворе NaCl. Каждый график Найквиста имеет вид полуокружностей с центром, лежащим ниже оси x, во всем диапазоне частот. Такая конфигурация кривых описывает типичную особенность, характерную для пассивирующих пленок, разработанных для металлических материалов, таких как сплавы на основе Fe [13], и сплавы на основе Ti [14]. Описанная особенность – протяженная по масштабу немонотонность на годографе Найквиста (большая полуокружность) — наблюдалась для сплава Si0.125, что свидетельствовало о высоком межфазном сопротивлении переносу заряда ($R_{\Pi 3}$). С другой стороны, меньшие полуокружности для других образцов отвечали более низкому межфазному $R_{\Pi 3}$, что свидетельствовало о более высокой электропроводности образцов этих композиций. Высокая электропроводность поддерживает свободный поток электронов на границе раздела электрод—электролит [15], что указывает на более низкую стойкость к электрохимической коррозии.

Диаграммы Боде представлены на рис. 4б. В диапазоне низких и средних частот график величины Боде каждого сплава демонстрировал линейную зависимость с наклоном -0.46, -0.42 и -0.45 для сплавов Si0.09, Si0.125 и Si0.25, соответственно (а не знакомый наклон "минус один" связан с простой *RC*-электрической схемой), в то время как значения фазового угла приближались к значениям от 15° до 20°. В высокочастотной области линии стали (как минимум) горизонтальными, а фазовый угол приблизился к 0°. Это характерный отклик емкостного поведения при высокой частоте с импедансом Варбурга (Z_w) при переходе на более низкую частоту. Для интерпретации электрохимического отклика соответствующие данные были смоделированы с помощью электрической эквивалентной схемы, показанной на рис.4в. Эта модель-схема состоит, с одной стороны, из емкости $Z_{CPE}(o)$ и сопротивления R_o внешней оксидной пленки, а также емкости Z_{CPE}(i) и сопротивления R_i внутренней (барьерной) оксидной пленки и, с другой стороны, из диффузионных процессов, представленных импедансом Варбурга (Z_w), и "включенного последовательно" сопротивления (R_s) 3.5-вес. % раствора NaCl, что было хорошо согласуется с экспериментальными данными. Величина сопротивлений R_o и R_i складывалась из значений сопротивления переносу заряда (R_{П3}) через пассивирующий слой. В свою очередь, Z_{СРЕ}(о) и Z_{СРЕ}(і) связаны с величинами емкостного сопротивления двухслойной пассивирующей пленки СДС [16, 17]. Вместо емкостного сопротивления использовался элемент с постоянным сдвигом по фазе (СРЕ) в степени *п* для учета неидеального поведения емкостных элементов, из-за различных неоднородностей поверхности, таких как локальные неоднородности



Рис. 4. Спектры импеданса для сплавов $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.16}Si_{0.09}, $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.125}Si_{0.125} и $Al_{0.5}$ FeCrNiSi_{0.25}. (a) График Найквиста, (б) диаграмма Боде, (в) эквивалентная электрическая схема.

заряда, многофазные области, дислокации, границы зерен, шероховатость поверхности, примеси, адсорбированные частицы, изменения состава и стехиометрии и т.д. [10, 18]. Импеданс СРЕ был представлен $Z_{\text{CPE}} = (1/Y^{(o)})$ (*i* ω)^{-*n*} [13]; здесь Z_{CPE} – импеданс СРЕ, $Y^{(o)}$ – постоянный параметр СРЕ (Ом⁻¹ см² с⁻ⁿ), i – мнимая единица ($i^2 = -1$), угловая частота ω (рад с⁻¹), и, обычно, 0 < n < 1(n = 1 означает, что СРЕ эквивалентен емкости "чистого" конденсатора). Импеданс Варбурга был рассчитан в терминах коэффициента Варбурга (σ), который рассчитывается по формуле $\sigma = 1/\sqrt{2}(Y^{\circ});$ где $Y^{(o)}$ — постоянный параметр Варбурга, рассчитанный на основе подгонки экспериментальных данных. В табл. 3 приведены параметры эквивалентной электрической схемы для трех сплавов, полученные путем подгонки экспериментальных данных по импедансу. Сопротивление внутреннего барьерного слоя во всех сплавах выше, чем сопротивление внешнего слоя пассивирующей оксидной пленки. Это указывает на то, что коррозионная стойкость сплавов была обеспечена "дуплексной" пассивирующей пленкой, которая связана с внутренним барьерным слоем. Аналогично, во всех исследованных сплавах значения емкости внутреннего слоя выше, чем внешнего слоя. Надо отметить, что оба слоя во всех образцах демонстрировали менее выраженное (чем у простого конденсатора) емкостное поведение (0.75 < n < 0.80) [19]. В целом, подобранная электрическая "эквивалентная" схема подразумевала, что величины сопротивления переносу заряда (связанные с R_0 и R_i) и емкости $Z_{\rm CPE}(0)$ и $Z_{\rm CPE}(i)$ сплава Si0.125 показали самые высокие значения, указывающие на хорошую коррозионную стойкость. Было получено хорошее согласие между экспериментом и подгонкой для всех условий с приемлемой добротностью подгонки, о чем свидетельствуют низкие значения χ -квадрата (10^{-3}).

Как видно из рис. За и 4в, формирование пассивирующей пленки (ее внутреннего и внешнего слоев) определяется влиянием химических элементов, входящих в состав сплавов, на электрохимические реакции. На основе теории пассивации можно выдвинуть гипотезу о том, что наиболее электрохимически активный элемент в сплаве образует внутренний (барьерный) слой и обычно, но не всегда, предпочтительно окисляется на границе раздела металл/барьерный слой по

Параметры	Al _{0.5} FeCrNiTi _{0.16} Si _{0.09}	Al _{0.5} FeCrNiTi _{0.125} Si _{0.125}	Al _{0.5} FeCrNiSi _{0.25}
$R_{\rm s}$, Ом см ²	0.02 (± <i>xy</i>)	0.05 (±xy)	1.86 (± <i>xy</i>)
σ, коэффициент Варбурга	216.47 (± <i>xy</i>)	192.08 (± <i>xy</i>)	223.04 (± <i>xy</i>)
$R_{\rm o}$, внешний слой, Ом см ²	7.28 (± <i>xy</i>)	7.79 (± <i>xy</i>)	3.40 (± <i>xy</i>)
$R_{\rm i}$, внутренний слой, Ом см ²	78.42 (± <i>xy</i>)	83.72 (± <i>xy</i>)	69.18 (± <i>xy</i>)
$Z_{ m CPE}(o)$, внешний слой, м Φ см $^{-2}$	4.39 (± <i>xy</i>)	4.67 (± <i>xy</i>)	3.72 (± <i>xy</i>)
$Z_{ m CPE}(m i),$ внутренний слой, мк Φ см $^{-2}$	44.37 (± <i>xy</i>)	44.79 (± <i>xy</i>)	35.88 (±xy)
<i>n</i> ₁ , внешний слой	0.76	0.77	0.75
<i>n</i> ₂ , внутренний слой	0.77	0.80	0.78
χ^2	5.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	7.5×10^{-3}

Таблица 3.	Параметры	эквивалентной	электрической	схемы	исследуемых	высокоэнтропийных	сплавов
(в 3.5 вес. %	б растворе Na	aCl)					

сравнению с менее активным элементом. Согласно стандартным значениям электродного потенциала, сплавы, изученные в этой работе, могли подвергнуться серии электрохимических окислительновосстановительных "цепных" реакций с образованием оксидов Ti, Al, Cr, Fe, Ni и Si в 3.5-вес. % водном растворе NaCl. Аналогичное исследование сплава AlCoCrFeNiTi, показало сложную природу пассивирующей пленки, в которой внешний слой содержал только TiO_2 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 Cr_2O_3 и Cr(OH)₃, как было установлено по результатам анализа данных рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФС) [12]. Ni в указанном сплаве образовывал интерметаллидные соединения Ni₂Ti и NiTi, что препятствовало образованию на поверхности сплава слоя TiO₂, тем самым снижая коррозионную стойкость сплава [20]. При подобных электрохимических условиях исключено, что Si (в отличии от Ti) способен образовывать SiO₂; поэтому Si может присутствовать в междоузлиях тех участков материала, где локализованы интерметаллидные или оксидные фазы [7, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено влияние относительной доли Ті и Si на микроструктуру и коррозионные свойства сплавов $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.25 – x}Si_x. Увеличение молярного отношения Si с 0.09 до 0.25 способствовало формированию ГЦК-фазы. Потенциодинамические тесты и электрохимическая спектроскопия импеданса показали, что сплав $Al_{0.5}$ FeCrNiTi_{0.125}Si_{0.125} в 3.5-вес. % растворе NaCl продемонстрировал наименьшую плотность тока коррозии ($I_{\text{кор}}$), наибольшие значения сопротивления переносу заряда ($R_{\Pi3}$) и емкости $C_{\text{дс}}$ дуплексной оксидной пленки и наименьшее значение постоянной Варбурга (σ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
- Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. P. 299–303.
- Senkov O.N., Woodward C., Miracle D.B. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys // JOM 2014. V. 66. P. 2030– 2042.
- Rogachev A.S. Structure, Stability, and Properties of High-Entropy Alloys // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. P. 733–764.
- Gorban V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A., Kurilenko D.V. Role of Various Parameters in the Formation of the Physicomechanical Properties of High-Entropy Alloys with BCC Lattices // Phys. Met. Metall. 2018. V. 119. P. 477–481.
- Ivchenko M.V., Pushin V.G., Uksusnikov A.N., Wanderka N. Microstructure features of high-entropy equiatomic cast AlCrFeCoNiCu alloys // Phys. Met. Metall. 2013. V. 114. P. 514–520.
- Gorban' V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A. High-entropy alloys: Interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties // Phys. Met. Metall. 2017. V. 118. P. 970–981.
- Gorbachev I.I., Popov V.V, Katz-Demyanetz A., Popov V., Eshed E. Prediction of the Phase Composition of High-Entropy Alloys Based on Cr–Nb–Ti–V–Zr Using the Calphad Method // Phys. Met. Metall. 2019. V. 120. P. 378–386.
- Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 103505
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

- Liu S., Gao M.C., Liaw P.K., Zhang Y. Microstructures and mechanical properties of AlxCrFeNiTi0.25 alloys // J. Alloys Compd. 2015. V. 619. P. 610–615.
- Liu J., Liu H., Chen P., Hao J. Microstructural characterization and corrosion behaviour of AlCoCrFeNiTi_x highentropy alloy coatings fabricated by laser cladding // Surf. Coatings Technol. 2019. V. 361. P. 63–74.
- Jiang R., Wang Y., Wen X., Chen C., Zhao J. Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 412. P. 214– 222.
- Munirathinam B., Narayanan R., Neelakantan L. Electrochemical and semiconducting properties of thin passive film formed on titanium in chloride medium at various pH conditions // Thin Solid Films. 2016. V. 598. P. 260–270.
- Martha S., Mansingh S., Parida K.M., Thirumurugan A. Exfoliated metal free homojunction photocatalyst prepared by a biomediated route for enhanced hydrogen evolution and Rhodamine B degradation // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. P. 1641–1653.

- Souza M.E.P., Lima L., Lima C.R.P., Zavaglia C.A.C., Freire C.M.A. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2009. V. 20. P. 549–552.
- Navarro Laboulais J., Amigó Mata A., Amigó Borrás V., Igual Muñoz A. Electrochemical characterization and passivation behaviour of new beta-titanium alloys (Ti₃₅Nb₁₀Ta-xFe) // Electrochim. Acta. 2017. V. 227. P. 410-418.
- Shi Y., Yang B., Xie X., Brechtl J., Dahmen K.A., Liaw P.K. Corrosion of Al xCoCrFeNi high-entropy alloys: Alcontent and potential scan-rate dependent pitting behavior // Corros. Sci. 2017. V. 119. P. 33–45.
- Robin A., Carvalho O.A.S., Schneider S.G., Schneider S. Corrosion behavior of Ti–xNb–13Zr alloys in Ringer's solution // Mater. Corros. 2008. V. 59. P. 929–933.
- Ohtsu N., Masahashi N., Mizukoshi Y. Angle resolved XPS studies on an anodic oxide formed on Ti–Nb–Sn alloy and the photo-induced change in carbon contaminants adsorbed on its surface // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 6052–6055.
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 10, с. 1083–1090

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И УПРОЧНЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

© 2021 г. А. Парвеен^{а,} *, Н. Р. Чаухан^а, М. Сухаиб^b

^aОтделение автоматизации машиностроения, Делийский технический университет для женщин им. Индиры Ганди, Нью-Дели, 110006 Индия ^bИнженерно-технический факультет, Университет Джамия Миллия Исламия, Нью-Дели, 110025 Индия *e-mail: aasiyaparveen346@gmail.com Поступила в редакцию 07.02.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г. Принята к публикации 10.06.2021 г.

В рамках данного исследования, методом порошковой металлургии были созданы алюминиевые гибридные композиты, в которых в качестве армирующего материала выступали частицы Si_3N_4 и ZrO₂. Композитный порошок, синтезированный в соответствии с массовым процентом армирования, сначала подвергали измельчению в планетарной шаровой мельнице при 600 об/мин в течение 0.5 и 2.5 ч, а затем компактифицировали при 420 МПа. Компактированные композиты выдерживали в муфельной печи для спекания при температуре 550°С в контролируемой атмосфере в течение 30 минут. Изучено влияние времени обработки в шаровой мельнице, а также весового процента армирования, на микроструктуру, удельный вес (плотность) и твердость полученных композитов. Результаты РЭМ-микроскопии показали, что частицы Si_3N_4/ZrO_2 после механо-синтеза композитов были распределены в объеме матрицы однородно, причем с увеличением продолжительности механообработки число кластеров убывало. Было также отмечено, что при больших временах помола и высоких весовых процентах (вес. %) армирующих частиц удельный вес синтезированных композитов возрастал с параллельным снижением пористости материала. Наконец, было обнаружено, что микротвердость композитов также улучшилась благодаря дисперсности и однородности пространственного распределения высокопрочных керамических элементов армирующей подсистемы, встроенной в матрицу.

Ключевые слова: гибридные композиты, шаровая мельница, спекание, время измельчения, пористость

DOI: 10.31857/S0015323021100090

введение

Композиты с металлической матрицей (ММК) получили больший спрос в конструкционных приложениях из-за их превосходных свойств по сравнению с монолитными материалами [1]. В композитах с алюминиевой матрицей (АМК) высокопрочный металлический или неметаллический материал, или оба были усилено алюминиевой матрицей низкого удельного веса, благодаря чему свойства композитов улучшились [2]. Фактом стало то, что АМК композиты привлекли большое внимания в автомобильной и аэрокосмической промышленности из-за своего малого удельного веса и высокого отношения удельной прочности [3]. Армирование АМК керамическими включениями привело к превосходным свойствам [4-7]. В производстве АМК наиболее широко используют керамики SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, B₄C, ZrO₂ [5, 8]. По сравнению с одинарно армироваными композитами, алюминиевые гибридные композиты демонстрируют значительно улучшенное поведение при испытаниях. Свойства композитов зависят от различных факторов, поэтому для получения оптимальных свойств очень важно выбрать подходящий способ армирования и изготовления. Усиленные армирующими частицами АМК могут быть получены широко используемыми твердотельными или жидкостными технологиями [9, 10]. Среди всех возможных технологий изготовления порошковая металлургия (ПМ) является наиболее перспективным и универсальным методом, поскольку она дает больше преимуществ, чем любой иной метод создания алюминиевых гибридных композитов [11]. Во-

Свойство	α -Si ₃ N ₄	ZrO ₂
Чистота	97.50%	99.9%
Средний размер частиц	10 мкм	30—50 нм
Структура	Тригональная	ГПУ
Удельный вес	3.44 г/см ³	5.68 г/см ³
Точка плавления	2170°C	2715°C

Таблица 1. Характеристики порошков α -Si₃N₄ и ZrO₂

первых, реакция на межфазных границах исключается во время технологического ПМ-процесса "формования", поскольку происходит в низкотемпературных условиях по сравнению с процессами литья. Во-вторых, ПМ-технология обеспечивает однородную дисперсность частиц порошка. что приводит к превосходным свойствам композитов [12–14]. Кроме того, с помощью этой (ПМ) методики также могут быть получены с высокой точностью "конструкционные" элементы сложной сетчатой формы [15]. Технологический процесс ПМ-"формования" состоит из трех этапов: смешивание/механическое сплавление алюминия и армирующих порошков, уплотнение и последуюшее спекание для достижения прочности [16]. Для улучшения свойств композитов важную роль



Рис. 1. РЭМ-изображения порошков (a) Si_3N_4 и (б) ZrO_2 в состоянии поставки.

играют такие параметры ПМ-процесса, как продолжительность измельчения, тип процесса компактирования, давление при компактировании, тип спекания, время, температура, окружающая среда и т.д. [17, 18]. Бенджамин впервые изобрел метод механической обработки порошка, т.е. метод механического легирования (МЛ) [19]. Смеси "элементарных" порошков измельчали в планетарной шаровой мельнице с мелюшей средой для получения однородного порошкового сплава путем повторяющихся процессов деформации, сварки и механизмов разрушения [20-22]. Много исследований было проведено на композитах на основе алюминия, синтезированных механическим легированием [23-30]. В работе [31] авторы синтезировали композит Al6061/5% Si₃N₄ методом ПМ, причем они механически измельчали композитный порошок в течение различного времени помола: 1.5, 3, 4.5, 6, 8, и 10 ч в высокоэнергетической шаровой мельнице при 700 об/мин и исследовали равномерное диспергирование частиц Si_3N_4 с уменьшением их размера через 10 ч [32]. Авторы также заявили о высокой твердости композитов и ее росте с увеличением продолжительности механического помола [22]. После изучения доступной литературы было отмечено, что не было проведено никаких исследований по композитам Al, армированным частицами Si₃N₄/ZrO₂ и синтезированным методами порошковой металлургии. Эта работа представляет собой попытку синтезировать композит Al-Si₃N₄/ZrO₂ и исследовать влияние различных армирующих компонентов и продолжительности механосинтеза (МС) на морфологию, плотность и твердость означенных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала был использован чистый алюминиевый порошок, который был произведен компанией Otto Chemie India Ltd. Средний размер частиц порошка Al (чистотой 99.9%) составлял ≤44 мкм. В качестве армируюших материалов использовали нитрил кремния $(\alpha$ -Si₃N₄), закупленный у Sigma-Aldrich India Ltd, и двуокись и циркония (ZrO₂) от фирмы Nano-Labs India Ltd. Оба армирующих материала представляли собой керамические частицы, обладающие высокой прочностью. В табл. 1 перечислены характеристики армирующих материалов. Микрофотографии армирующих порошков представлены на рис. 1, который показывает, что частицы Si₃N₄ имеют чешуйчатый тип, а частицы ZrO₂ одинаково дисперсны.

Композиты были изготовлены по ПМ-технологии, и этапы, выполняемые при изготовлении, проиллюстрированы на рис. 2. Количества составляющих композита отмерены на электронных ве-



Рис. 2. Технологические этапы получения АІ-гибридных композитов.

сах, что привело к составам, указанным ниже. После предварительных замеров, композитный порошок затем измельчали в планетарной шаровой мельнице (Fritsch, Германия) при 600 об/мин в течение 0.5 и 2.5 ч. Для получения однородной смеси и уменьшения скопления (кластеризации) частиц в качестве мелющей среды добавляли шарики из нержавеющей стали (диаметром 10 мм), а также 3-вес. % этанола в качестве агента управления технологическим процессом (АУП), причем весовое отношение (ВО) "шары/порошок" устанавливалось на уровне 10 : 1.

Были синтезированы композиции следующих элементных составов:

Чистый Al;

- Al + 3 Bec. % Si_3N_4 ;
- Al + 3 Bec. % Si_3N_4 + 1.5 Bec. % ZrO_2 ;
- Al + 3 Bec. % Si_3N_4 + 3 Bec. % ZrO_2 ;
- Al + 3 Bec. % Si_3N_4 + 4.5 Bec. % ZrO_2 .

После синтеза композитных порошков полученные цилиндрические образцы высотой h = 8 мм и диаметром основания d = 13 мм были отформованы при 420 МПа одноосным гидравлическим прессом. Затем образцы для достижения прочности подвергали спеканию в муфельной печи при температуре 550°С в течение 30 мин в среде аргона. Микроструктуру спеченных образцов, полученных при двух различных временах измельчения, наблюдали методом РЭМ-микроскопии (на приборе марки JOEL-JSM 6510 LV SEM). Кроме того, нами были оценены плотность (уд. вес) и пористость этих композитов.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

Теоретическая плотность (уд. вес) композитов измерена по правилу смеси [33]:

$$D_{\rm th} = \rho_{\rm Al} V_{\rm Al} + \rho_{\rm Si_3N_4} V_{\rm Si_3N_4} + \rho_{\rm ZrO_2} V_{\rm ZrO_2}, \qquad (1)$$

где ρ_{th} – теоретическая плотность (уд. вес) композита, ρ_{Al} , $\rho_{Si_3N_4}$ и ρ_{ZrO_2} – плотность алюминия, нитрида кремния и оксида циркония, V_{Al} , $V_{Si_3N_4}$ и V_{ZrO_2} – объемная доля алюминия, нитрида кремния и оксида циркония в гибридных композитах, соответственно.

Экспериментально плотность композитов измерялась по принципу Архимеда:

$$\rho_{\rm e} = \frac{m}{m - m_{\rm w}} \rho, \qquad (2)$$

где ρ_e – уд. вес композита из эксперимента, а *m* и m_w – вес исследуемого композита на воздухе и в воде, соответственно, ρ – уд. вес воды [г/см³].

Для измерения твердости был использован твердомер Виккерса с нагрузкой 100 кгс и временем экспозиции 10 с. Показания были сняты на трех разных участках поверхности образцов, а затем рассматривали среднее значение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Микроструктура. Хорошо известно, что экстремальная пластическая деформация частиц в процессе измельчения создает значительные изменения в морфологии композитных порошков [34]. В процессе измельчения полученный алюминиевый порошок прошел указанную обработку в шаровой мельнице в течение 0.5 и 2.5 ч при 600 об/мин. Влияние процесса измельчения на морфологию алюминиевого порошка было исследовано по результатам РЭМ (FE-SEM) микро-



Рис. 3. РЭМ-изображение с полевым эмиттером (FE) порошка Al (a) в состоянии поставки, (б) измельченного за 0.5 ч и (в) измельченного за 2.5 ч.

скопии с полевым эмиттером. Рисунок За показывает, что частицы алюминия имеют неправильную форму с острыми углами. После 0.5 ч процесса измельчения, как показано на рис. Зб, частицы порошка обнаруживают тенденцию к сглаживанию неровностей своей поверхности изза пластичности алюминия. По мере увеличения времени измельчения (рис. Зв) размер частиц уменьшался и частицы приобретали округлую форму. Отмечено, что порошок по своему объему оказался однородно перемешан – без проявления видимых локальных неоднородностей – после 2.5-часового измельчения. На рис. 4 показана рент-



Рис. 4. Сравнение рентгеновских дифрактограмм от порошка Al (I) в состоянии поставки, (II) измельченного за 0.5 ч и (III) измельченного за 2.5 ч.

геновская дифрактограмма порошка чистого алюминия в состоянии поставки. На ней можно видеть пик 111. отличающийся от всех остальных самой большой интенсивностью. Из-за наличия ГЦКструктуры обнаруживаются четыре резких дифракционных пика. Как видно из рис. 4, дифракционные пики от алюминия испытывали уширение с увеличением временем измельчения порошковой смеси. Причиной этого, по-видимому, было измельчение кристаллитов и увеличение деформаций атомного уровня [35]. Из-за высокой термодинамической стабильности алюминия новые фазы не были обнаружены даже после измельчения в течение 2.5 ч. Уравнение Шеррера использовали для оценки размера зерна на основе данных, полученных из рентгеновских дифрактограмм. Установлено, что размер зерна составил 27.898 нм после 2.5 ч, 34.925 нм после 0.5 ч помола и 20.121 нм для немолотого порошка Al.

При времени помола 0.5 ч размер кристаллитов увеличивается, поскольку на начальном этапе механообработки в шаровой мельнице Al-матрица порошкового материала обладает высокой пластичностью, что усиливает эффект холодной сварки. На этой стадии холодная сварка доминирует над процессами размола—разрушения составляющих порошка, что приводит к увеличению размера кристаллитов. Но размер кристаллитов уже довольно мал после 2.5 ч механообработки в шаровой мельнице, и при дальнейшем размоле хрупкость составляющих порошкового материала увеличивается в результате процесса наклеп—деформационное упрочнение. Изменение морфологии спеченных композитов исследовали методом РЭМ-микроскопии. На рис. 5 приведены РЭМ-микрофотографии пяти композитов после двух времен измельчения (0.5 и 2.5 ч). Отмечено, что продолжительность измельчения 0.5 ч, за исключением частичной деформации частиц алюминия, не оказывает существенного влияния на морфологию композита. Частицы алюминия сохранили свою первоначальную форму на этой стадии, когда можно наблюдать интенсивное скопление частиц армирования.

Холодная сварка частиц стала возможной, когда время измельчения достигло 2.5 ч, и частицы начали расплющиваться из-за столкновения мелющих шаров между собой с высокой энергией ударного воздействия. Вдобавок к продолжительности измельчения, природа частицы армирования также влияет на морфологию композитов. Это можно наблюдать на рис. 5. Частицы армирования (Si₃N₄/ZrO₂) равномерно распределены в объеме композитов, предварительно механообработанных в течение 2.5 ч.

2. Удельный вес и пористость. Помимо процесса уплотнения и спекания морфология синтезированных композитных порошков после измельчения, размер частиц и равномерное распределение частиц армирования в матрице также влияют на плотность (уд. вес) спеченных композитов [34]. Экспериментальная плотность и пористость спеченных композитов (А-Е) при двух различных временах измельчения (0.5 и 2.5 ч) проиллюстрированы на рис. 6 и 7. Видно, что теоретическая плотность увеличивается с 2.7 для чистого Al до 2.834 г/см³ для композита Al- $\{3 \text{ вес. } \% \text{ Si}_3 N_4 + 4.5 \text{ вес. } \% \text{ ZrO}_2\}$. Увеличение теоретической плотности (удельного веса) наблюдали по мере добавления в матрицу частиц армирования высокого удельного веса. На начальной стадии измельчения экспериментальная плотность образца В низкая, что может быть связано с агломерацией и кластеризацией частиц Si₃N₄. Наличие агломератов и кластеров замедляет процесс диффузии, как это требуется при спекании. По мере увеличения времени измельчения частицы армирования равномерно распределяются внутри матрицы, что приводит к высокому удельному весу композита. С другой стороны, плотность также увеличивается по мере увеличения весовых процентов наночастиц ZrO^2 в случае образцов C, D и E.

Также хорошо известно, что пористость обратно пропорциональна плотности. Разница в экспериментальной и теоретической плотности указывает на наличие некоторой пористости в композитах. На рис. 7 показано, что пористость композита уменьшается со временем измельчения. Как уже обсудили выше (п. 3.1), некоторые агломераты и кластеры образуются при непродолжительном (0.5 ч) времени измельчения, что влияет на свой-



Рис. 5. РЭМ-микрофотографии спеченных композитов (А–Е) при (а) 0.5 и (б) 2.5 ч предварительного измельчения порошковой смеси.



Рис. 6. Сравнение "плотности" спеченных ПМ композитов при времени предварительного измельчения их порошковой смеси 0.5 и 2.5 ч.



Рис. 7. Сравнение пористости спеченных композитов при временах (предварительного) измельчения 0.5 и 2.5 ч.



Рис. 8. Сравнение микротвердости спеченных композитов при времени предварительного измельчения их порошковой смеси 0.5 и 2.5 ч.

ства композитов. Частицы Si_3N_4 в композите В, прошедшие предварительное измельчение в течение 2.5 ч, были кластеризованы так, что возникли пустоты, как показано на рис. 5; это привело к высокой пористости композита. Но по мере добавления наночастиц ZrO_2 , эти частицы порошка равномерно "перемешивались" внутри матрицы. Более продолжительное время измельчения и равномерное пространственное распределение частиц армирования приводят к меньшей пористости.

3. Микротвердость. Изменение микротвердости алюминиевых гибридных композитов в зависимости от времени механосинтеза и степени армирования показано на рис. 8.

Было отмечено, что твердость повышается с увеличением времени механообработки в шаровой мельнице. Накопление обоих типов армирующей керамики в матрице повышает твердость композитов [1]. Вместе с тем нужно заметить, что время размола более существенно влияет на твердость композита, чем само армирование. Размер частии порошка становился все меньше в процессе размола порошковой смеси. что приводило к увеличению взаимодействия частиц порошка между собой из-за увеличения площади поверхности измельчаемых порошков. Более того, постоянство деформирования является результатом совместного действия разрушения частиц и их холодной сварки [27]. Нами отмечено, что твердость алюминиевого гибридного композита, полученного за 2.5 ч механосинтеза, возросла на 43% по сравнению с образцом А и образцом Е.

выводы

Синтез композита Al-Si₃N₄/ZrO₂ был успешно выполнен. Настояшее исследование было проведено для определения влияния различных весовых процентов армирования керамикой и времени механообработки в шаровой мельнице на микроструктуру, физические и механические свойства композита. На основании полученных результатов сделан ряд выводов. А именно, увеличение времени измельчения и вес. % армирования наночастицами ZrO2 приводит к их равномерному распределению и уменьшению кластеров и агломератов внутри композитов. Размер частиц алюминиевого порошка также уменьшается со временем измельчения. Результаты по удельному весу (плотности) и пористости показали увеличение плотности и уменьшение пористости с увеличением времени механообработки в шаровой мельнице и вес. % содержания армирующих керамик. Аналогичную тенденцию наблюдали и для твердости композитов. Улучшенные физико-механические свойства композита Al-Si₃N₄/ZrO₂ были обусловлены продолжительным временем механообработки и увеличением содержания наноструктурной ZrO₂-фазы. Дальнейшее изучение влияния этих параметров на трибологические и другие свойства композита будет исследовано в ближайшем будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Khorshid M.T., Jahromi S.A.J., Moshksar M.M.* Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al₂O₃ particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion // Mater. Des. 2010. V. 31. P. 3880–3884. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.047
- Singh J., Chauhan A. Characterization of hybrid aluminum matrix composites for advanced applications – A review // J. Mater. Res. Technol. 2016. V. 5. P. 159–169. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.004
- Vani V.V., Chak S.K. The effect of process parameters in Aluminum Metal Matrix Composites with Powder Metallurgy // Manuf. Rev. 2018. V. 5. 7. https://doi.org/10.1051/mfreview/2018001
- Surappa M.K. Aluminium Matrix Composites: Challenges and Opportunities // Sadhana. 2003. V. 28. P. 319–334. https://doi.org/10.1007/BF02717141
- Sivakumar S., Thimmappa S.K., Golla B.R. Corrosion behavior of extremely hard Al–Cu/Mg–SiC light metal alloy composites // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 703–711.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.117

- Panwar N., Chauhan A. Fabrication methods of particulate reinforced Aluminium metal matrix composite-A review // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. P. 5933–5939. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.194
- Zebarjad S.M., Sajjadi S.A. Dependency of physical and mechanical properties of mechanical alloyed Al-Al₂O₃ composite on milling time // Mater. Des. 2007. V. 28. P. 2113–2120. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.05.020
- Parveen A., Chauhan N.R., Suhaib M. Study of Si₃N₄ reinforcement on the morphological and tribo-mechanical behaviour of aluminium matrix composites // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. 42001. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf8d8
- C.V.V. V. Mahesh Kumar, A comprehensive review on material selection, processing, characterization and applications of aluminium metal matrix composites // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0ee3
- Zhang G.P., Mei Q.S., Li C.L., Chen F., Mei X.M., Li J.Y., Ruan X.F. Fabrication and properties of Al–TiAl₃– Al₂O₃ composites with high content of reinforcing particles by accumulative roll-bonding and spark plasma sintering // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101060
- Bains P.S., Sidhu S.S., Payal H.S. Fabrication and Machining of Metal Matrix Composites: A Review // Mater. Manuf. Process. 2016. V. 31. P. 553–573. https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1025976
- 12. Bodunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H. Aluminium matrix hybrid composites: A review of reinforcement philosophies; Mechanical, corrosion and tribological

characteristics // J. Mater. Res. Technol. 2015. V. 4. P. 434–445.

https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.003

- Torralba J.M., Da Costa C.E., Velasco F. P/M aluminum matrix composites: An overview // J. Mater. Process. Technol. 2003. V. 133. P. 203–206. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00234-0
- 14. Samal P., Vundavilli P.R., Meher A., Mahapatra M.M. Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties // J. Manuf. Process. 2020. V. 59. P. 131–152. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.010
- Sharma P., Khanduja D., Sharma S. Tribological and mechanical behavior of particulate aluminum matrix composites // J. Reinf. Plast. Compos. 2014. V. 33. P. 2192–2202. https://doi.org/10.1177/0731684414556012
- Umasankar V. Experimental evaluation of the influence of processing parameters on the mechanical properties of SiC particle reinforced AA6061 aluminium alloy matrix composite by powder processing // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 380–386. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.129
- Afkham Y., Khosroshahi R.A., Kheirifard R., Mousavian R.T., Brabazon D. Microstructure and morphological study of ball-milled metal matrix nanocomposites//Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. P. 749–758. https://doi.org/10.1134/S0031918X17080026
- 18. Eremina M.A., Lomaeva S.F., Paranin S.N., Demakov S.L., Elsukov E.P. Effect of compaction method on the structure and properties of bulk $Cu + Cr_3C_2$ composites // Phys. Met. Metallogr. 2016. V. 117. P. 510– 517.

https://doi.org/10.1134/S0031918X16050057

- Benjamin J.S., Volin T.E. The Mechanism of Mechanical Alloying // Met. Trans. 1974. V. 5. 1929–1934. https://doi.org/10.1007/BF02644161
- Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1–184. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- Kaczmar J.W., Pietrzak K., Wlosinski W. The Production and Application of Metal Matrix Composite Materials // J. Mater. Process. Technol. 2000. V. 106. P. 58–67. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00639-7
- Fogagnolo J., Velasco F., Robert M., Torralba J. Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders, Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 342. P. 131–143. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00246-0
- Arik H. Effect of mechanical alloying process on mechanical properties of a-Si₃N₄ reinforced aluminum-based composite materials // Mater. Des. 2008. V. 29. P. 1856–1861. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.03.010
- Fathy A., Wagih A., Abd El-Hamid M., Hassan A.A. Effect of mechanical milling on the morphology and structural evaluation of Al-Al₂O₃ nanocomposite powders // Int. J. Eng. Trans. A Basics. 2014. V. 27. P. 625–632.

https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2014.27.04a.14

25. Dagasan E., Gercekcioglu E., Unalan S. Characterization of Ball Milled Al-Al₂O₃ sub-micron Composites // IOP

Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. https://doi.org/10.1088/1757-899X/295/1/012045.

- Goyal K., Marwaha K. Processing and Properties of Aluminium Matrix Composites : A Short Review // Eur. J. Adv. Eng. Technol. 2016. V. 3. P. 54–59.
- Nayak D., Debata M. Effect of composition and milling time on mechanical and wear performance of coppergraphite composites processed by powder metallurgy route // Powder Metall. 2014. V. 57. P. 265–273. https://doi.org/10.1179/ 1743290113Y.000000080
- K. S, K. R, A. Ghosh, Investigation on microstructures, mechanical and wear properties of Al 390/ZrO₂ composite materials fabricated by P/M method // Multidiscip. Model. Mater. Struct. 2020. https://doi.org/10.1108/MMMS-10-2019-0180
- Udaya, P. Fernandes. Effect of fly ash and ball milling time on CNT-FA reinforced aluminium matrix hybrid composites // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1e20
- Ekinci V.S., Bağci C., Arik H. Effect of Al₂O₃ content and milling time on microstructure and mechanical properties of aluminum metal matrix composites // Exp. Tech. 2014. V. 38. P. 66–73. https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.2011.00790.x

 Fogagnolo J.B., Ruiz-Navas E.M., Robert M.H., Torralba J.M. 6061 Al reinforced with silicon nitride particles processed by mechanical milling // Scr. Mater. 2002. V. 47. P. 243–248.

https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00133-1

- 32. Fogagnolo J.B., Robert M.H., Torralba J.M. The effects of mechanical alloying on the extrusion process of AA 6061 alloy reinforced with Si3N4 // J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng. 2003. P. 1–11.
- Fathy A., Elkady O., Abu-Oqail A. Production and properties of Cu–ZrO₂ nanocomposites // J. Compos. Mater. 2018. V. 52. P. 1519–1529. https://doi.org/10.1177/0021998317726148
- 34. Toozandehjani M., Matori K.A., Ostovan F., Aziz S.A., Mamat M.S. Effect of milling time on the microstructure, physical and mechanical properties of Al–Al₂O₃ nanocomposite synthesized by ball milling and powder metallurgy // Materials (Basel). 2017. V. 10. https://doi.org/10.3390/ma10111232
- Amador D.R., Torralba J.M. Morphological and microstructural characterisation of low-alloying Fe powder obtained by mechanical attrition // J. Mater. Process. Technol. 2003. V. 143–144. P. 776–780. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00372-8

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.1:539.55

МИКРОСТРУКТУРА И УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ТЕМПФОРМИНГА

© 2021 г. А. С. Долженко^{а,} *, П. Д. Долженко^а, А. Н. Беляков^а, Р. О. Кайбышев^а

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

> *e-mail: dolzhenko_a@bsu.edu.ru Поступила в редакцию 09.04.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

Рассмотрено влияние температуры и степени деформации темпформинга на микроструктуру и ударную вязкость высокопрочной низколегированной стали типа 25ХГМТ (мас. %: 0.26С, 0.23Si, 0.54Mn, 0.42Сr, 0.44Mo, 0.06Ti, остальное Fe). Темпформинг приводит к формированию пластинчатой микроструктуры, состоящей из сильно вытянутых вдоль направления прокатки зерен и субзерен. Средний поперечный размер зерен составляет 570–790 нм. Текстура деформации включает волокна $\langle 001 \rangle \parallel$ ND и $\langle 111 \rangle \parallel$ ND. Особенностью данной стали после темпформинга является повышение работы разрушения при понижении температуры испытания ($KV_{-40^{\circ}C} \ge 360 \text{ Дж}$), которое связано с расслоением образца перпендикулярно направлению удара, что предотвращает распространение трещины в направлении удара.

Ключевые слова: темпформинг, пластинчатая структура, ударная вязкость, фрактография **DOI:** 10.31857/S0015323021100028

введение

Низколегированные стали широко используются как конструкционные материалы в строительстве и машиностроении. Широкое внедрение в промышленное производство термомеханической обработки с контролируемым охлаждением (TMCP - Thermo-Mechanical Controlled Processing) существенно снизило себестоимость этих сталей, что позволило значительно расширить области их применения [1]. Одним из недостатков таких сталей является их относительно высокая температура хрупко-вязкого перехода (ХВП) после улучшения или ТМСР, что делает эти стали хрупкими и ограничивает их применение при отрицательных температурах. В настоящее время природа ХВП объясняется в терминах диаграммы Иоффе, согласно которой увеличение сопротивления хрупкому разрушению и/или уменьшение эффективного предела текучести должно снижать температуру хрупко-вязкого перехода [2]. Последние исследования показали, что схема Иоффе упрощенно описывает ХВП [3-5]. Повышения ударной вязкости и понижения температуры ХВП можно добиться, увеличив длину критической трещины и, соответственно, протяженность стадии стабильного распространения трещины по механизму вязкого разрушения или смешанного хрупко-вязкого разрушения [3–7].

Традиционный подход к подавлению хрупкого межкристаллического разрушения включает измельчение зерна и выделение дисперсных частиц по границам зерен, которые тормозят распространение межкристаллитной трещины [4, 8]. С другой стороны, расслоение материала поперек направления распространения трещины притупляет вершину трещины и, таким образом, повышает вязкость разрушения [9]. Трещина не достигает критического размера, и стадия нестабильного распространения трещины не наступает. Плиты из заэвтектоидной низколегированной стали, полученные изотермической прокаткой при 650°С многослойного пакета, а также композит, состоящей из чередующихся слоев этой стали и низкоуглеродистой стали типа 08, продемонстрировали сверхвысокую ударную вязкость *КСV* > 250 Дж/см² при –125°С [10].

Кимура с соавторами использовали эффект поперечного расслоения трещины в образцах с *V*-образным надрезом, которое получило название "вязкого расслоения" (delamination toughness), для повышения ударной вязкости и снижения температуры хрупко-вязкого перехода стали типа 40XC2M [11]. Предложенный подход заключается в формировании субмикрокристаллической структуры волокнистого типа с однородным распределением частиц карбидов за счет теплой

прокатки при температуре отпуска закаленной на мартенсит стали. Такая обработка, названная темпформинг [12], обеспечивает уникальное сочетание высокой прочности и ударной вязкости в низколегированных среднеуглеродистых сталях. Для разных сталей эффективность темпформинга в сравнении с отпуском после закалки при тех же температурах, которую можно оценить по отношению ударной вязкости КСУ к пределу прочности, увеличивается с уменьшением содержания углерода [13]. Кроме того, в низколегированных сталях с низким содержанием углерода понижение температуры темпформинга усиливает эффект вязкого расслоения, тогда как в среднеуглеродистых сталях существенного влияния температуры темпформинга на ударную вязкость не наблюдали. Недостаток систематических экспериментальных исследований не позволяет установить закономерности изменения свойств сталей в результате темпформинга. Настоящая работа призвана частично восполнить этот пробел в части влияния степени деформации темпформинга при различных температурах на микроструктуру и механические свойства стали 25ХГМТ.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на высокопрочной низколегированной стали 25ХГМТ следующего химического состава (мас. %): 0.26С, 0.23Si, 0.54Мn, 0.42Cr, 0.44Mo, 0.06Ti, остальное Fe. Предварительно исследуемая сталь была подвергнута закалке при 850°C с охлаждением в воде. Темпформинг проводили следующим образом: стальные заготовки были нагреты в муфельной печи до температуры отпуска (600 и 650°С), выдерживались в течение часа при этой температуре, после чего их прокатывали в несколько проходов до истинной деформации 0.8 и 1.4. Обжатие за проход составляло 10%, после каждого прохода стальную заготовку подогревали до температуры отпуска.

Исследования микроструктуры проводили с использованием растрового электронного микроскопа Quanta Nova Nanosem 450 FEG, оснашенного анализатором дифракционной картины обратнорассеяных электронов (EBSD), с помощью программы TSL OIM Analysis 6. Изображения OIM были подвергнуты процедуре очистки: удалению точек индексом достоверности менее 0.1. Средний поперечный размер зерен и субзерен оценивался на изображениях OIM (карта распределения ориентировок) как среднее расстояние между большеугловыми границами (БУГ) с разориентацией $\theta \ge 15^{\circ}$ и малоугловыми границами с разориентациями θ ≥ 2°, соответственно, в направлении нормали к плоскости прокатки. Исследование тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Фольги для микроструктурных исследований изготавливали методом струйной электрополировки с использованием раствора 10%-ной хлорной кислоты в уксусной на установке Struers Tenupol 5.

Испытания на ударную вязкость проводили на стандартных образцах квадратного сечения $10 \times 10 \text{ мм}^2$ и длиной 55 мм с *V*-образным концентратором напряжений с использованием ударной машины Instron 450 J с системой сбора данных Instron Dynatup Impulse в интервале температур от 20 до -196°С. Испытывали по одному образцу на каждую точку. Образцы для испытаний на ударную вязкость вырезали так, чтобы направление удара было параллельным нормальному направлению прокатки.

Фрактографические исследования после механических испытаний проводили с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура стали после темпформинга. Микроструктура стали 25ХГМТ, полученная в результате темпформинга при различных температурах и с разной степенью деформации, показана на рис. 1.

Темпформинг при температурах ($T_{T\Phi}$) 600 и 650° С до истинной деформации $e \sim 0.8$ приводит к формированию удлиненных в направлении прокатки (RD) зерен, средний поперечный размер которых составляет 1.4 и 1.6 мкм соответственно. Плотность дислокаций была рассчитана по формуле (1) [14] и представлена в табл. 1 совместно с микроструктурными параметрами:

$$\rho = \frac{2\Theta_{KAM}}{bh},\tag{1}$$

где θ_{KAM} – среднее искривление решетки вокруг каждой точки сканирования для первой координационной сферы; b – вектор Бюргерса, h – шаг сканирования.

При увеличении истинной деформации до е ~ 1.4 формируется субмикрокристаллическая пластинчатая структура, состоящая из сильно вытянутых вдоль направления прокатки зерен. Поперечный размер зерен уменьшается до 570 нм при $T_{T\Phi} = 600^{\circ}$ С и 790 нм при $T_{T\Phi} = 650^{\circ}$ С (табл. 1). Экспериментальные образцы характеризуются высокой плотностью дислокаций более 5 × 10¹⁴ м⁻², которая слабо зависит от температуры и степени деформации. Такое поведение характерно для теплой деформационной обработки с большими степенями, которая может сопровождаться некоторым понижением плотности внутризеренных дислокаций с увеличением степени деформации [15].

1092



Рис. 1. Микроструктура стали 25ХГМТ после различных режимов темпформинга (EBSD карты кристаллографических ориентаций).

Стоит также отметить, что после темпформинга до $e \sim 1.4$ сталь 25ХГМТ характеризуется формированием волокнистой текстуры деформации

 $(001) \parallel ND$ и $(111) \parallel ND$, о чем говорит преобладание красного и синего цветов на карте кристаллографических ориентаций (рис. 1).

		-		
Состояние	Размер субзерен, мкм	Размер зерен, мкм	Доля БУГ	$ ho imes 10^{14}$, м ⁻²
$T_{\rm T\Phi} = 600^{\circ} {\rm C}, e = 0.8$	0.9 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.46 ± 0.05	7.1 ± 0.1
$T_{\rm T\Phi} = 650^{\circ} {\rm C}, e = 0.8$	1.1 ± 0.1	1.6 ± 0.1	0.55 ± 0.05	7.4 ± 0.1
$T_{\rm T\Phi} = 600^{\circ} {\rm C}, e = 1.4$	0.45 ± 0.05	0.57 ± 0.05	0.71 ± 0.05	6 ± 0.1
$T_{\rm T\Phi} = 650^{\circ} {\rm C}, e = 1.4$	0.55 ± 0.05	0.79 ± 0.05	0.59 ± 0.05	8 ± 0.1

Таблица 1. Микроструктурные параметры стали 25ХГМТ после различных режимов темпформинга

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021



Рис. 2. Тонкая структура стали 25ХГМТ после различных режимов темпформинга.

На рис. 2 представлены изображения тонкой структуры после темпформинга до $e \sim 1.4$ при температурах 600 и 650°С, которые характеризуются слоистой субструктурой со средними поперечными размерами субзерен 450 и 550 нм, соответственно (табл. 1).

Темпформинг стали 25ХГМТ сопровождается образованием карбидов (цементит и Cr23C6, около 2% каждого, согласно Thermo-Calc, TCFE7) в ферритной матрице преимущественно на границах/субграницах зерен. Их размеры варьируются от 10 до 100 нм. Распределение карбидов после темпформинга однородно, хотя на большеугловых границах формируются относительно крупные частицы, а размер карбидов, выделившихся на малоугловых границах существенно меньше.

Ударная вязкость и фрактография. На рис. 3 представлены образцы стали 25ХГМТ, подвергнутой темпформингу, после испытаний на удар-

ную вязкость в широком интервале температур с указанием значений работы разрушения (*KV*).

Почти все образцы исследуемой стали после темпформинга с $e \sim 0.8$, демонстрируют полное разрушение после испытаний на ударную вязкость во всем температурном интервале (за исключением образцов $T_{T\Phi} = 600^{\circ}$ С, $e \sim 0.8$ и $T_{T\Phi} = 650^{\circ}$ С, $e \sim 0.8$ при испытании –90°С). Шарнирное и частичное разрушение наблюдается в образцах после темпформинга с $e \sim 1.4$, что свидетельствует о более высоком значении поглощенной энергии удара [7]. Стоит отметить, что даже при температуре кипения жидкого азота -196°С образцы стали 25ХГМТ после темпформинга с $e \sim 1.4$ не теряют способность к расслаиванию и сохраняют значения работы разрушения KV выше 200 Дж, в отличии от образцов после темпформинга с $e \sim 0.8$, когда образцы разрушаются в результате распространения зигзагообразной трещины, а их работа разрушения не превышает 10 Дж.



Рис. 3. Образцы после испытаний на ударную вязкость (а) и график зависимости значений работы разрушения от температуры испытания (б) стали 25ХГМТ, подвергнутой темпформингу.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021



Рис. 4. Фрактография изломов стали 25ХГМТ, подвергнутой темпформингу при различных температурах до истинной деформации 0.8, после испытаний на ударную вязкость при различных температурах.

Образцы стали после темпформинга с $e \sim 0.8$ (рис. 4), демонстрируют вязкое разрушение при комнатной температуре с типичной картиной плоских ямок [7, 16]. С понижением температуры

испытания механизм разрушения меняется на хрупкий, о чем свидетельствует наличие фасеток скола. Характер изломов образцов, испытанных на ударную вязкость при температурах до -40° C,



Рис. 5. Фрактография изломов стали 25ХГМТ, подвергнутой темпформингу при температуре 600°С до истинной деформации 1.4, после испытаний на ударную вязкость при различных температурах. а, в, д – распространения трещины в направлении удара; б, г, е – распространения трещины перпендикулярно направлению удара.

становится смешанным: присутствуют как ямки, так и фасетки, а при температуре испытания –196°С излом становится полностью хрупким.

На рис. 5 и 6 представлены изображения поверхностей изломов стали, подвергнутой темпформингу с $e \sim 1.4$, после испытаний на ударную вязкость при температурах 20, -40, -196°С. Представлены поверхности изломов, образовавшиеся в результате распространения трещины в направлении удара, т.е. перпендикулярно образцу (рис. 5а, 5в, 5д, 6а, 6в, 6д), и в результате распространения трещины перпендикулярно направлению удара, т.е. вдоль образца (рис. 56, 5г, 5е, 6б, 6г, 6е). Независимо от температуры темпформинга с $e \sim 1.4$ сталь 25ХГМТ характеризуется одинаковыми механизмами разрушения и поверхностями изломов во всем температурном диапазоне испытаний. Стоит отметить, что механизмы разрушения во всех образцах существенно зависят от направления распространения трещины. На поверхностях излома, возникших в результате распространения трещины в направлении удара, наблюдается типичный вязкий излом с ямочным разрушением.

С другой стороны, поверхности излома, которые связаны с распространением трещины перпендикулярно направлению удара, характеризуются хрупким разрушением, на что указывают фасетки скола. Транскристаллитное разрушение во всех образцах на рис. 5 и 6 характеризуется распро-

ДОЛЖЕНКО и др.



Рис. 6. Фрактография изломов стали 25ХГМТ, подвергнутой темпформингу при температуре 650°С до истинной деформации 1,4, после испытаний на ударную вязкость при различных температурах. а, в, д – Распространения трещины в направлении удара; б, г, е – распространения трещины перпендикулярно направлению удара.

странением трещины на большое расстояние, что приводит к огромной площади поверхности разрушения. Это типично для явления вязкого расслоения, когда скол, перпендикулярный направлению удара, предотвращает распространение трещины в направлении удара и, следовательно, увеличивает ударную вязкость за счет увеличения поглощенной энергии.

Необычное повышение ударной вязкости при уменьшении температуры испытания после темпформинга с $e \sim 1.4$ объясняется различием интервалов когерентных плоскостей расслоения вдоль и поперек образца ($L_{\rm ND}$ и $L_{\rm RD}$ на рис. 7) [17, 18]. Длина когерентности плоскостей скола {001} в сталях после темпформинга максимальна

в направлении прокатки ($L_{\rm ND}$) и минимальна в поперечном направлении ($L_{\rm RD}$). Соответственно, напряжение разрушения сколом в поперечном направлении ($\sigma_{\rm C//ND}$ на рис. 7) минимально, а вдоль направления прокатки ($\sigma_{\rm C//RD}$) максимально, и это различие увеличивается с увеличением степени деформации при темпформинге. Напряжение течения ($\sigma_{\rm T}$) характеризуется аналогичной анизотропией, но его вариация существенно меньше. В то же время $\sigma_{\rm T}$ сильно зависит от температуры. Таким образом, смена механизма разрушения при понижении температуры и переходе от интервала I к интервалу II (рис. 7) сопровождается повышением ударной вязкости, что связано с расслоением вдоль образца, когда $\sigma_{\rm T}$ превышает



Рис. 7. Модифицированная схема Иоффе для сталей с ламельной структурой после темпформинга, где I – область вязкого разрушения, II – расслоения, III – хрупкого разрушения.

 $\sigma_{C//ND}$. При дальнейшем понижении температуры, ударная вязкость падает, когда σ_T становится больше чем $\sigma_{C//RD}$.

выводы

1. Темпформинг стали 25ХГМТ при температурах 600 и 650°С приводит к удлинению зерен вдоль направления прокатки и формированию пластинчатой микроструктуры. С увеличением истинной деформации в процессе темпформинга от 0.8 до 1.4 поперечный размер зерен уменьшается от 1.4 до 0.57 мкм при температуре 600°С и от 1.6 до 0.79 мкм при температуре 650°С. После темпформинга с $e \sim 1.4$ экспериментальные образцы характеризуются наличием волокнистой текстуры деформации (001) || ND и (111) || ND. Темпформинг сопровождается выделением карбидов размерами от 10 до 100 нм преимущественно по границам зерен/субзерен.

2. Темпформинг образцов стали 25ХГМТ до $e \sim 0.8$ позволяет сохранить значения работы разрушения на уровне, характерном для комнатной температуры испытаний, при понижении температуры испытаний до -90°С, при этом повышение температуры темпформинга увеличивает значения работы разрушения. Увеличение истинной деформации при темпформинге до 1.4 повышает работу разрушения, которая демонстрирует тенленшию к росту при понижении температуры испытания. Такое необычное повышение значений работы разрушения обусловлено расслоением образцов стали в направлении, перпендикулярном направлению удара. При температуре -196°С образцы после темпформинга с $e \sim 1.4$ обладают KVвыше 200 Дж. в отличии от образцов после темпформинга с $e \sim 0.8$, которые разрушаются посредством распространения зигзагообразной трещины, а их значение KV не превышает 10 Дж.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00497). Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ" за предоставленное оборудование для проведения структурных исследований и механических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Nishioka K., Ichikawa K.* Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. V. 13. № 2. P. 023001.
- Morris J.W. Stronger, tougher steels // Science. 2008. V. 320. № 5879. P. 1022–1023.
- Mishnev R., Dudova N., Dudko V., Kaibyshev R. Impact toughness of a 10% Cr steel with high boron and low nitrogen contents // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 730. P. 1–9.
- Borisova J., Dudko V., Mishnev R., Kaibyshev R. Effect of Laves Phase on Ductile-Brittle Transition of 12 Pct Cr Steel // Metall. Mater. Trans. A. 2019. V. 50. P. 3528–3543.
- 5. *Mishnev R., Dudova N., Kaibyshev R., Belyakov A.* On the fracture behavior of a creep resistant 10% Cr steel with high boron and low nitrogen contents at low temperatures // Materials. 2020. V. 13. № 1. P. 3.
- Chaouadi R., Fabry A. On the utilization of the instrumented Charpy impact test for characterizing the flow and fracture behavior of reactor pressure vessel steels// European Structural Integrity Society. 2002. V. 30. P. 103–117.
- 7. ASM Handbook: Mechanical Testing and Evaluation. ASM International Materials Park. 2000. V. 8. 2235 p.
- Dolzhenko A., Kaibyshev R., Belyakov A. Tempforming as an Advanced Processing Method for Carbon Steels // Metals. 2020. V. 10. № 12. P. 1566.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 10 2021

- 9. *Yen C.M., Stickels C.A.* Lamellate fracture in 5150 steel processed by modified ausforming // Metall. Trans. 1970. V. 1. № 11. P. 3037–3047.
- 10. *Kum D.W., Oyama T., Wadsworth J., Sherby O.D.* The impact properties of laminated composites containing ultrahigh carbon (UHC) steels // J. Mechan. Phys. Solids. 1983. V. 31. № 2. P. 173–186.
- Kimura Y., Inoue T., Yin F., Tsuzaki K. Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grainstructure steel // Science. 2008. V. 320. № 5879. P. 1057–1060.
- 12. Kimura Y., Inoue T., Yin F., Sitdikov O., Tsuzaki K. Toughening of a 1500 MPa class steel through formation of an ultrafine fibrous grain structure // Scripta Mater. 2007. V. 57. № 6. P. 465–468.
- Kimura Y., Inoue T. Influence of carbon content on toughening in ultrafine elongated grain structure steels // ISIJ Int. 2015. V. 55. № 5. P. 1135–1144.

- Calcagnotto M., Ponge D., Demir E., Raabe D. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. A527. P. 2738–2746.
- Беляков А.Н. Изменение зеренной структуры в металлических материалах в результате пластической обработки // ФММ. 2009. Т. 108. № 4. С. 412–423.
- Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Role of tungsten in the tempered martensite embrittlement of a modified 9 pct Cr steel // Metall. Mater. Trans. A. 2017. V. 48. № 3. P. 982–998.
- Kimura Y, Inoue T. Influence of warm tempforming on microstructure and mechanical properties in an ultrahigh-strength medium-carbon low-alloy steel // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. № 1. P. 560–576.
- Min X., Kimura Y., Kimura T., Tsuzaki K. Delamination toughening assisted by phosphorus in medium-carbon low-alloy steels with ultrafine elongated grain structures // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 649. P. 135–145.