

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 123, номер 5, 2022

## Теория металлов

К теории взаимной диффузии в трехкомпонентных сплавах <i>А. В. Назаров</i>	455
К теории взаимной диффузии в трехкомпонентных сплавах. Концентрационные зависимости коэффициентов, определяющих кинетику процесса <i>Г. В. Сергеев, В. А. Макарова, Р. З. Кахидзе, А. В. Назаров</i>	462
Численное исследование процессов зародышеобразования и кристаллизации в модифицированном расплаве <i>В. Н. Попов</i>	469

## Электрические и магнитные свойства

Поляризационные собственные каналы в магнитной среде с некоррелированным беспорядком <i>Р. А. Ниязов, М. А. Кожаяев, В. Г. Ачанта, В. И. Белотелов</i>	478
Исследование электронных состояний и магнитной доменной структуры слоистых интерметаллидов $La_{1-x}Sm_xMn_2Si_2$ ( $x = 0, 0.25$ ) методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии и магнитно-силовой микроскопии <i>Т. В. Кузнецова, Ю. В. Корх, В. И. Гребенников, Д. И. Радзивончик, Е. А. Пономарева, Е. Г. Герасимов, Н. В. Мушников</i>	482

## Структура, фазовые превращения и диффузия

О влиянии окислительного размола матричного порошка на структуру и свойства пеноалюминия на основе сплава Al–12Si <i>А. С. Просвиряков, А. Н. Солонин, А. Ю. Чурюмов, Н. Ю. Табачкова, Н. М. Манцевич, Л. В. Колеров</i>	491
Структура и свойства сплавов Al–4.5Mg–0.15Zr с добавкой Er, Y или Yb <i>А. Г. Мочуговский, Р. Ю. Барков, А. В. Михайловская, И. С. Логинова, О. А. Яковцева, А. В. Поздняков</i>	499
Влияние вторичных выделений квазикристаллической I-фазы на зеренную структуру и механические свойства сплава системы Al–Mg–Mn <i>А. В. Михайловская, А. А. Кищик, Н. Ю. Табачкова, А. С. Просвиряков, А. Г. Мочуговский</i>	507
Калориметрия и особенности обратного $\omega \rightarrow \alpha$ -фазового превращения в псевдомонокристаллах Zr и Ti <i>Л. Ю. Егорова, Ю. В. Хлебникова, В. П. Пилюгин, Н. Н. Реснина</i>	515
Влияние термического старения длительностью до 22000 часов на структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 <i>Н. С. Николаева, М. В. Леонтьева-Смирнова, Е. М. Можанов</i>	522
Влияние скорости охлаждения расплава на микроструктуру сплава Al–Si, легированного Mg, Mn, Fe, Ni и Cu <i>О. В. Гусакова, С. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич</i>	533

Процессы формирования  $\alpha + \alpha_2$ -структуры в модельных псевдо  $\alpha$ -сплавах титана  
*А. А. Попов, Е. Н. Попова, М. С. Карабаналов, Н. А. Попов, К. И. Луговая,  
Д. И. Давыдов, А. В. Корелин* 541

Эволюция фазового состава и дюрOMETрических характеристик в жаропрочном сплаве титана Ti-6.4Al-3.5Zr-2.6Sn-1Nb-0.6Mo-0.2Si при старении  
*А. Г. Илларионов, Д. В. Гадеев, С. М. Илларионова, С. Л. Демаков* 547

---

### **Прочность и пластичность**

Ударно-волновое нагружение и откольное разрушение текстурированных вольфрамовых образцов: эксперимент и моделирование  
*А. М. Молодец, А. С. Савиных, А. А. Гольшев, Г. В. Гаркушин, Г. В. Шилов, А. Н. Некрасов* 554

Развитие радиационной пористости в материале оболочек различной технологии изготовления твэлов реакторов на быстрых нейтронах и ее влияние на ресурс эксплуатации ТВС в реакторе БН-600  
*А. Р. Исинбаев, И. А. Портных, А. В. Козлов* 562

Структура и ударная вязкость сварных соединений, выполненных из трубной стали с применением гибридной лазерно-дуговой сварки  
*Н. А. Терещенко, И. Л. Яковлева, М. А. Федоров, А. Б. Гизатуллин, Т. С. Есиев* 569

---

---

ТЕОРИЯ  
МЕТАЛЛОВ

УДК 539.219.3

К ТЕОРИИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ  
В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ© 2022 г. А. В. Назаров<sup>a, b, \*</sup><sup>a</sup>Национальный Исследовательский Ядерный Университет, МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115487 Россия<sup>b</sup>Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Аликханова  
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,  
Большая Черемушкинская ул., 25, Москва, 117218 Россия

\*e-mail: avn46@mail.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 03.01.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Разработан математический аппарат для изучения взаимной диффузии в трехкомпонентных системах, используя теоретический подход, аналогичный ранее предложенному для описания взаимной диффузии в бинарных сплавах. Этот подход учитывает активную роль вакансий, равновесное распределение которых не предполагается, поэтому в уравнениях для потоков компонентов присутствуют вклады, обусловленные градиентом концентрации вакансий. Получены решения линеаризованной системы взаимосвязанных диффузионных уравнений для трех компонентов и вакансий. Установлено, что временные зависимости распределений концентраций компонентов в диффузионной зоне с точностью до слагаемых, имеющих более высокий порядок в разложении по концентрации вакансий, определяются двумя коэффициентами взаимной диффузии. Эти коэффициенты нелинейным образом зависят от концентраций компонентов и коэффициентов самодиффузии.

*Ключевые слова:* взаимная диффузия, многокомпонентные сплавы, “медленная” диффузия

DOI: 10.31857/S0015323022050102

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы взаимной диффузии в сплавах в большинстве случаев определяют кинетику фазовых превращений и формирование структуры и, в конечном итоге, свойства материалов [1–5]. Особый интерес представляют процессы взаимной диффузии [1–6], являющиеся основными в бинарных и многокомпонентных системах при наличии пространственной неоднородности химического состава. Взаимная диффузия лежит в основе таких важных технологических процессов, как гомогенизация сплавов, нанесение защитных покрытий на поверхности материалов, сварка, формирование структуры многофазных материалов, рост и растворение включений новых фаз и некоторых других. Последнее время уделяется много внимания высокоэнтропийным многокомпонентным сплавам [7–9] в связи с их некоторыми интересными свойствами и, в частности, стойкостью к облучению высокоэнергетическими частицами. Поэтому особый интерес многих исследователей связан с замедленной диффузией в таких сплавах и пониманием причин этого эффекта.

В этой работе подход, который был разработан для бинарных систем [10–16] и получил свое развитие в [17–22], обобщен на случай трехкомпонентных сплавов. Напомним, что в этом подходе в явном виде учитываются неравновесные вакансии, и выяснена их определяющая роль в выравнивании потоков компонентов. Линеаризация уравнений исходной системы, аналогичная проведенной ранее для описания диффузии в бинарном сплаве [4, 12, 13, 15], позволяет найти медленно меняющиеся со временем слагаемые в уравнениях для концентраций компонентов. Именно такие слагаемые дают основной вклад в распределение концентраций в диффузионной зоне.

В первом разделе статьи разработан математический аппарат, позволяющий после линеаризации системы диффузионных уравнений для трехкомпонентной системы, получить выражения для распределения концентраций вакансий и компонентов в диффузионной зоне. Во втором представлены выражения для коэффициентов, определяющих кинетику в таких системах, полученные для некоторых предельных случаев.

### ЛИНЕАРИЗАЦИЯ И РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ДИФFUЗИОННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ И ВАКАНСИЙ

Уравнения для потоков вакансий и атомов в тройной системе, полученные методом дырочно-го газа Гурова [4], если градиенты компонентов направлены вдоль оси  $X$ , имеют вид:

$$\mathbf{J} = -\frac{\gamma a^2}{\Omega} \left[ (c_\alpha \Gamma_\alpha) \frac{\partial c_v}{\partial x} - c_v \Gamma_\alpha \frac{\partial c_\alpha}{\partial x} - c_v c_\alpha \frac{\partial \Gamma_\alpha}{\partial x} \right]; \quad (1)$$

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\gamma a^2}{\Omega} \left[ c_v \Gamma_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \Gamma_i \frac{\partial c_v}{\partial x} - c_v c_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial x} \right], \quad (2)$$

где  $c_v$  – концентрация вакансий,  $c_i$  – концентрации компонентов  $i = 1, 2, 3$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ , причем здесь и в дальнейшем по индексам, обозначенным греческими буквами и встречающимися дважды, происходит суммирование,  $\Gamma_i$  – вероятность обмена вакансии с атомом сорта  $i$  в единицу времени,  $a$  – постоянная решётки,  $\gamma$  – безразмерный множитель, зависящий от типа кристаллографической структуры и геометрии диффузионных скачков атомов в вакансию. Далее предполагается, что  $\Gamma_i$  не зависят от  $x$  и времени ( $t$ ) для упрощения математических преобразований.

После подстановки выражений для потоков в уравнения непрерывности, получаем систему четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений. Решение такой системы позволяет определить отклонение концентрации вакансий от квазиравновесной и выяснить их активную роль при взаимной диффузии. Впервые такой подход был реализован для бинарных систем в нашей работе [10].

Линеаризуем систему уравнений так же, как это было сделано в случае описания взаимной диффузии в бинарных системах в работе [12], а именно, представим концентрации в виде суммы двух слабеющих:

$$\begin{aligned} c^i(x + \xi, t + \tau) &= c_i(x, t) + u^i(x, t, \xi, \tau), \\ c_v(x + \xi, t + \tau) &= c(x, t) + v(x, t, \xi, \tau), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $0 \leq \xi \leq l$ ,  $\tau < t_1$ .

Примером представления (3) может служить полный ряд Тейлора. Причем внутри интервала  $l$  нет стоков и источников для вакансий, но они могут находиться на его границах аналогично тому, как это было учтено в [12]. Поскольку уравнения для потоков (1), (2) были получены в предположении малости градиентов, всегда можно выбрать такой интервал  $l$ , чтобы выполнялись условия:

$$\frac{u_i}{c_i} \ll 1, \quad \frac{v}{c} \ll 1. \quad (4)$$

При этих условиях уравнения непрерывности внутри интервала будут справедливы не только

для потоков атомов, но и для вакансий. Подставив выражения для потоков (1) и (2) в уравнения непрерывности, получаем систему нелинейных диффузионных уравнений. После линеаризации уравнений этой системы с использованием представлений (3) и условий (4) аналогично тому, как это сделано в [12], получаем систему линеаризованных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^i}{\partial \tau} - D_i \frac{\partial^2 u^i}{\partial \xi^2} &= -Z_i c_i \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}; \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} - D_v \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} &= -D_\alpha \frac{\partial^2 u^\alpha}{\partial \xi^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $Z_i = \gamma a^2 \Gamma_i$ ,  $D_i = Z_i c$ ,  $D_v = Z_1 c_1 + Z_2 c_2 + Z_3 c_3$ .

Решение каждого из уравнений (5) можно записать, используя функции Грина [23]:

$$\begin{aligned} G_i(\xi, \eta, \tau - \tau') &= \\ &= \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\lambda_n^2 D_i (\tau - \tau')) \sin(\lambda_n \xi) \sin(\lambda_n \eta) \end{aligned}$$

(детали см. [12]), и представить в виде рядов:

$$\begin{aligned} u^i &= \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n^i(\tau) \sin(\lambda_n \xi); \\ v &= \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n(\tau) \sin(\lambda_n \xi), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\lambda_n = \pi n / l$ .

Используя ортогональность  $\sin(\lambda_n \xi)$ , таким же образом, как это сделано в [12], преобразуем систему (5) к системе интегральных уравнений, которая после применения преобразования Лапласа примет вид:

$$\Phi_n(p) = \Phi_n(p) \frac{1}{p + \lambda_n^2 D_v} + \frac{\lambda_n^2 D_\alpha \Phi_n^\alpha(p)}{p + \lambda_n^2 D_v}; \quad (7a)$$

$$\Phi_n^i(p) = \Phi_n^i(p) \frac{1}{p + \lambda_n^2 D_i} + \frac{\lambda_n^2 Z_i c_i \Phi_n(p)}{p + \lambda_n^2 D_i}, \quad (7b)$$

где

$$\Phi_n(p) = \Phi_n(0) + \frac{2\pi n D}{l^2} v_{0l}(p);$$

$$\Phi_n^i(p) = \Phi_n^i(0) + \frac{2\pi n D_i}{l^2} u_{0l}^i(p),$$

$v_{0l}(p)$  образ Лапласа функции, введенной для сокращения выражений функции от времени  $v_{0l}(\tau) = v(0, \tau) - (-1)^n v(l, \tau)$ , определяющей в решении диффузионного уравнения для вакансий вклад граничных условий первого рода, заданных на границах интервала  $l$ . Аналогично

для компонента  $i$ ,  $u_{0l}^i(p)$  образ Лапласа функции  $u_{0l}^i(\tau) = u^i(0, \tau) - (-1)^n u^i(l, \tau)$ .

Подставим  $\varphi_n^i(p)$  в уравнение для  $\varphi_n(p)$  и перенесем слагаемые, содержащие  $\varphi_n(p)$ , в левую часть, тогда

$$\varphi_n(p) \left( 1 - \frac{\lambda_n^4 D_\alpha Z^\alpha c_\alpha}{p + \lambda_n^2 D_V p + \lambda_n^2 D_\alpha} \right) = F_n(p), \quad (8)$$

где

$$F_n(p) = \Phi_n(p) \frac{1}{p + \lambda_n^2 D_V} + \frac{\lambda_n^2 D_\alpha \Phi_n^\alpha(p)}{(p + \lambda_n^2 D_V)(p + \lambda_n^2 D_\alpha)}.$$

Преобразовав в уравнении (8) выражение в круглых скобках при  $\varphi_n(p)$ , получим в числителе полином четвертой степени:

$$p^4 + \lambda_n^2 (D_V + D_1 + D_2 + D_3) p^3 + \lambda_n^4 ((D_V - Z_1 c_1) D_1 + (D_V - Z_2 c_2) D_2 + (D_V - Z_3 c_3) D_3 + D_1 D_2 + D_2 D_3 + D_1 D_3) p^2 + \lambda_n^4 (Z_3 c_3 D_1 D_2 + Z_2 c_2 D_1 D_3 + Z_1 c_1 D_2 D_3 + D_1 D_2 D_3) p. \quad (9)$$

Корнями этого полинома будут

$$p_1 = 0$$

и корни кубического уравнения, решение которого проведено методом, изложенным в [24].

Выражения для корней этого уравнения с точностью до первого порядка по концентрации вакансий имеют вид:

$$p_2 = -\lambda_n^2 \hat{D}, \quad \hat{D} = D_V S_D, \quad S_D = 1 + c \frac{c_1 D_1^2 + c_2 D_2^2 + c_3 D_3^2}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3)^2} + \dots \quad (10)$$

Два других корня находятся при решении квадратного уравнения с коэффициентами:

$$B_q = -\frac{1}{D_V} ((D_V - Z_1 c_1) D_1 + (D_V - Z_2 c_2) D_2 + (D_V - Z_3 c_3) D_3), \quad C_q = \frac{D_1 D_2 D_3}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3) S_D},$$

и тогда:

$$p_3 = -\lambda_n^2 D^+, \quad D^+ = -B_q/2 + \left[ (B_q/2)^2 - C_q \right]^{1/2}, \quad (11)$$

$$p_4 = -\lambda_n^2 D^-, \quad D^- = \frac{-B_q}{2} - \left[ (B_q/2)^2 - C_q \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Для проверки корректности примененного метода решения кубического уравнения, уравнение (9) было решено численно при нескольких значениях концентрации вакансий и концентраций компонентов сплава. С точностью до концентрации вакансий величины  $D^+$  и  $D^-$  совпали с рассчитанными по формулам (11) и (12).

Зная корни полинома (9), представим его в виде произведения многочленов первой степени и после несложных преобразований в (8) для  $\varphi_n(p)$  получим:

$$\varphi_n(p) = F_n(p) \frac{(p + \lambda_n^2 D)(p + \lambda_n^2 D_1)(p + \lambda_n^2 D_2)(p + \lambda_n^2 D_3)}{p(p + \lambda_n^2 \hat{D})(p + \lambda_n^2 D^+)(p + \lambda_n^2 D^-)}. \quad (13)$$

Легко заметить, что  $\varphi_n(p)$  не имеет полюсов в точках:

$$p = -\lambda_n^2 D_V, \quad p = -\lambda_n^2 D_i.$$

Т.е., так же как и в случае двухкомпонентной системы [12], все характерные времена релаксации заменяются новыми. Разложим дробь в (13) на элементарные, тогда  $\varphi_n(p)$  примет вид:

$$\begin{aligned} \varphi_n(p) = & \Phi_n(p) \left[ \hat{M}_V \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_V^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_V^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^1(p) \left[ \hat{M}_1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_1^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + \right. \\ & \left. + M_1^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^2(p) \left[ \hat{M}_2 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_2^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_2^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ & + \Phi_n^3(p) \left[ \hat{M}_3 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_3^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_3^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ & + \frac{D_1 D_2 D_3}{\hat{D} D^+ D^-} \left[ \Phi_n(p) + \Phi_n^1(p) + \Phi_n^2(p) + \Phi_n^3(p) \right] \frac{1}{p}, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{M}_V &= \frac{(\hat{D} - D_1)(\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \quad M_V^+ = -\frac{(D^+ - D_1)(D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \\ M_V^- &= \frac{(D^- - D_1)(D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \quad \hat{M}_1 = -\frac{D_1(\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \\ M_1^+ &= \frac{D_1(D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \quad M_1^- = -\frac{D_1(D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \\ \hat{M}_2 &= -\frac{D_2(\hat{D} - D_1)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \quad M_2^+ = \frac{D_2(D^+ - D_1)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \\ M_2^- &= -\frac{D_2(D^- - D_1)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \quad \hat{M}_3 = -\frac{D_3(\hat{D} - D_1)(\hat{D} - D_2)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \\ M_3^+ &= \frac{D_3(D^+ - D_1)(D^+ - D_2)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \quad M_3^- = -\frac{D_3(D^- - D_1)(D^- - D_2)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}. \end{aligned}$$

Подставив (13) в (76) и также проведя разложение дробей на элементарные, получим:

$$\begin{aligned} \Phi_n^1(p) &= \Phi_n(p) \left[ \hat{M}_V^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_V^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_V^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^1(p) \left[ \hat{M}_1^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + \right. \\ &+ M_1^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_1^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \left. \right] + \Phi_n^2(p) \left[ \hat{M}_2^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_2^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_2^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ &+ \Phi_n^3(p) \left[ \hat{M}_3^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_3^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_3^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ &+ \frac{z_1 c_1 D_2 D_3}{\hat{D} D^+ D^-} \left[ \Phi_n(p) + \Phi_n^1(p) + \Phi_n^2(p) + \Phi_n^3(p) \right] \frac{1}{p}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{M}_V^1 &= -\frac{z_1 c_1 (\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \quad M_V^{1+} = \frac{z_1 c_1 (D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \\ M_V^{1-} &= -\frac{z_1 c_1 (D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \quad \hat{M}_1^1 = \frac{D_1 z_1 c_1 (\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)(\hat{D} - D_1)}, \\ M_1^{1+} &= -\frac{D_1 z_1 c_1 (D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)(D^+ - D_1)}, \\ M_1^{1-} &= \frac{D_1 z_1 c_1 (D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)(D^- - D_1)}, \quad \hat{M}_2^1 = \frac{D_2 z_1 c_1 (\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \\ M_2^{1+} &= -\frac{D_2 z_1 c_1 (D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \quad M_2^{1-} = \frac{D_2 z_1 c_1 (D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \\ \hat{M}_3^1 &= \frac{D_3 z_1 c_1 (\hat{D} - D_2)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \quad M_3^{1+} = -\frac{D_3 z_1 c_1 (D^+ - D_2)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \quad M_3^{1-} = \frac{D_3 z_1 c_1 (D^- - D_2)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}. \end{aligned}$$

Чтобы получить выражение для  $\varphi_n^2(p)$  достаточно в  $\varphi_n^1(p)$  сделать замену индексов  $1 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 1$ ; а для  $\varphi_n^3(p)$  соответственно  $1 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 1$ .

Используя связь корней кубического уравнения с его коэффициентами, нетрудно убедиться, что

$$\varphi_n(p) + \varphi_n^1(p) + \varphi_n^2(p) + \varphi_n^3(p) = [\Phi_n(p) + \Phi_n^1(p) + \Phi_n^2(p) + \Phi_n^3(p)] \frac{1}{p}, \quad (16)$$

а из очевидного условия сохранения числа узлов следует равенство нулю суммы, стоящей в квадратных скобках (аналогичное условие накладывалось на граничные и начальные условия в бинарной системе (см. [12])).

$\varphi_n(\tau)$  и  $\varphi_n^i(\tau)$  можно представить в виде суммы быстро и медленно меняющихся членов. Однако, если в двухкомпонентной системе было одно "большое" характерное время релаксации  $\tilde{\tau}$ , то в трёхкомпонентной системе их два:

$$\tau^+ \equiv \frac{1}{\lambda_n^2 D^+} \quad \text{и} \quad \tau^- \equiv \frac{1}{\lambda_n^2 D^-}. \quad (17)$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ выражений (15) показывает, что слагаемые, связанные с первой строкой матрицы **М1**, имеющие нулевой порядок в разложении по концентрации вакансий, дают малый вклад в концентрацию  $c_1$ , так как зависят от начальных и граничных значений концентрации вакансий, малых по отношению к концентрациям компонентов. Кроме того, оставшиеся компоненты левого столбца матрицы, определяющие вклад быстро меняющихся слагаемых, имеют первый порядок по концентра-

ции вакансий. Поэтому, основной вклад в  $\varphi_n^1(\tau)$  и соответственно в концентрацию первого компонента дают только медленно меняющиеся члены, и изменение со временем концентраций компонентов сплава определяется двумя коэффициентами  $D^+$  и  $D^-$ . Причем, вид концентрационных кривых зависит не только от них, но и от 6 оставшихся элементов матрицы **М1** (см. (15)). Отметим также, что поскольку стоки и источники вакансий могут находиться на границах некоторых из интервалов  $l$  и определять граничные условия для слагаемых, связанных с первой строкой матрицы **М1**, их вклад в концентрации компонентов будет очень мал по причинам, указанным выше.

Изменение концентраций компонентов со временем (15) сложным образом зависит от концентрации третьего, даже если его исходное распределение однородно ( $\Phi_n^3(p) = 0$ ). И следует отметить, что если исходное распределение третьего компонента однородно ( $\Phi_n^3(p) = 0$ ), то оно будет активно изменяться со временем из-за диффузии первого и второго компонентов.

Рассмотрим несколько предельных случаев для полученных выражений (15):

- $c_3 \ll 1$ .

Для определенности будем считать, что

$$D_1 > D_2 > D_3.$$

Выражение, стоящее под корнем в  $D^+$  или  $D^-$  (см. (11), (12)), можно записать в несколько ином виде и в разложении по степеням  $c_3$  ограничиться первым членом. Для этого необходимо выполнение условия

$$\frac{c_3 Z_3 (D_1 - D_2) [c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)]}{[c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)]^2} = c_3 R \ll 1, \quad (18)$$

которое, по-видимому, соблюдается при  $D_1 > D_2 > D_3$ . Учитывая условие (18), имеем

$$\frac{c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)}{2D_V} (1 + 2c_3 R)^{1/2} \approx \frac{c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)}{2D_V} (1 + c_3 R).$$

Тогда

$$D^+ = \tilde{D}_{12} \left( 1 + c_3 D_3 \frac{c_1 c_2 (D_1 - D_2)^2}{(D_1 c_1 + D_2 c_2) [D_2 c_2 (D_1 - D_3) + D_1 c_1 (D_2 - D_3)]} \right), \quad (19)$$

$$D^- = D_3 \left( 1 + c_3 \frac{(D_1 - D_3)(D_2 - D_3)}{[D_2 c_2 (D_1 - D_3) + D_1 c_1 (D_2 - D_3)]} \right), \quad (20)$$

где  $\tilde{D}_{12}$  – коэффициент взаимной диффузии в двух-компонентной системе, состоящей из компонентов 1 и 2.

Очевидно, что при  $c_3 = 0$ ,  $D^+ = \tilde{D}_{12}$ ,  $D^- = D_3$ .

2. Если  $D_3 = D_2$ , то не трудно убедиться, что

$$D^+ = \frac{D_1 D_2}{D_1 c_1 + (c_2 + c_3) D_2}, \quad D^- = D_2 = D_3.$$

3. Диффузия изотопов в сплаве

$$c_3 \ll 1, \quad \alpha = \frac{D_2}{D_3} - 1, \quad \alpha \ll 1. \quad (21)$$

В этом случае

$$D^+ = \tilde{D}_{12} \left( 1 + c_3 \frac{c_1 (D_1 - D_2)}{D_1 c_1 + D_2 c_2} - c_3 \alpha \frac{c_1^2 D_2}{c_2 (D_1 c_1 + D_2 c_2)} \right), \quad (22)$$

$$D^- = D_3 \left( 1 + c_3 \frac{\alpha}{c_2} \right). \quad (23)$$

Если в выражениях  $\Phi_n^i(p)$  ограничиться медленно меняющимися слагаемыми и первыми исчезающими членами ряда по  $c, c_3$  и  $\alpha$ , то в  $\Phi_n^1(p)$  и в  $\Phi_n^3(p)$  элементы матрицы **M1** примут вид:

$$M_1^{1+} = -\frac{D_1 z_1 c_1 (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} D (\tilde{D}_{12} - D_1)}, \quad M_1^{1-} = c_3 \alpha^2 \frac{c_1 D_1^2}{c_2^2 (D_1 - D_2)};$$

$$M_2^{1+} = -\frac{D_2 z_1 c_1}{\tilde{D}_{12} D}, \quad M_2^{1-} = c_3 \alpha \frac{c_1 D_1}{c_2^2 (D_1 - D_2)}; \quad (24)$$

$$M_3^{1+} = -\frac{D_3 z_1 c_1 (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} z_2 c_2 (D_1 - D_2)}, \quad M_3^{1-} = \alpha \frac{D_1 c_1}{c_2 (D_1 - D_2)};$$

$$M_1^{3+} = -c_3 \frac{D_1 (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} c_2 (D_1 - D_2)}, \quad M_1^{3-} = c_3 \alpha \frac{D_1}{c_2 (D_1 - D_2)};$$

$$M_2^{3+} = -c_3 \frac{D_2 (\tilde{D}_{12} - D_1)}{\tilde{D}_{12} c_2 (D_1 - D_2)}, \quad M_2^{3-} = -\frac{c_3}{c_2}; \quad (25)$$

$$M_3^{3+} = c_3 \frac{D_2 (\tilde{D}_{12} - D_1) (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} c_2 (D_1 - D_{12})^2}, \quad M_3^{3-} = 1.$$

Отметим, что в этом случае  $D^-$  очень мало меняется с концентрацией, так как в (23)  $c_3$  умножается на малый параметр  $\alpha$ . Отсюда следует, что если распределение первого и второго элемента однородно  $\Phi_n^1(p) = 0$ ,  $\Phi_n^2(p) = -\Phi_n^3(p)$ , то диффузия третьего компонента будет определяться коэффициентом  $D^-$ , практически совпадающим с коэффициентом самодиффузии  $D_3$  этого изотопа и отлича-

ющимся от  $D_2$  только на множитель близкий для металлов к единице, определяющий величину изотопического эффекта.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан математический аппарат, позволивший обобщить подход альтернативной теории взаимной диффузии на случай трех-компонентных систем. В результате применения этого аппарата показано, что временные изменения концентраций в диффузионной зоне определяются тремя коэффициентами, и установлена функциональная связь между этими коэффициентами и коэффициентами самодиффузии и концентрациями компонентов в сплаве. Причем наибольший из коэффициентов, определяющий быстро протекающие процессы, есть не что иное как перенормированный коэффициент диффузии вакансий и очень мало отличается от последнего (10). Два других ответственны за медленно протекающие процессы, и, в частности, за перераспределение компонентов сплава в диффузионной зоне, а также за кинетику любых диффузионных превращений в таких системах. Как следует из полученных уравнений (11) и (12), упомянутые коэффициенты нелинейным образом зависят от концентраций и коэффициентов самодиффузии, и эти коэффициенты качественно отличаются от аналогичных характеристик, приводимых в работах, обобщающих подход Даркена [4]. Указанное различие обусловлено учетом в исходной системе четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений возможности отклонения концентрации вакансий от квазиравновесной. А полученные решения этих уравнений свидетельствуют об активной роли неравновесных вакансий в исследуемом процессе взаимной диффузии.

В следующей работе, являющейся естественным продолжением этой, на основании полученных выражений разработаны программы, и проведены иллюстративные расчеты зависимостей коэффициентов взаимной диффузии и элементов матриц **M** от коэффициентов самодиффузии и концентраций компонентов, а также проанализированы отличия упомянутых зависимостей от предсказаний теорий, обобщающих подход Даркена и возможные причины замедления диффузии в сплавах эквиатомного состава.

Автор хотел бы отметить финансовую поддержку Национального исследовательского ядерного университета МИФИ “Проект академического превосходства” (Контракт № 02.а03.21.0005), и поблагодарить А.М. Гусака и А.А. Михеева за многочисленные обсуждения теории.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shewmon P.G.* Diffusion in Solids. Warrendale, PA, McGraw-Hill Book Comp., 1989. 244 p.
2. *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.
3. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
4. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
5. *Mehrer H.* Diffusion in solids – Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Textbook, Springer Series in Solid-State Sciences V. 155, Springer-Verlag, Berlin Helderberg, 2007. 651 p.
6. *Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V.* Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Springer, Cham, Heidelberg, N.Y., Dordrecht, London, 2014. 530 p.
7. *Axel van de Walle, Mark Asta* High-throughput calculations in the context of alloy design // MRS Bulletin. 2019. V. 44. № 4. P. 252–256.
8. *Divinski S.V., Pokoev A., Eesakiraja N., Paul A.* A mystery of ‘sluggish diffusion’ in high-entropy alloys: the truth or a myth? // Diffusion Foundations. 2018. V. 17. P. 69–104.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.17.69>
9. *Osetsky Y.N., Beland L.K., Barashev A.V., Zhang Yanwen.* On the existence and origin of sluggish diffusion in chemically disordered concentrated alloys // Current Opinion in Solid State & Materials Science. 2018. V. 22. № 3. P. 65–74.
10. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Микроскопическая теория взаимной диффузии в бинарной системе с неравновесными вакансиями // ФММ. 1972. Т. 34. № 5. С. 936–941.
11. *Назаров А.В.* Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Киркендалла // ФММ. 1973. Т. 35. № 3. С. 645–649.
12. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Концентрация вакансий при взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 37. № 3. С. 496–503.
13. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 38. № 3. С. 486–492.
14. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Эффект Киркендалла // ФММ. 1974. Т. 38. № 4. С. 689–695.
15. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии // ФММ. 1978. Т. 45. № 4. С. 885–887.
16. *Мусин К.С., Назаров А.В., Гуров К.П.* Влияние упорядочения на взаимную диффузию в бинарных сплавах // ФММ. 1987. Т. 63. № 2. С. 267–277.
17. *Гуров К.П., Гусак А.М.* Взаимная диффузия во внешнем электрическом поле с учетом неравновесных вакансий // ФММ. 1981. Т. 52. № 3. С. 603–611.
18. *Жданов Г.С., Гуров К.П., Крюкова Т.В.* Описание релаксационного процесса для неравновесных вакансий, созданных облучением // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 1986. Т. 27. № 5. С. 83–85.
19. *Nazarov A.V., Mikheev A.A.* Effect of Elastic Stress Field on Diffusion // Defect and Diffusion Forum. 1997. V. 143–147. P. 177–185.
20. *Гапонцев В.Л., Кесарев А.Г., Кондратьев В.В.* Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. I. Стадия формирования концентрационной неоднородности вблизи границ зерен // ФММ. 2002. Т. 94. № 3. С. 5–10.
21. *Gusak A.M., Lyashenko Yu.A., Kornienko S., Pasichnyy M., Shirinyan A., Zaporozhets T.V.* Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems. Weinheim, John Wiley & Sons, 2010. 476 p.
22. *Назаров А.В.* Метод дырочного газа К.П. Гурова и альтернативная теория взаимной диффузии // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 2. С. 48–62.
23. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 736 с.
24. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1970. 780 с.

---

 ТЕОРИЯ  
 МЕТАЛЛОВ
 

---

УДК 539.219.3

## К ТЕОРИИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА

© 2022 г. Г. В. Сергеев<sup>a</sup>, В. А. Макарова<sup>a</sup>, Р. З. Кахидзе<sup>a</sup>, А. В. Назаров<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Национальный Исследовательский Ядерный Университет, МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115487 Россия

<sup>b</sup>Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Большая Черемушкинская ул., 25, Москва, 117218 Россия

\*e-mail: avn46@mail.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 11.01.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2022 г.

Проведены иллюстративные расчеты концентрационных зависимостей коэффициентов взаимной диффузии и коэффициентов, определяющих вклады начальных и граничных условий для различных компонентов сплава в распределение концентраций в диффузионной зоне. Проведенный анализ упомянутых зависимостей показывает, что кинетика перераспределения компонентов определяется главным образом медленно диффундирующим компонентом, что отличает результаты развитаемого подхода от предсказаний теорий обобщающих подход Даркена.

*Ключевые слова:* взаимная диффузия, многокомпонентные сплавы, теория, коэффициенты взаимной диффузии, “замедленная” диффузия

**DOI:** 10.31857/S0015323022050151

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство применяемых в промышленности сплавов имеют многокомпонентный состав и многофазную структуру. Прогнозирование формирования структуры при изготовлении изделий из сплавов и ее деградации в условиях эксплуатации возможно только при адекватном понимании и умении описывать диффузионные процессы в таких системах [1–6]. Однако особенности диффузии в многокомпонентных сплавах не до конца ясны, и не всегда понятны причины этих особенностей [7–9]. В частности, это касается замедленной диффузии в высокоэнтропийных сплавах [9].

В работе [10] подход, который ранее был развит для бинарных систем [11–19], обобщен на случай трехкомпонентных сплавов, разработан его математический аппарат, получены выражения для коэффициентов взаимной диффузии и коэффициентов, определяющих вклады начальных и граничных условий для различных компонентов сплава в распределение концентраций в диффузионной зоне.

В предлагаемой вниманию работе проведены расчеты концентрационных зависимостей упомянутых коэффициентов, построены иллюстрирующие эти зависимости графики, и на основе результатов проведен анализ особенностей вза-

имной диффузии в трехкомпонентных сплавах и возможные причины замедления диффузии в таких системах.

### РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ ДИФФУЗИОННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ И ВАКАНСИЙ [10]

В работе [10] в качестве базовых были использованы уравнения для потоков вакансий и атомов в тройной системе, полученные методом дырочного газа Гурова [3, 4]. После подстановки выражений для потоков в уравнения непрерывности, получена система четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений, которая линеаризована аналогично тому, как это было сделано в случае описания взаимной диффузии в бинарных системах в работе [13]. При этом использовали условие малости градиентов концентраций, т.к. уравнения для потоков были получены в [3, 4] с применением таких же условий, и представление концентраций в виде суммы двух слагаемых:

$$\begin{aligned} c^i(x + \xi, t + \tau) &= c_i(x, t) + u^i(x, t, \xi, \tau), \\ c_v(x + \xi, t + \tau) &= c(x, t) + v(x, t, \xi, \tau), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $c_v$  – концентрация вакансий,  $c_i$  – концентрации компонентов  $i = 1, 2, 3$ ,  $0 \leq \xi \leq l$ ,  $\tau < t$ .

Систему линеаризованных уравнений для  $u^i$  и  $v$  (см. (5) в [10]) решали, используя функции Грина для параболических уравнений [20], что позволило записать искомые функции в виде рядов (дetailed см. [13]):

$$u^i = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n^i(\tau) \sin(\lambda_n \xi); \quad v = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(\tau) \sin(\lambda_n \xi), \quad (2)$$

где  $\lambda_n = \pi n / l$ .

Используя ортогональность  $\sin(\lambda_n \xi)$ , систему диффузионных уравнений в [10] преобразовали к системе интегральных уравнений для  $\varphi_n^i(\tau)$  и  $\varphi_n(\tau)$ . Эта система уравнений решена с помощью преобразования Лапласа. Получающееся при решении характеристическое уравнение ((9) в [10]) имеет корни, которые определяют зависимость концентраций компонентов сплава и вакансий от времени. Причем распределение концентраций компонентов сплава в диффузионной зоне с точностью до членов более высокого порядка по концентрации вакансий определяются двумя коэффициентами взаимной диффузии, которые являются корнями квадратного уравнения с коэффициентами:

$$B_q = -\frac{(c_2 D_2 + c_3 D_3) D_1 + (c_1 D_1 + c_3 D_3) D_2}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3)} - \frac{(c_1 D_1 + c_2 D_2) D_3}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3)}, \quad (3)$$

$$C_q = \frac{D_1 D_2 D_3}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3) S_D}.$$

Тогда формулы для этих корней имеют вид:

$$p_3 = -\lambda_n^2 D^+, \quad D^+ = \frac{-B_q}{2} + \left[ \left( \frac{B_q}{2} \right)^2 - C_q \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (4)$$

$$p_4 = -\lambda_n^2 D^-, \quad D^- = \frac{-B_q}{2} - \left[ \left( \frac{B_q}{2} \right)^2 - C_q \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где  $D_1, D_2, D_3$  – коэффициенты самодиффузии, а  $\varphi_n^i(p)$  с такой же точностью определяется выражением:

$$\varphi_n^1(p) = \Phi_n^1(p) \left[ M_1^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_1^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^2(p) \left[ M_2^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_2^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^3(p) \left[ M_3^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_3^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right], \quad (6)$$

где

$$M_1^{1+} = -\frac{D_1 z_1 c_1 (D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+ (\hat{D} - D^+) (D^+ - D^-) (D^+ - D_1)},$$

$$M_1^{1-} = \frac{D_1 z_1 c_1 (D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^- (\hat{D} - D^-) (D^+ - D^-) (D^- - D_1)},$$

$$M_2^{1+} = -\frac{D_2 z_1 c_1 (D^+ - D_3)}{D^+ (\hat{D} - D^+) (D^+ - D^-)},$$

$$M_2^{1-} = \frac{D_2 z_1 c_1 (D^- - D_3)}{D^- (\hat{D} - D^-) (D^+ - D^-)},$$

$$M_3^{1+} = -\frac{D_3 z_1 c_1 (D^+ - D_2)}{D^+ (\hat{D} - D^+) (D^+ - D^-)},$$

$$M_3^{1-} = \frac{D_3 z_1 c_1 (D^- - D_2)}{D^- (\hat{D} - D^-) (D^+ - D^-)},$$

$$\Phi_n^i(p) = \varphi_n^i(0) + \frac{2\pi n D_i}{l^2} u_{0l}^i(p),$$

$u_{0l}^i(p)$  – образ Лапласа функции

$$u_{0l}^i(\tau) = u^i(0, \tau) - (-1)^n u^i(l, \tau),$$

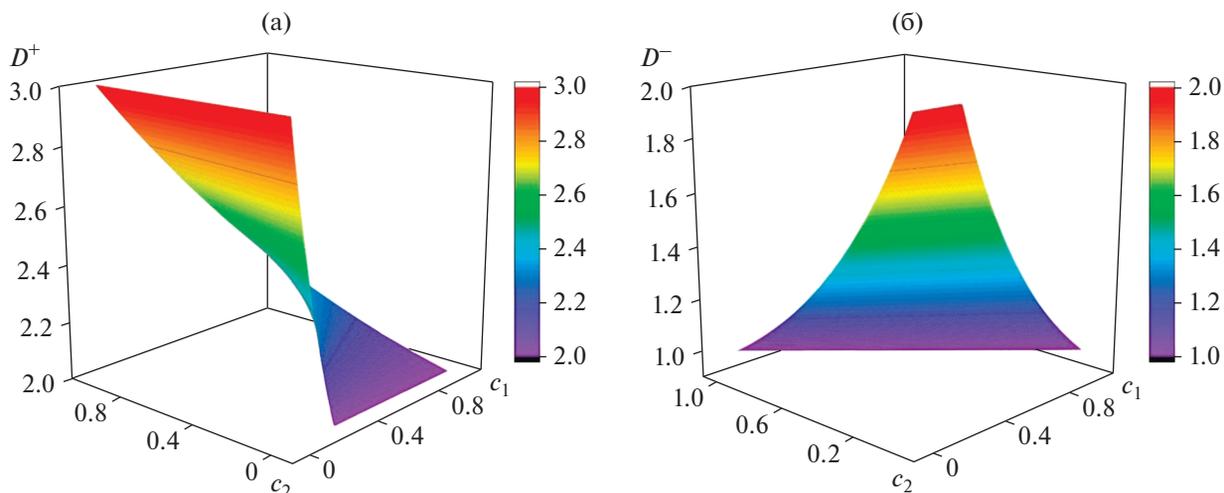
определяющей в решении диффузионного уравнения для компонента  $i$  вклад граничных условий первого рода, заданных на границах интервала  $l$ .

Чтобы получить выражение для  $\varphi_n^2(p)$  достаточно в  $\varphi_n^1(p)$  сделать замену индексов  $1 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 1$ ; а для  $\varphi_n^3(p)$  соответственно  $1 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 1$ .

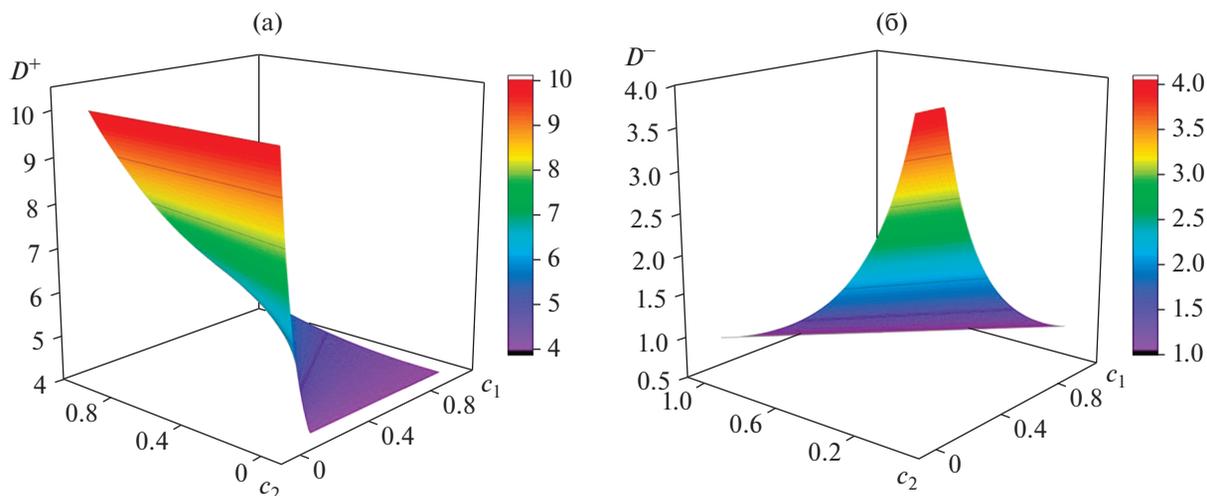
Таким образом, изменение со временем концентраций компонентов сплава определяется двумя коэффициентами  $D^+$  и  $D^-$ . Причем вид концентрационных кривых зависит не только от них, но и от 6 оставшихся элементов матрицы **M1** (см. (6)).

### КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ $D^+$ И $D^-$ И ЭЛЕМЕНТОВ МАТРИЦЫ **M1**

Коэффициенты  $D^+$  и  $D^-$  и элементы матрицы **M1** (6) имеют сложную зависимость от концентраций компонентов сплава, поэтому были проведены иллюстративные расчеты таких зависимостей, и построены графики при некоторых значениях коэффициентов  $D_i$ , которые для простоты предполагались не зависящими от концентраций величинами, что нередко используется во многих теоретических работах. Так, на рис. 1 и 2 приведены зависимости  $D^+$  и  $D^-$  при различных соотношении между коэффициентами  $D_1, D_2, D_3$ .



**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов  $D^+$  (а) и  $D^-$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 3 : 2 : 1. Результаты для эквиатомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ ),  $D^+ = 2.434$ ,  $D^- = 1.232$ .



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов  $D^+$  (а) и  $D^-$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 10 : 4 : 1. Для эквиатомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ ),  $D^+ = 5.827$ ,  $D^- = 1.373$ .

Из результатов, приведенных на рис. 1, 2, следует, что при различных значениях концентраций  $D^+$  изменяется в интервале от величины среднего из коэффициентов самодиффузии до значения наибольшего из коэффициентов, а  $D^-$  в интервале от значения наименьшего из коэффициентов самодиффузии до величины среднего из коэффициентов самодиффузии. Т.е. слагаемые, расположенные в правом столбце уравнения (6), являются наиболее медленно меняющимися со временем. Кроме того, эти коэффициенты имеют существенно меньшие значения, чем при любых, но линейных зависимостях диагональных коэффициентов, как например в теориях, являющихся обобщения-

ми даркеновского подхода на трехкомпонентные системы [4]. Причем, эти отклонения проявляются максимальным образом при эквиатомном составе сплава.

Для более детального анализа полученных зависимостей коэффициентов  $D^+$  и  $D^-$  были рассчитаны их величины при постоянной концентрации одного из компонентов. Результаты приведены на рис. 3.

Все полученные выражения:  $\varphi_n^i(p)$ , имеют такую же структуру, как и в случае двухкомпонентной системы (см. [13]). Однако, коэффициенты, которые стоят при функциях от  $p$ , определяющих

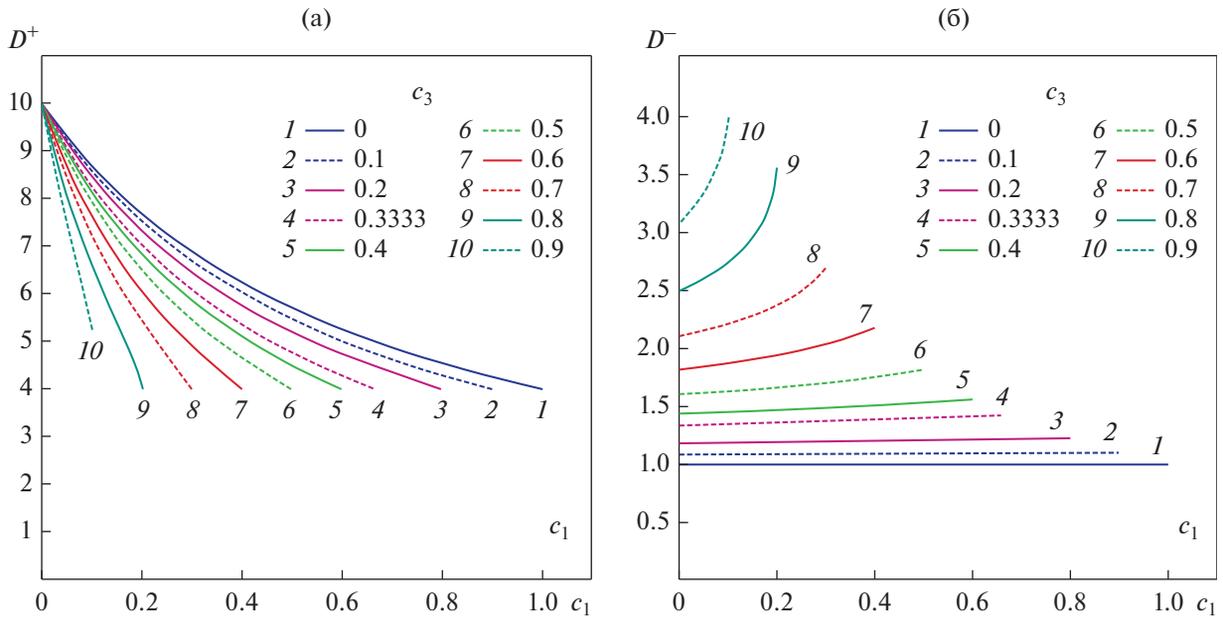


Рис. 3. Зависимость коэффициентов  $D^+$  и  $D^-$  от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 10 : 4 : 1 при различных постоянных значениях компонента  $c_3$ .

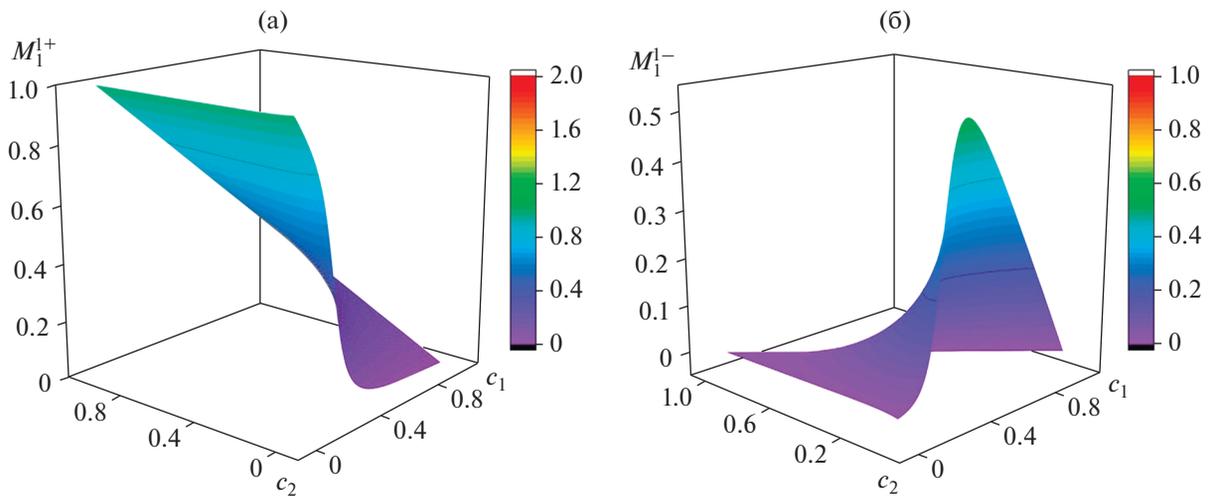
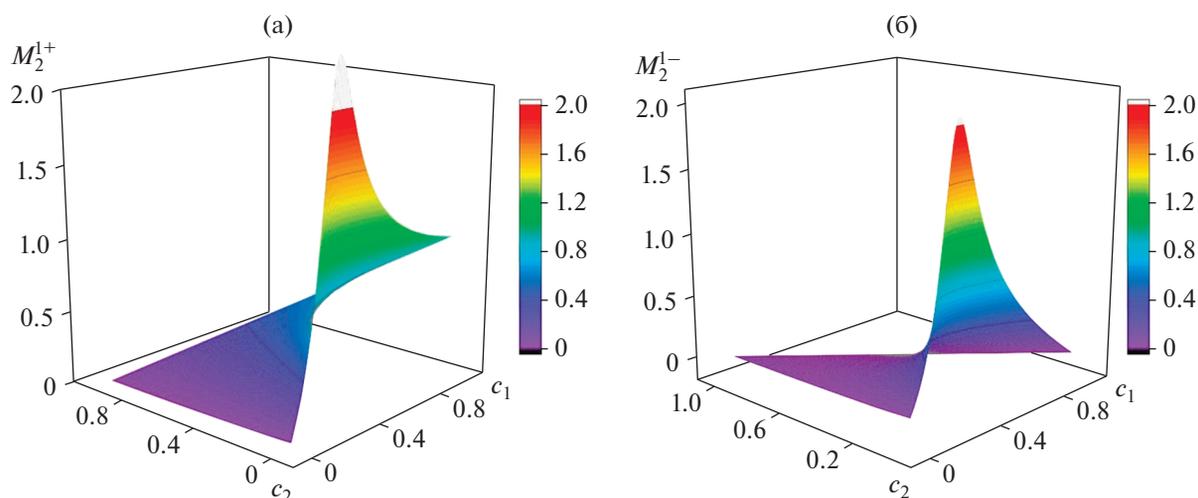


Рис. 4. Зависимость коэффициентов  $M_1^{1+}$  (а) и  $M_1^{1-}$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 3 : 2 : 1. Для эквипомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ ),  $M_1^{1+} = 0.564$ ,  $M_1^{1-} = 0.102$ .

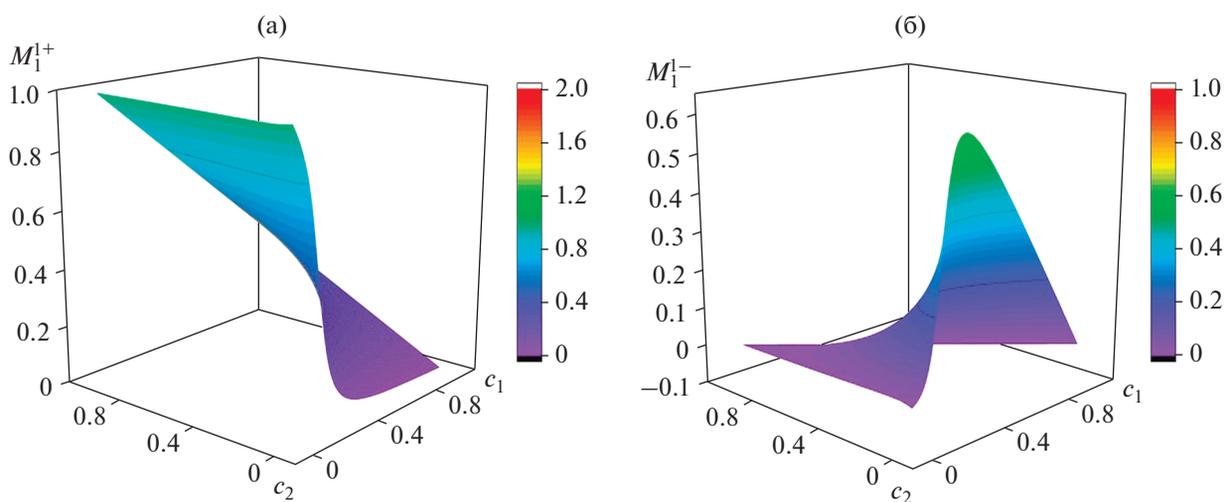
временную зависимость, имеют гораздо более сложный вид и их не удастся выразить через  $D_i, D_V$  так, чтобы получились обозримые выражения. Поэтому далее на рис. 4–7 представлены графики, иллюстрирующие зависимость элементов матрицы  $\mathbf{M1}$  от концентраций при тех же соотношениях между коэффициентами самодиффузии что и ранее. Причем приводятся графики только для элементов матриц, имеющих старший порядок по концентрации вакансий. Вначале на рис. 4 и

рис. 6 представлены графики для элементов матрицы  $\mathbf{M1}$  (6), определяющих вклад в зависимость концентрации первого компонента в диффузионной зоне от координат и времени слагаемых, определяемых начальными и граничными условиями для первого компонента (см. (6)), а затем (рис. 5, 7) для второго.

Следует отметить, что коэффициенты имеют одинаковый порядок величин. Причем, в некоторой области изменения концентраций элементы



**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов  $M_2^{1+}$  (а) и  $M_2^{1-}$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 3 : 2 : 1. Для эквипотомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ )  $M_2^{1+} = 0.490$ ,  $M_2^{1-} = 0.156$ .



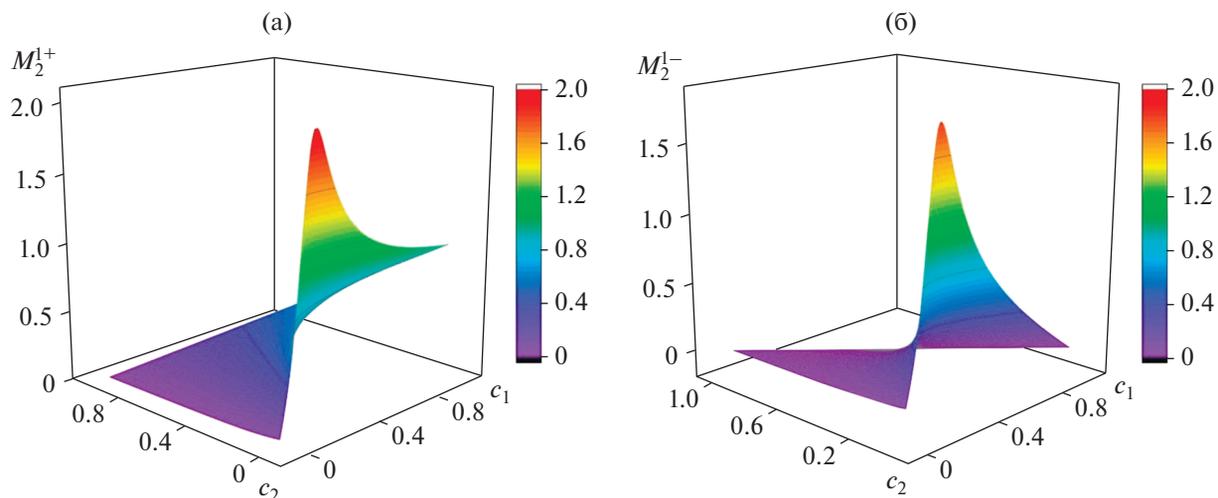
**Рис. 6.** Зависимость коэффициентов  $M_1^{1+}$  (а) и  $M_1^{1-}$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 10 : 4 : 1. Для эквипотомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ )  $M_1^{1+} = 0.543$ ,  $M_1^{1-} = 0.124$ .

правого столбца матрицы **M1** (6), определяющие вклад медленно меняющихся слагаемых (зависящих от  $D^-$ ), имеют значения превышающие величины элементов среднего столбца этой матрицы (зависящих от  $D^+$ ). Т.е. в этой области концентраций будет преобладать медленное изменение концентрации первого компонента и других со временем.

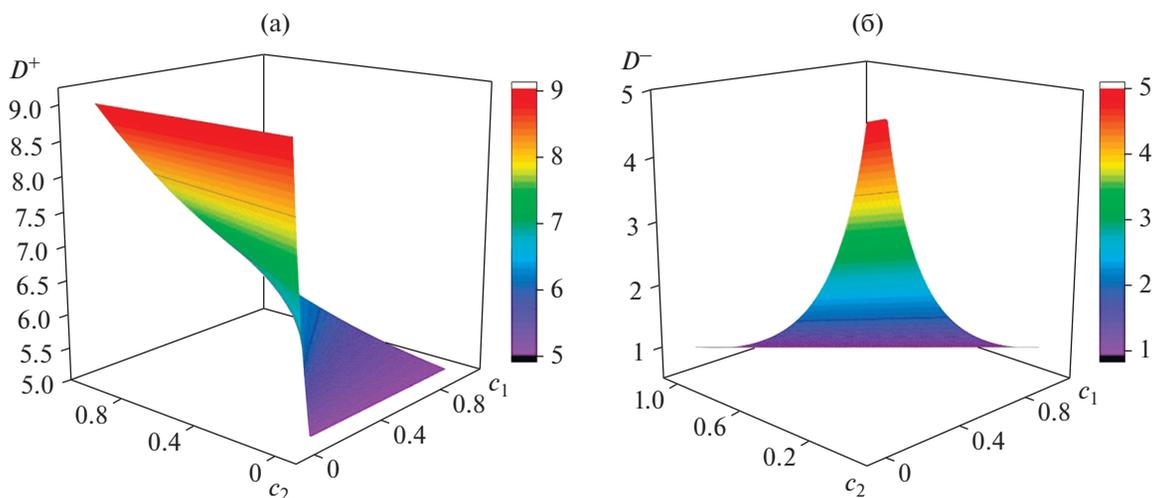
На рис. 6, 7 приведены зависимости аналогичных элементов матрицы для другого соотношения коэффициентов самодиффузии.

Из приведенных данных видно, что они имеют очень близкий характер и несколько различаются количественно, но не качественно. Дополнительно проведены расчеты  $D^+$  и  $D^-$  при двух соотношениях между коэффициентами самодиффузии таких, что их средние значения совпадают (рис. 8 и 9).

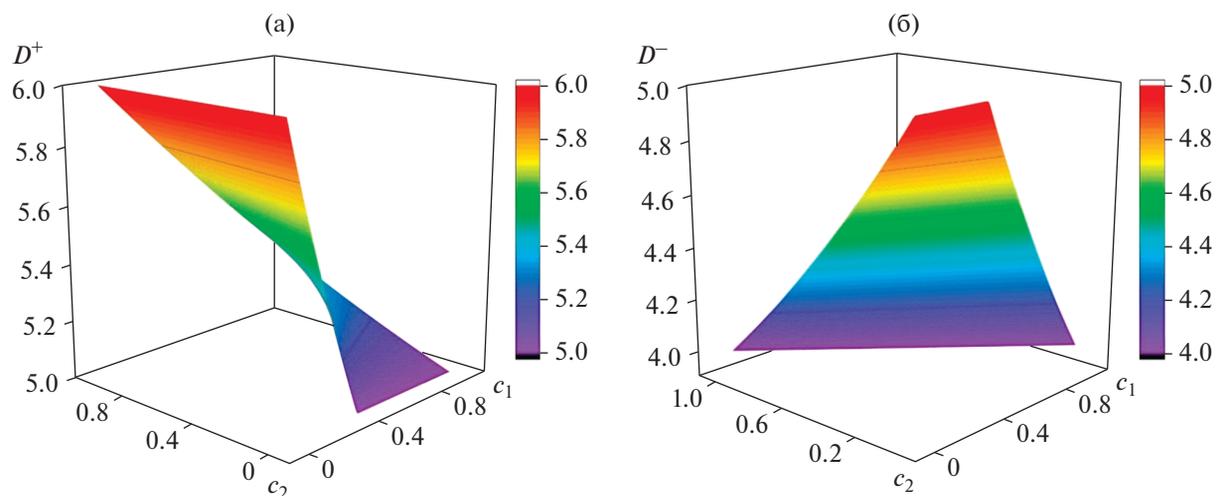
Анализ приведенных на этих рисунках результатов показывает, что чем больше различие коэффициентов самодиффузии в системе при их одинаковом среднем значении, тем меньше величина коэффициента  $D^-$ , и тем более выраженными будут эффекты замедления взаимной диффузии



**Рис. 7.** Зависимость коэффициентов  $M_2^{1+}$  (а) и  $M_2^{1-}$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 10 : 4 : 1. Для эквиатомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ ),  $M_2^{1+} = 0.496$ ,  $M_2^{1-} = 0.163$ .



**Рис. 8.** Зависимость коэффициентов  $D^+$  (а) и  $D^-$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 9 : 5 : 1. Для эквиатомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ ),  $D^+ = 6.477$ ,  $D^- = 1.389$ .



**Рис. 9.** Зависимость коэффициентов  $D^+$  (а) и  $D^-$  (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии  $D_1 : D_2 : D_3$  как 6 : 5 : 4. Для эквиатомного состава ( $c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$ ),  $D^+ = 5.515$ ,  $D^- = 4.352$ .

при эквиатомном составе сплава и ряде других составов. Кроме того, вклад таких слагаемых при указанных условиях будет также больше, что следует из величин компонент матрицы  $M$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в работе изучены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, ответственных за перераспределение компонентов сплава в диффузионной зоне, а также за кинетику любых диффузионных превращений в таких системах. Как следует из полученных ранее уравнений, а также из приведенных на рисунках иллюстраций, упомянутые коэффициенты нелинейным образом зависят от концентраций и коэффициентов самодиффузии. Причем больший из этих коэффициентов может принимать значения в интервале от среднего коэффициента самодиффузии, до максимального, а меньший – от наименьшего до среднего. Предварительные результаты свидетельствуют, что в трехкомпонентном сплаве взаимная диффузия будет происходить медленнее по сравнению с предсказаниями теорий, обобщающих подход Даркена [4], и в наибольшей степени это различие будет проявляться для сплавов эквиатомного состава и при увеличении отличия между коэффициентами самодиффузии. Другими словами, следует ожидать, что замедленная диффузия ‘sluggish diffusion’ будет наблюдаться в тех сплавах, где максимальный и минимальный коэффициенты самодиффузии различаются в пять раз (приблизительно) и более.

Авторы хотели бы отметить финансовую поддержку Национального исследовательского ядерного университета МИФИ “Проект академического превосходства” (Контракт № 02.а03.21.0005).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shewmon P.G.* Diffusion in Solids. Warrendale, PA, McGraw-Hill Book Comp, 1989. 244 p.
2. *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.
3. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
4. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
5. *Mehrer H.* Diffusion in solids – Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Textbook, Springer Series in Solid-State Sciences. V. 155. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007. 651 p.
6. *Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V.* Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Springer Cham. Heidelberg, N.Y., Dordrecht London, 2014. 530 p.
7. *Axel van de Walle, Mark Asta.* High-throughput calculations in the context of alloy design // MRS Bulletin. V. 44, Issue 4. Apr-2019. P. 252–256.
8. *George E.P., Raabe D., Ritchie R.O.* High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. V. 4. 2019. P. 515–534.
9. *Divinski S.V., Pokoev A., Eesakkiraja N., Paul A.* A mystery of ‘sluggish diffusion’ in high-entropy alloys: the truth or a myth? // Diffusion Foundations. 2018. V. 17. P. 69–104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.17.69>
10. *Назаров А.В.* К теории взаимной диффузии в трехкомпонентных сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 5. С. 1–7.
11. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Микроскопическая теория взаимной диффузии в бинарной системе с неравновесными вакансиями // ФММ. 1972. Т. 34. № 5. С. 936–941.
12. *Назаров А.В.* Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Киркендалла // ФММ. 1973. Т. 35. № 3. С. 645–649.
13. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Концентрация вакансий при взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 37. № 3. С. 496–503.
14. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 38. № 3. С. 486–492.
15. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Эффект Киркендалла // ФММ. 1974. Т. 38. № 4. С. 689–695.
16. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии // ФММ. 1978. Т. 45. № 4. С. 885–887.
17. *Мусин К.С., Назаров А.В., Гуров К.П.* Влияние упорядочения на взаимную диффузию в бинарных сплавах // ФММ. 1987. Т. 63. № 2. С. 267–277.
18. *Nazarov A.V., Mikheev A.A.* Effect of Elastic Stress Field on Diffusion // Defect and Diffusion Forum. 1997. V. 143–147. P. 177–185.
19. *Назаров А.В.* Метод дырочного газа К.П. Гурова и альтернативная теория взаимной диффузии // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 2. С. 48–62.
20. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 736 с.

ТЕОРИЯ  
МЕТАЛЛОВ

УДК 536.421.4

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
В МОДИФИЦИРОВАННОМ РАСПЛАВЕ

© 2022 г. В. Н. Попов\*

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия**\*e-mail: popov@itam.nsc.ru*

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 24.01.2022 г.

Проведено численное моделирование затвердевания модифицированного расплава алюминия (Al–Cu) в цилиндрическом тигле. Используемая модель описывает термодинамические процессы, гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент расплава. Зарождение кристаллической фазы происходит на поверхности сферических частиц при охлаждении расплава ниже температуры ликвидуса, которая меняется в зависимости от концентрации растворенного легирующего материала. Показана связь между величиной переохлаждения и размером зародышей, образующихся на поверхности наноразмерных частиц. При охлаждении расплава от температуры ликвидуса до температуры эвтектики происходит кристаллизация  $\alpha$ -компоненты сплава, а при дальнейшем охлаждении – эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты. Определено, что условия зародышеобразования, темп кристаллизации и время затвердевания существенно различаются внутри расплава. Объем твердой фазы, сформировавшейся вокруг зародыша, характеризует размер зерен в затвердевшем сплаве. Достоверность предложенной модели подтверждена сравнением результатов численного расчета с данными физического эксперимента.

*Ключевые слова:* численное моделирование, бинарный сплав, модифицирование, наноразмерные сферические частицы, гетерогенное зародышеобразование, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0015323022050126

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы алюминия, обладая отличными физическими и механическими свойствами, широко применяются в различных отраслях промышленности. Однако при получении отливок алюминия актуальны проблемы уменьшения дефектности и повышения прочности материала. Одним из способов решения этих проблем является измельчение структуры затвердевшего металла при добавлении в расплав наноразмерных тугоплавких частиц. На частицах, в зависимости от их размеров, формы и смачиваемости поверхности, возможно гетерогенное зародышеобразование. В качестве модификаторов используются предварительно подготовленные частицы TiN, TiC и др., которые при массовой доле в расплаве не более 0.1%, способствуют увеличению количества центров кристаллизации [1–4].

В настоящее время существует значительное количество публикаций, посвященных исследованиям влияния модифицирования тугоплавкими частицами расплавов алюминия. Экспериментально

подтверждено уменьшение среднего размера зерна в слитках и улучшение прочностных свойств затвердевшего металла [1–4]. Попытки математического описания процессов гетерогенного зародышеобразования осуществляются уже длительное время [5–16], однако широкого распространения эти модели при исследовании кристаллизации пока не получили.

Вместе с тем в [17] предложена модель, сочетающая подход популяционной динамики с методом клеточных автоматов для исследования формирования микроструктуры в модифицированных алюминиевых сплавах. Модель описывает кинетику растворения инокулированных частиц, зародышеобразование и последующий рост кристаллов. Результаты численного моделирования сравниваются с данными, полученными в ходе экспериментальных исследований затвердевания сплава Al–Cu, модифицированного наноразмерными частицами TiC. Однако не все результаты согласуются с общепринятой теорией и практикой. Авторы исследовали кристал-

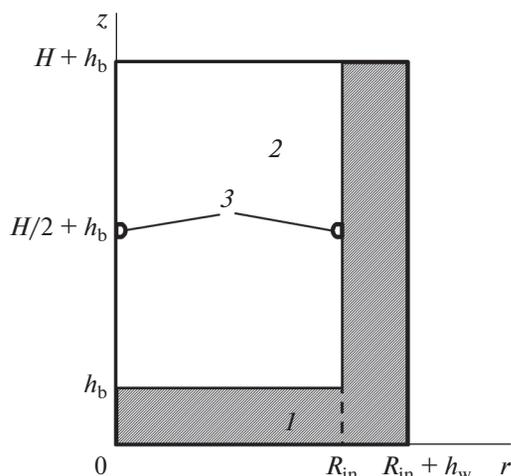


Рис. 1. Схема сечения цилиндрического тигля (1) с расплавом (2), 3 – точки контроля температуры.

лизацию при массовой доле частиц в расплаве от 0.05 до 1.2%. Тогда как как результаты исследований свидетельствуют, что при массовой доле частиц в расплаве более 0.1% происходит их коагуляция и желаемый результат модифицирования не достигается [18].

В работах [19, 20] рассмотрена математическая модель затвердевания металла, модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами, и описаны процессы гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации бинарных сплавов на основе алюминия с диаграммами состояний эвтектического типа. По результатам численного моделирования описаны особенности кинетики гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации расплава в цилиндрическом тигле. Получено удовлетворительное совпадение результатов численных расчетов с данными экспериментальных исследований. Процесс зародышеобразования рассматривался в предположении, что наноразмерные частицы имеют форму куба с плоскими поверхностями. Однако, очевидно, что частицы после предварительной обработки имеют сложную форму, а их поверхность может быть плоской только частично. Поэтому полезно рассмотреть возможность гетерогенного зародышеобразования на частицах сферической формы, часто используемых в моделях различных авторов [8, 11–16]. Это позволит уточнить наше представление о процессах гетерогенного зародышеобразования особенно при использовании новой информации, полученной в ходе экспериментов.

В настоящей работе рассматриваются процессы при затвердевании двухкомпонентного сплава алюминия Al–1% Cu в чугунном тигле. Расплавленный металл модифицирован плакированными

ми алюминием тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами. Исходные параметры задачи определены из имеющихся в литературе условий экспериментов и полученных результатов [17]. Сформулирована математическая модель, описывающая термодинамические явления в расплавленном металле и тигле, а также гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию  $\alpha$ -компоненты и  $\beta$ -компоненты бинарного расплава. Определена связь между величиной переохлаждения и размером зародышей, образующихся на поверхности наноразмерных частиц. В ходе численного моделирования определена кинетика роста твердой фазы в затвердевающем расплаве. Адекватность модели кристаллизации при наличии ультрадисперсных сферических частиц в сплаве алюминия подтверждается удовлетворительным совпадением результатов расчетов и имеющихся экспериментальных данных.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И АЛГОРИТМ РЕАЛИЗАЦИИ

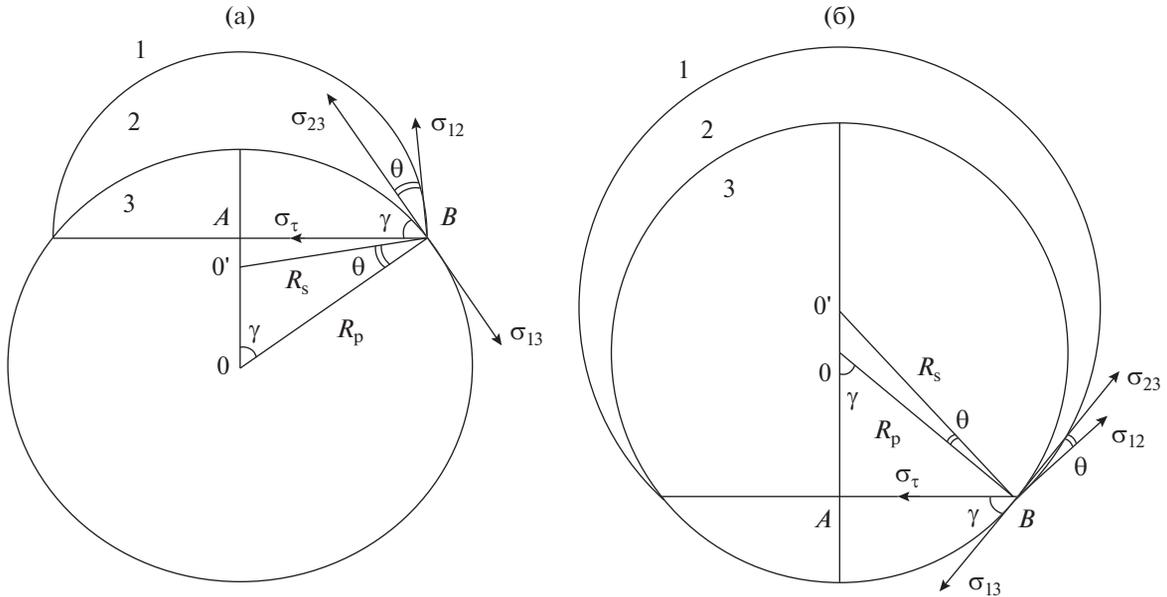
Используя данные об эксперименте, описанном в [17], рассматривается затвердевание алюминиевого сплава Al–Cu в чугунном цилиндрическом тигле. Высота отливки  $H$ , радиус –  $R_{in}$ , толщина донной части тигля –  $h_b$ , а боковой стенки –  $h_w$  (схема на рис. 1). Расплав модифицирован тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами радиусом  $R_p$  много меньше  $H$  и  $R_{in}$ , а их массовое содержание  $m_p$  составляет 0.05%. Между внешними поверхностями тигля, свободной поверхностью расплава и окружающей средой происходит теплообмен. На поверхностях контакта расплав–тигель учитывается термическое сопротивление  $R_h$ , определенное по результатам экспериментов [21]. Температуры расплава и тигля в начальный момент одинаковые и выше температуры кристаллизации металла. В центральной части расплава размещена термопара, фиксирующая температуру. Теплофизические параметры металла в жидком и твердом состояниях постоянные и равны средним значениям в рассматриваемых интервалах температур.

С учетом принятых допущений теплоперенос в сплаве описывается уравнением в цилиндрической системе координат ( $r, z$ ):

$$c_e \rho_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_2 \kappa_0 \frac{\partial f_s}{\partial t}; \quad (1)$$

$$0 \leq r \leq R_{in}, \quad h_b \leq z \leq h_b + H,$$

где локальное значение коэффициентов  $c_e = c_1$ ,  $\rho_e = \rho_1$ ,  $\lambda_e = \lambda_1$  при  $f_s = 0$ ,  $c_e = c_2$ ,  $\rho_e = \rho_2$ ,  $\lambda_e = \lambda_2$  при  $f_s = 1$  и  $c_e = c_1(1 - f_s) + c_2 f_s$ ,  $\rho_e = \rho_1(1 - f_s) + \rho_2 f_s$ ,  $\lambda_e = \lambda_1(1 - f_s) + \lambda_2 f_s$  в случае  $0 < f_s < 1$ . Здесь  $f_s$  – объемная доля твердой фазы в расплаве,  $\lambda, c, \rho$  – теп-



**Рис. 2.** Схемы образования зародышей кристаллов на поверхности частицы при  $R_p > R_s$  (а) и  $R_p < R_s$  (б) 1 – жидкая фаза, 2 – зародыш, 3 – частица.

лопроводность, теплоемкость и плотность соответственно,  $\kappa_0$  – удельная теплота плавления, индексы физических параметров для жидкой ( $i = 1$ ) и твердой ( $i = 2$ ) фаз материала сплава. Для материала тигля  $i = 3$ .

Изменение температуры в тигле описывается уравнением:

$$c_3 \rho_3 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_3 \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (2)$$

Условия симметрии в расплаве и тигле:

$$r(\partial T / \partial r) = 0, \quad r = 0, \quad 0 \leq z \leq h_b + H.$$

Условие теплообмена между свободной поверхностью расплава и окружающей средой:

$$\lambda_e (\partial T / \partial z) = \alpha_1 (T_c - T), \quad 0 \leq r \leq R_{in}, \quad z = h_b + H;$$

граничные условия на боковой поверхности тигля:

$$\lambda_3 (\partial T / \partial r) = \alpha_2 (T_c - T), \\ r = R_{in} + h_w, \quad 0 \leq z \leq h_b + H,$$

на его дне:

$$\lambda_3 (\partial T / \partial z) = \alpha_2 (T - T_c), \\ 0 \leq r \leq R_{in} + h_w, \quad z = 0,$$

на верхней поверхности боковой стенки:

$$\lambda_3 (\partial T / \partial z) = \alpha_2 (T_c - T), \\ R_{in} \leq r \leq R_{in} + h_w, \quad z = h_b + H,$$

$\alpha_1, \alpha_2$  – коэффициенты теплоотдачи,  $T_c$  – температура окружающей среды.

Условия на поверхностях соприкосновения металла с тиглем:

$$\lambda_e (\partial T / \partial r) \Big|_{R_{in-}} = \lambda_3 (\partial T / \partial r) \Big|_{R_{in+}} = \\ = (T \Big|_{R_{in+}} - T \Big|_{R_{in-}}) / R_h, \\ r = R_{in}, \quad h_b \leq z \leq h_b + H, \\ \lambda_e (\partial T / \partial z) \Big|_{h_b+} = \lambda_3 (\partial T / \partial z) \Big|_{h_b-} = \\ = (T \Big|_{h_b+} - T \Big|_{h_b-}) / R_h, \\ 0 \leq r \leq R_{in}, \quad z = h_b.$$

Начальное значение ( $t = 0$ ) температуры в расплаве и тигле

$$T = T_0.$$

Рассматриваемый расплав содержит плакированные алюминием тугоплавкие наноразмерные частицы. В процессе затвердевания такого расплава зарождение кристаллов происходит на поверхности частиц, так как при этом затрачивается меньше энергии, чем при гомогенном зародышеобразовании [11, 15]. Считаем, что на смачиваемой поверхности наноразмерной сферической частицы возможно образование зародыша. Поверхность зародыша, граничащую с расплавом, также полагаем поверхностью части сферы. Зародыш может быть как меньше, так и больше частицы. Рисунок 2 иллюстрирует расположение зародышей кристалла на поверхности сферической подложки.

Рассмотрим образование зародыша кристаллической фазы на твердой сферической частице, находящейся в переохлажденном расплаве. Пусть  $R_p$  – радиус частицы с центром в точке 0,  $R_s$  – ра-

диус зародыша с центром в точке  $O'$  на поверхности частицы,  $\theta$  – краевой угол смачивания на сферической подложке (частице) в точке  $B$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  – поверхностные натяжения границ раздела жидкость–зародыш, жидкость подложка, зародыш–подложка. Тогда изменение свободной энергии системы при образовании равновесного зародыша в соответствии с уравнением Гиббса согласно [12, 13] будет определяться соотношением:

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_0} V_2 + \sigma_{12} S_{12} + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) S_{23} + \tau (2\pi R_p \sin \gamma),$$

где  $V_2$  – объем зародыша,  $S_{12}$  – площадь поверхности раздела жидкость–зародыш,  $S_{23}$  – площадь поверхности раздела зародыш–подложка.  $2\pi R_p \sin \gamma$  – длина линии контакта и  $\tau$  – линейная энергия поверхностного натяжения на границе между жидкой фазой, зародышем и частицей. Радиус  $AB$  линии контакта определяется соотношением  $R_p \sin \gamma$ , где значение  $\gamma$  следует из:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \gamma &= R_s \sin \theta / (R_p - R_s \cos \theta), \quad R_p > R_s, \\ \operatorname{tg} \gamma &= -R_s \sin \theta / (R_p - R_s \cos \theta), \quad R_p < R_s, \end{aligned}$$

$T_0$  – исходная температура ликвидуса сплава,  $\Delta T = T_l - T$  – переохлаждение,  $T_l$  – текущая температура ликвидуса.

Условие равновесия вдоль касательной в точке  $B$  к поверхности частицы с учетом влияния линейного натяжения периметра смачивания [11, 13]

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_\tau \cos \gamma, \quad (3)$$

где  $\sigma_\tau = \tau / (R_p \sin \gamma)$  – линейное натяжение линии трехфазного контакта. В результате уравнение (3) приводится к

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta + \tau / (R_p \operatorname{tg} \gamma).$$

Линейная энергия поверхностного натяжения описывается соотношением

$$\tau = \frac{a_0}{\sin \theta} \sigma_{12} (1 + \cos \theta) [2 \cos \theta - \sqrt{2(1 + \cos \theta)}], \quad (4)$$

где  $a_0$  – радиус сферы молекулярного действия. Из (4) следует, что  $\tau < 0$  при  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ .

Примем во внимание, что  $\sigma_{12} = \sigma_{12}^\infty (1 - 2\delta / R_s)$ ,  $\delta$  – параметр Толмена [22],  $\sigma_{12}^\infty$  – поверхностное натяжение на плоской поверхности раздела зародыш–расплав для алюминия. Тогда используя выражение

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_0} V_2 + \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) + \tau \left( 2\pi R_p \sin \gamma - \frac{S_{23} \cos \gamma}{R_p \sin \gamma} \right), \quad (5)$$

описывающее изменение свободной энергии системы при образовании зародыша, можно вычислить критический размер зародыша  $R^*$  и критическую энергию Гиббса  $\Delta G^*$  при различных значениях переохлаждения  $\Delta T$ . При выполнении условия  $\tau [2\pi R_p \sin \gamma - S_{23} \cos \gamma / (R_p \sin \gamma)] < 0$  для появления зародыша критического размера затрачивается меньше энергии.

Скорость образования зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава (Al) согласно [7] определяется соотношением:

$$I = K \exp \left\{ -\frac{\Delta G^*}{k_B T} \right\}, \quad (6)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $K$  – кинетический параметр, зависящий в общем случае от поверхностного натяжения, размеров модифицирующих частиц и числа атомов на их поверхности,  $T$  – температура (К).

Выражение для кинетического параметра  $K$  в формуле (6), согласно [7] представим в виде:

$$K = n_s \frac{k_B T}{h} \exp \{ -E / (k_B T) \},$$

где  $n_s = n_p (4\pi R_p^2 / l_a^2)$  – число атомов металла соприкасающихся с поверхностью наноразмерных частиц,  $n_p = m_p \rho_1 / [100 \rho_p (4\pi R_p^3 / 3)]$  – число наноразмерных частиц в единице объема расплава,  $\rho_p$  – плотность вещества частицы,  $l_a$  – межатомное расстояние в расплаве,  $h$  – постоянная Планка,  $E$  – энергия активации процесса диффузии в расплаве.

Число кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава, образовавшихся при переохлаждении жидкого металла после времени  $t_0$ , когда температура достигла значения  $T_0$ :

$$N(r, z, t) = \int_{t_0}^t I(r, z, \zeta) [1 - f_s(r, z, \zeta)] d\zeta,$$

где  $f_s$  – объемная доля растущей твердой фазы, описываемая подобно [23]:

$$\begin{aligned} f_s(r, z, t) &= 1 - \exp \{ -NV_s \}, \\ V_s(r, z, t) &= (4\pi/3) (R^3 - R_p^3), \end{aligned}$$

$V_s$  – объем твердой фазы, образовавшейся на наноразмерной частице. Предполагается, что рост кристаллической фазы подчиняется нормальному механизму, а радиус ее границы  $R$  определяется линейной зависимостью скорости роста от переохлаждения  $\partial R / \partial t = K_\alpha \Delta T$  [6],

$R(r, z, t) = R_p + \int_{t_0}^t K_\alpha \Delta T d\zeta$ , где  $K_\alpha$  – физическая константа.

Для оценки кинетической константы  $K_\alpha$  возможно использовать формулу:

$$K_\alpha = (D\Delta H_a) / (l_a k_B T_A^2),$$

где  $\Delta H_a$  – энтальпия плавления в расчете на один атом, коэффициент диффузии в жидкости  $D$  определяется уравнением Аррениуса  $D = D_0 \exp\{-E/(k_B T)\}$  [24].

Формулу для определения переохлаждение  $\Delta T = T_l - T$  представим в виде:

$$\Delta T = T_A - \beta C_0 / (1 - f_s)^{1-k} - T.$$

Здесь температура ликвидуса  $T_l$  связана с концентрацией  $C$  растворенного компонента (Cu),  $T_A$  – температура плавления чистого металла-растворителя (Al),  $\beta$  – модуль коэффициента наклона линии ликвидуса на диаграмме состояния Al–Cu. Концентрация легирующего компонента определяется из уравнения неравновесного рычага (уравнение Шейла)  $C = C_0 / (1 - f_s)^{1-k}$  [6, 25], где  $C_0$  – исходная концентрация,  $k$  – коэффициент распределения растворенного компонента. Рост твердой фазы  $\alpha$ -компоненты (алюминия) сплава происходит в температурном интервале  $T_0 \geq T \geq T_E$ , где  $T_0 = T_A - \beta C_0$ ,  $T_E$  – температура эвтектики.

При расчетах кристаллизации  $\alpha$ -компоненты сплава в уравнении (1) для параметра  $\kappa_0$  используется значение удельной теплоты плавления алюминия  $\kappa_{Al}$ . Полагаем, что при  $T = T_E$  доля твердой фазы равна  $f_{s\alpha}$ .

После охлаждения металла до температуры эвтектики происходит затвердевание  $\beta$ -компоненты сплава. Образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава не происходит и  $N = N(r, z, t_E)$ . Ввиду малой взаимной растворимости алюминия и меди, предполагается, что при дальнейшем охлаждении расплава рост твердой фазы подчиняется нормальному механизму, характеризуемого константой роста  $K_\beta$ . Радиус границы твердой фазы  $R$ , растущей вокруг частицы после момента времени  $t = t_E$ , когда температура расплава достигла температуры  $T_E$ ,

$$R(r, z, t) = R_\alpha + \int_{t_E}^t K_\beta (T_E - T) d\zeta,$$

$$R_\alpha(r, z, t_E) = R_p + \int_{t_0}^{t_E} K_\alpha \Delta T d\zeta,$$

а объем твердой фазы  $\beta$ -компоненты сплава  $V_{s\beta}$ , образовавшейся к моменту времени  $t$ :

$$V_{s\beta}(r, z, t) = (4\pi/3) (R^3 - R_\alpha^3).$$

Доля твердой фазы  $f_{s\beta}$  в затвердевающем эвтектическом расплаве определяется соотношением:

$$f_{s\beta} = 1 - \exp\{-NV_{s\beta}\}.$$

При расчетах кристаллизации эвтектики в уравнении (1) вместо параметра  $\kappa_0$  используется  $\kappa_{Cu}$  – удельная теплота плавления для меди. Эвтектическая кристаллизация проходит в диапазоне температур  $T_E > T \geq T_{end}$ , где  $T_{end}$  – температура полного затвердевания расплава. Доля твердой фазы  $f_s$  в процессе затвердевания сплава определяется согласно

$$f_s = f_{s\alpha} + f_{s\beta}.$$

Для реализации модели применялся конечно-разностный алгоритм. Расчетная область была разбита на  $I \times J$  ячеек. Шаги пространственной сетки ( $\Delta_r, \Delta_z$ ) выбирали таким образом, чтобы границы расплав–тигель располагались посередине расстояния между соседними узлами, расположенными в расплаве и тигле. Вдоль временной переменной использовали равномерную сетку с шагом  $\Delta_t$ . Разностные уравнения строили посредством аппроксимации балансных соотношений, получаемых интегрированием уравнений (1), (2) с использованием соответствующих граничных условий. Порядок аппроксимации  $O(\Delta_t, \Delta_r^2, \Delta_z^2)$ . Распределение температуры описывалось значениями в узлах сетки. Решение алгебраической системы, полученной при неявной аппроксимации уравнений теплопереноса, осуществляли итерационным методом [26]. Расчеты продолжали до момента полного затвердевания расплава. Адекватность модели и алгоритма ее реализации подтверждаются качественным и количественным совпадением результатов расчетов с данными физических экспериментов [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Численное исследование динамики кристаллизации модифицированного расплава проводили при параметрах для тигля и сплава Al–1% Cu [17, 19, 21, 27]:  $R_{in} = 0.01$  м,  $H = 0.04$  м,  $h_b = 0.01$  м,  $h_w = 0.01$  м,  $c_1 = 1050$  Дж/(кг К),  $\lambda_1 = 100$  Вт/(м К),  $\rho_1 = 2.35 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_2 = 1150$  Дж/(кг К),  $\lambda_2 = 220$  Вт/м К,  $\rho_2 = 2.57 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\kappa_{Al} = 3.89 \times 10^5$  Дж/кг,  $\kappa_{Cu} = 2.1 \times 10^5$  Дж/кг,  $T_0 = 993$  К,  $T_A = 933$  К,  $T_0 = 929.15$  К,  $T_E = 821$  К,  $\beta = 3.85$  К/%,  $C_0 = 1$  мас. %,  $k = 0.14$ ,  $a_0 = 0.143 \times 10^{-9}$  м,  $K_\alpha = 7 \times 10^{-5}$  м/(с К),  $K_\beta = 7 \times 10^{-5}$  м/(с К), модифицирующие наночастицы TiC –  $\rho_p = 4930$  кг/м<sup>3</sup>,  $m_p = 0.05$  мас. %,  $R_p = 91 \times 10^{-9}$  м;  $l_a = 2.86 \times 10^{-10}$  м,  $l_c = 4.33 \times 10^{-10}$  м,  $D_0 = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\Delta H_a = 1.75 \times 10^{-20}$  Дж,  $E = 4.2 \times 10^{-20}$  Дж,  $\sigma_{12}^\infty = 0.093$  Дж/м<sup>2</sup>,

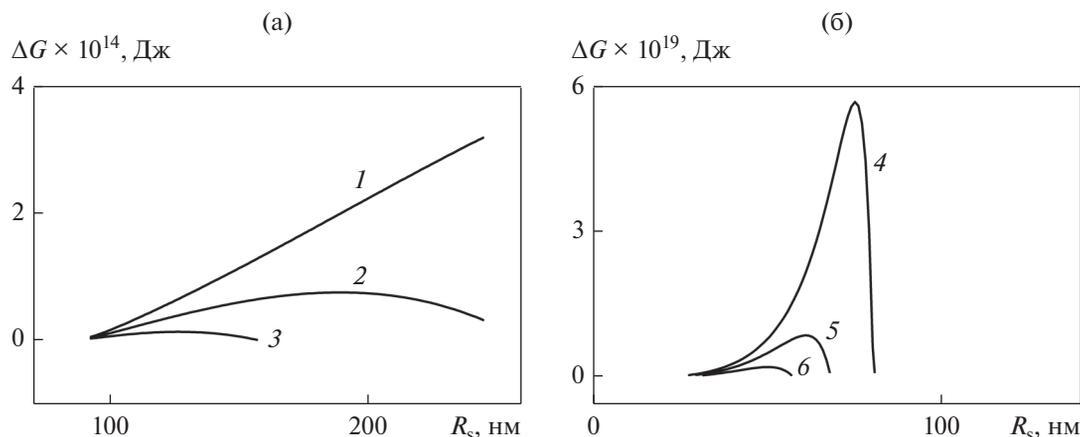


Рис. 3. Изменение  $\Delta G$  при зародышеобразовании для  $\Delta T$  (К): (1) 0.5, (2) 1, (3) 1.5, (4) 2.5, (5) 3, (6) 3.5; а)  $R_s > R_p$ , б)  $R_s < R_p$ .

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  Дж/К,  $\theta = 5^\circ$ ,  $\delta = 2.98 \times 10^{-10}$  м,  $c_3 = 540$  Дж/(кг К),  $\lambda_3 = 45$  Вт/(м К),  $\rho_3 = 7.3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $R_h = 10^{-4}$  м<sup>2</sup> К/Вт,  $\alpha_1 = 150$  Вт/(м<sup>2</sup> К);  $\alpha_2 = 150$  Вт/(м<sup>2</sup> К),  $T_c = 293$  К. Во время экспериментов термopара, фиксирующая изменение температуры, расположена в центре слитка ( $r = 0$ ,  $z = h_b + H/2$ ) [17].

Рисунок 3а иллюстрирует изменение величины  $\Delta G$ , описываемой уравнением (5), при различных величинах переохлаждения расплавленного металла. Из результатов, полученных в ходе расчетов, следует, что при переохлаждении 0.5 К отсутствуют условия возникновения устойчивого зародыша размером, сопоставимым с размером частицы. При переохлаждении 1 К радиус сферического зародыша, образующегося на поверхности частицы, может достигнуть критического размера  $R^*$ , чему будет соответствовать максимальная величина свободной энергии (энергия Гиббса)  $\Delta G^*$ . Величинам критических радиусов соответствуют точки на оси  $R_s$ , в которых функция  $\Delta G$  принимает максимальные значения. Так при  $\Delta T = 1$  К —  $R^* = 189$  нм,  $\Delta G^* = 7.4 \times 10^{-15}$  Дж, при  $\Delta T = 1.5$  К —  $R^* = 126$  нм,  $\Delta G^* = 1.2 \times 10^{-15}$  Дж. Таким образом при малых величинах переохлаждения критические радиусы образующихся зародышей больше радиуса модифицирующих наноразмерных частиц  $R_p = 91$  нм (рис. 3а).

Так как используется фиксированный краевой угол смачивания на сферической частице  $\theta = 5^\circ$ , то зародыши, имеющие критический размер  $R^* \approx R_p$ , не появляются. При переохлаждении больше 2.3 К возникают условия для образования зародышей с критическими радиусами меньше радиуса модифицирующих частиц  $R_p$  (рис. 3б). Так при  $\Delta T = 2.5$  К —  $R^* = 75$  нм,  $\Delta G^* = 5.6 \times 10^{-19}$  Дж, при  $\Delta T = 3$  К —  $R^* = 61$  нм,  $\Delta G^* = 8.2 \times 10^{-20}$  Дж, при  $\Delta T = 3.5$  К —  $R^* = 50$  нм,  $\Delta G^* = 1.6 \times 10^{-20}$  Дж.

Необходимо отметить, что при увеличении переохлаждения для появления зародышей, имеющих критический размер, затрачивается гораздо меньше энергии. А именно величина энергии  $\Delta G^*$ , согласно уравнения (6), имеет решающее влияние на возможность образования зародышей.

Для проверки модели кристаллизации было рассмотрено объемное затвердевание алюминиевого сплава Al–1% Cu в цилиндрическом тигле с инокулированными тугоплавкими частицами TiC. При расчетах для определения начальных и граничных условий использовали условия эксперимента, в котором фиксировали изменение температуры в металле при кристаллизации цилиндрической отливки диаметром 0.02 м и высотой 40 мм [17]. Рисунок 4 иллюстрирует изменение температуры и долю твердой фазы в затвердевающем металле в центре формирующейся отливки ( $r = 0$ ,  $z = h_b + H/2$ ) и в точке соприкосновения с боковой поверхностью тигля ( $r = R$ ,  $z = h_b + H/2$ ). На рис. 4а представлены результаты расчетов, которые качественно и количественно совпадают с данными физического эксперимента и свидетельствуют о том, что предложенная модель удовлетворительно описывает изменение температуры в центре отливки при кристаллизации модифицированного сплава.

В точке контакта металла с боковой стенкой тигля перегрев снимается за 1.09 с, и далее происходит переохлаждение расплава ниже температуры ликвидуса на 2.52 К (рис. 4а, 5а). При  $\Delta T \leq 2.3$  К зародышеобразование отсутствовало. При  $\Delta T > 2.43$  К в продолжение 0.01 с происходит интенсивное образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты металла (рис. 5а). С появлением и ростом кристаллической фазы переохлаждение быстро снижается ниже величины 2.43 К и зародышеобразование прекращается. С учетом того, что зародыши возникали при переохлаждении выше 2.3 К, их размер меньше размера модифи-

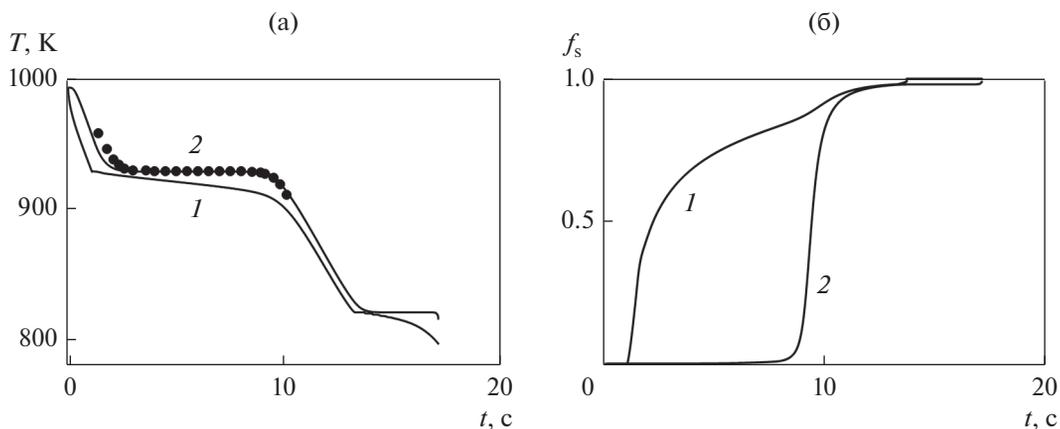


Рис. 4. Изменение температуры (а) и доли твердой фазы (б) в расплаве у боковой поверхности тигля (1) и в центре отливки (2). Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

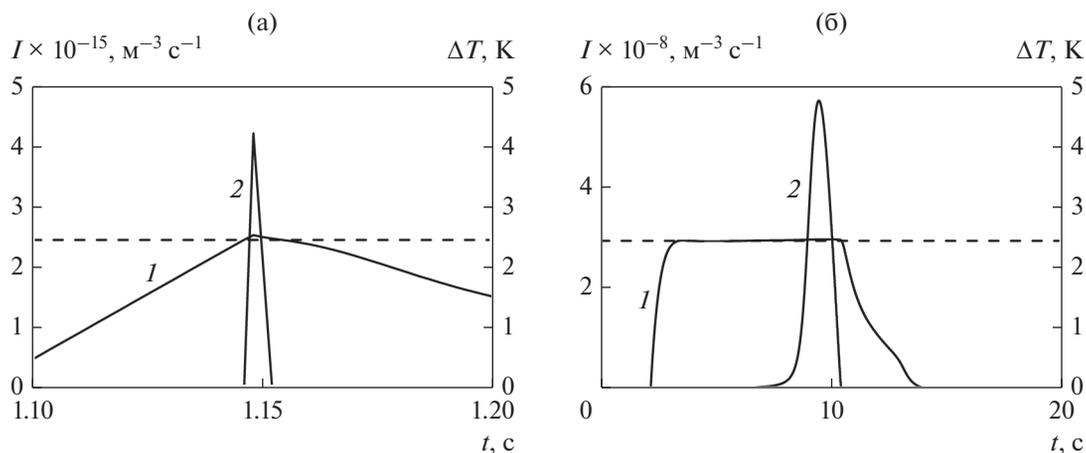


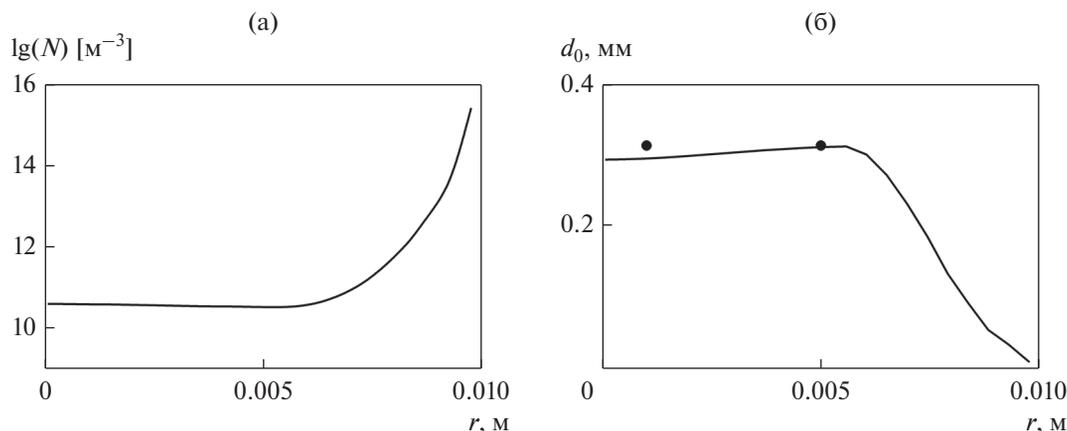
Рис. 5. Величина переохлаждения (1) и скорость зародышеобразования (2) в расплаве у боковой поверхности тигля (а) и в центре отливки (б). Штриховая линия соответствует  $\Delta T = 2.43$  К.

цирующих частиц. Кристаллизация  $\alpha$ -компоненты сплава Al–Cu вблизи стенки продолжается 12.65 с, доля твердой фазы в расплаве растет, переохлаждение снижается (рис. 4б, 5а). После достижения расплавом температуры эвтектики  $T_E$  и  $f_{s\alpha} = 0.98$ , происходит эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты сплава. Полное затвердевание завершается на 14-ой секунде.

В центре отливки перегрев полностью снимается за 2.2 с и начинается переохлаждение расплава (рис. 5б). Однако через 1 с величина переохлаждения перестает увеличиваться и несколько секунд сохраняется на уровне 2.43 К. Это происходит из-за выравнивания интенсивности выделения скрытой теплоты кристаллизации и интенсивности отвода тепла в окружающую среду. Далее с увеличением переохлаждения начинается образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты метал-

ла. С учетом того, что переохлаждение в расплаве в центре отливки превышает 2.3 К, размер зародышей меньше размера модифицирующих частиц. При  $\Delta T \leq 2.3$  К зародышеобразование отсутствовало. Интенсивная кристаллизация  $\alpha$ -компоненты (Al) сплава начинается с 9-ой секунды и длится 1.5–2 с. Эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты (Cu) и полное затвердевание сплава завершается к 17-ой секунде. (рис. 4б).

Время затвердевания, переохлаждение и темп кристаллизации существенно меняются с удалением от боковой стенки тигля (рис. 4, 5). Следствием этого является различие условий зародышеобразования и начала кристаллизации в расплавленном металле. Рис. 6а иллюстрирует изменение количества возникших зародышей от точки в центре отливки до точки соприкосновения с тиглем при  $z = h_0 + H/2$ . Область с наиболее мелкой структу-



**Рис. 6.** Изменение количества зародышей (а) и размера зерна (б) в поперечном сечении отливки. Точки – средний размер зерна, определенный по результатам эксперимента.

рой металла находится вблизи боковой стенки тигля, что качественно совпадает с имеющимися экспериментальными данными [3]. В центральной части отливки при  $r < 0.007$  м после снятия перегрева условия зародышеобразования почти не различаются и, как следствие, кристаллы имеют одинаковый размер. На рис. 6б представлены средние размеры зерен в структуре металла, рассчитанные по формуле  $d_0 = 1/N^{1/3}$ , которые согласуются с результатами экспериментов [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель кристаллизации бинарного сплава (Al–Cu) с модифицирующими тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами. Проведено численное моделирование затвердевания расплава в цилиндрическом тигле и рассмотрены особенности кристаллизации. Исходные параметры задачи определены из описанных в литературном источнике условий эксперимента и полученных результатов. Рассмотрена кинетика гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации в процессе охлаждения расплава. Определено, что условия зародышеобразования и кристаллизации существенно различаются внутри отливки. Установлено, что критические радиусы образующихся зародышей меньше радиуса модифицирующих наноразмерных частиц, а зародыши больше модифицирующих частиц не возникают. Рассчитанные температурные режимы кристаллизации сплава и размеры зерен затвердевшего металла удовлетворительно согласуются с известными опытными данными.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 121030500137-5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Mahallawi I.S., Shash A.Y., Amer A.E.* Nanoreinforced Cast Al–Si Alloys with  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  // *Nanoparticles Metals*. 2015. V. 5. № 2. P. 802–821.
2. *Borodianskiy K., Kossenko A., Zinigrad M.* Improvement of the Mechanical Properties of Al–Si Alloys by TiC Nanoparticles // *Metal. Mater. Trans. A*. 2013. V. 44. P. 4948–4953.
3. *Lazarova R., Bojanova N., Dimitrova R., Manolov V., Panov I.* Influence of Nanoparticles Introducing in the Melt of Aluminum Alloys on Castings Microstructure and Properties. // *Intern. J. Metalcasting*. 2016. V. 10. Iss. 4. P. 466–476.
4. *Kuzmanov P.M., Popov S.I., Yovkov L.V., Dimitrova R.N., Cherepanov A.N., Manolov V.K.* Investigation the effect of modification with nanopowders on crystallization process and microstructure of some alloys // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1893. P. 030104(1–8).
5. *Chalmers B.* Principles of Solidification. N.Y.: Wiley, 1964. 288 p.
6. *Flemings M.C.* Solidification Processing. N.Y.: McGraw-Hill, 1974. 424 p.
7. *Turnbull D.* Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals // *J. App. Phys.* 1950. V. 21. P. 1022–1028.
8. *Fletcher N.H.* Size Effect in Heterogeneous Nucleation // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. № 3. P. 572–576.
9. *Maxwell I., Hellawell A.* A Simple Model for Grain Refinement during Solidification // *Acta Metal.* 1975. V. 23. № 2. P. 229–237.
10. *Popov S., Manolov V., Kuzmanov P., Cherepanov A.* Mathematical Model of Crystallization of Multicomponent Alloy at Presence of Nanoparticles // *J. Mater. Sci. Techn.* 2014. V. 22. № 3. P. 167–174.
11. *Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б.* Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Теория и методы исследований // *ТВТ*. 1994. Т. 32. № 4. С. 590–626.
12. *Калинина А.П., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Коротаева З.А.* Математическая модель нуклеации в

- жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 283–289.
13. *Hienola A.I., Winkler P.M., Wagne P.E., Vehkamäki H., Lauri A., Napari I., Kulmala M.* Estimation of line tension and contact angle from heterogeneous nucleation experimental data. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. № 9. P. 094705.
  14. *Qian M., Ma J.* Heterogeneous nucleation on convex spherical substrate surfaces: A rigorous thermodynamic formulation of Fletcher's classical model and the new perspectives derived // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 214709(1–7).
  15. *Кац А.М.* Совершенствование теории гетерогенной кристаллизации металлов и выбор размеров частиц наномодификаторов // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 2. С. 373–382.
  16. *Iwamatsu M.* Line-tension-induced scenario of heterogeneous nucleation on a spherical substrate and in a spherical cavity // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 014701(1–12).
  17. *Song Y., Jiang H., Zhang L., Li S., Zhao J., He J.* A Model Describing Solidification Microstructure Evolution in an Inoculated Aluminum Alloys // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 2021. V. 34. P. 861–871.
  18. *Троцан А.И., Бродецкий И.Л., Каверинский В.В.* Модифицирование железоуглеродистых расплавов дисперсными порошками. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 188 с.
  19. *Popov V.N., Cherepanov A.N.* Modeling of the alloy solidification modified by refractory nano-size particles // *Eur. Phys. J. Special Topics.* 2020. V. 229. № 2–3. P. 467–474.
  20. *Понов В.Н., Черепанов А.Н.* Моделирование процессов кристаллизации наномодифицированного бинарного сплава // *Математическое моделирование.* 2019. Т. 31. № 11. С. 89–101.
  21. *Xue M., Heichal Y., Chandra S., Mostaghimi J.* Modeling the impact of a molten metal droplet on a solid surface using variable interfacial thermal contact resistance // *Mater Sci.* 2007. V. 42. P. 9–18.
  22. *Tolman R.C.* The effect of droplet size on surface tension // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 333–337.
  23. *Колмогоров А.Н.* К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР. Сер. матем.* 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
  24. *Christian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Publisher: Pergamon, 2002. 1200 p.
  25. *Scheil E.* Bemerkungen zur schichtkristallbildung // *Zeitschrift für Metallkunde.* 1942. V. 34. P. 70–72.
  26. *Самарский А.А., Николаев Е.С.* Методы решений сеточных уравнений. М.: Наука, 1978. 592 с.
  27. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах М.: Металлургия, 1989. 384 с.

---

---

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

---

---

УДК 537.632

**ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СОБСТВЕННЫЕ КАНАЛЫ  
В МАГНИТНОЙ СРЕДЕ С НЕКОРРЕЛИРОВАННЫМ БЕСПОРЯДКОМ**© 2022 г. Р. А. Ниязов<sup>a, b, \*</sup>, М. А. Кожаев<sup>c</sup>, В. Г. Ачанта<sup>d</sup>, В. И. Белотелов<sup>c, e</sup><sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>b</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, 188300 Россия<sup>c</sup>Российский квантовый центр, Москва, 121353 Россия<sup>d</sup>Институт фундаментальных исследований Тата, Мумбаи, 400005 Индия<sup>e</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: r.niyazov@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Рассеяние света в магнитной среде с некоррелированным беспорядком обсуждается в терминах поляризационных собственных каналов в рамках теории многократного рассеяния. Каналы характеризуются индивидуальными транспортными константами: постоянная диффузии, коэффициенты затухания и длина свободного пробега при рассеянии. Магнитооптические эффекты в ведущем порядке приводят к осцилляциям в подпространстве собственных мод, несущих линейную поляризацию. Они появляются в двух парах мод с разными частотами. Подпространство собственных мод с круговой поляризацией остается незатронутым магнитооптическими эффектами.

*Ключевые слова:* беспорядок, магнитные среды, многократное рассеяние, магнитооптические эффекты

DOI: 10.31857/S0015323022030056

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование прохождения света через рассеивающие среды связано с широким кругом задач, начиная с описания распространения света от далеких галактик и его преломления в атмосфере Земли до поиска неоднородных образований в теле человека и разработки компактных оптических устройств.

Теория многократного рассеяния является фундаментальным подходом, описывающим распространение света в неупорядоченных средах из первых принципов [1]. В рамках этой теории магнитооптические эффекты (МОЭ) и поляризационные эффекты интенсивно исследуют во многих работах. Упомянем лишь некоторые из них. Распространение волн и поляризационные эффекты обсуждали для немагнитных сред [2, 3], магнитооптическими рассеивателями [6]. Также был проведен расчет для заданного числа событий рассеяния в магнитных средах [7].

Теория многократного рассеяния обеспечивает физическую интерпретацию распространения света в терминах собственных поляризационных каналов. Каждый собственный канал имеет свою

пространственную зависимость, транспортные константы и может нести определенную поляризацию. Описание в терминах этих каналов использовали для получения точного решения когерентного обратного рассеяния [8], для обсуждения рассеяния на атомах с внутренним вырождением [9], для учета старших вкладов по расстоянию между источником и детекторами при вычислении собственных векторов [10], для учета включений с короткодействующими корреляциями [11] и расчета вклада МОЭ в собственный вектор диффузионного канала [12].

Распространение света в гиромагнитной среде связано с различными МОЭ. Фокусируясь на эффектах в объеме и слабом магнитном поле, мы приходим к эффекту Фарадея — вращению поляризации в плоскости, ортогональной направлению распространения света. В данной работе мы используем описание собственных поляризационных каналов для изучения распространения света в неупорядоченных магнитных средах, чего раньше не делали. Показано, что МОЭ в ведущем порядке приводят к колебаниям в подпространстве линейно поляризованных собственных мод. Примечательно, что колебания происходят в двух парах мод с разными частотами. Следующий за

ведущим порядком вклада МОЭ (вычислен ранее в [5]) приводит к уменьшению эффективной длины свободного пробега рассеяния  $l^{\text{eff}}$ . За исключением подпространства собственных мод с круговой поляризацией, где МОЭ не вносит вклад в  $l^{\text{eff}}$  в этих порядках.

### ТЕОРИЯ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СОБСТВЕННЫЕ КАНАЛЫ

Мы используем теорию многократного рассеяния, *ab initio* подход для описания распространения света в средах с включениями [13, 14]. Мы пренебрегаем граничными эффектами и предполагаем, что электрическое поле  $\mathbf{E}$  распространяется в бесконечной магнитной среде и подчиняется уравнению Гельмгольца:

$$(\Delta + \epsilon k_0^2) \mathbf{E} = i\mu_0 \omega \mathbf{j}, \quad (1)$$

где  $k_0 = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны света в вакууме,  $\mathbf{j}$  – плотность тока источника света,  $\epsilon$  – тензор диэлектрической проницаемости.

Решение исходящей электрической волны можно найти в следующем виде:

$$E_i(r) = i\mu_0 \omega \int G_{ij}^R(r, r') j_j(r') dr', \quad (2)$$

где  $G_{ij}^R(r, r')$  – запаздывающая функция Грина,  $r, r'$  – трехмерные радиус-векторы.

В отсутствие примесей тензор диэлектрической проницаемости в магнитных средах имеет вид:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon^0 \delta_{ij} - i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} g_k. \quad (3)$$

Здесь  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\epsilon^0$  – диагональная часть тензора диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_{ijk}$  – тензор Леви–Чивита,  $g_k$  – вектор гирации, пропорциональный намагниченности среды. Наличие антисимметричной части диэлектрического тензора приводит к эффекту Фарадея.

В этом случае запаздывающая функция Грина в обратном пространстве  $k$ ,  $G^R(k) = \int G^R(r) e^{-ikr} dr$ , определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} G_{ij}^R(k) &= \sum_{\alpha=\pm} P_{ij}^\alpha(\hat{k}) G^{R,\alpha}(k), \\ P_{ij}^\alpha(\hat{k}) &= \frac{1}{2} (\delta_{ij} - \hat{k}_i \hat{k}_j - i\alpha \epsilon_{ijl} \hat{k}_l), \\ G^{R,\alpha}(k) &= [(1 - \alpha \hat{k} g) k_0^2 - k^2 + i0^+]^{-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\hat{k} \equiv k/k$  – единичный вектор вдоль волнового вектора  $k$ ,  $\hat{k} g$  – его скалярное произведение на вектор гирации. Магнитооптическое взаимодей-

ствие проявляется в структуре функции Грина с проекторами  $P^{+(-)}$  на правую (левую) круговую поляризацию. Знак плюс перед мнимой бесконечно малой величиной в знаменателе функции Грина определяет выбор исходящего распространения волны.

Включения в среде можно рассматривать как флуктуации тензора диэлектрической проницаемости  $\delta\epsilon(r)$ . Мы предполагаем, что магнитооптические эффекты внутри частиц отсутствуют. Изотропный некоррелированный беспорядок, соответствующий модели белого шума [14], имеет вид:

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_{ij}(r) &= \delta_{ij} \delta\epsilon(r), \quad \langle \delta\epsilon(r) \rangle = 0, \\ \langle \delta\epsilon(r) \delta\epsilon(r') \rangle &= \frac{6\pi}{lk_0^4} \delta(r - r'), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по гауссовому распределенному беспорядку,  $l$  – длина свободного пробега в среде при упругом рассеянии.

В этом случае учет многократного рассеяния на разреженных включениях приводит к замене  $0^+$  на  $k_0^2 \xi$  в функции Грина, где  $\xi = 1/k_0 l$ . Это так называемое приближение Бурре [15], которое соответствует вычислению членов старшего порядка с малым параметром  $\xi \ll 1$ .

Из вычисленной выше функции Грина можно получить только характеристики среднего поля распространения света, такие как эффективный диэлектрический тензор. В этом анализе имеется два собственных канала в плоскости, ортогональной направлению вектора гирации [16]. В немагнитных средах,  $g = 0$ , поляризация света собственных каналов линейная, а для случая  $g \neq 0$  поляризация света круговая.

Для получения полной физической картины и изучения эффектов интерференции в неупорядоченных средах требуется анализ двухточечного коррелятора  $E_k(r) E_l^*(r')$ . В лестничном приближении [10] он удовлетворяет уравнению Бете–Солпитера:

$$\begin{aligned} \langle E_k(r) E_l^*(r') \rangle &= \langle E_k(r) E_l^*(r') \rangle + k_0^4 \int \langle G_{km}(r, r_1) \rangle \times \\ &\times \langle G_{ln}^*(r', r'_1) \rangle \langle \delta\epsilon(r_1) \delta\epsilon(r'_1) \rangle \langle E_m(r_1) E_n^*(r'_1) \rangle dr_1 dr'_1. \end{aligned} \quad (6)$$

Мы считаем, что источником света является точечный диполь:

$$j_i(r, r_0) = i\omega p \delta_{is} \delta(r - r_0), \quad (7)$$

где  $p = 1/\mu_0 \omega^2$  – дипольный момент,  $r_0$  – радиус-вектор местоположения источника, и он ориентирован вдоль  $s$ -ой оси.

Уравнение (6) можно переписать в обратном пространстве с помощью преобразования Фурье

**Таблица 1.** Собственные значения,  $\lambda_p = \alpha_p - \kappa_p(Kl)^2 + \beta_p ig/\zeta$ ,  $S$ -тензора (9)

$p$	$\alpha_p$	$\kappa_p$	$\beta_p$
1	1	1/3	0
2, 3	7/10	23/70	$\pm 1/5$
4, 5	7/10	13/70	$\pm 1/10$
6	7/10	29/210	0
7	1/2	3/10	0
8, 9	1/2	1/10	0

по переменным  $X = r - r'$  и  $R = (r + r')/2 - r_0$  с дуальными переменными в обратном пространстве, соответственно,  $q$  и  $K$ .

Уравнение Бете–Солпитера для случая  $X = 0$  записывается как

$$D_{ijkl}(K) = S_{ijkl}(K) + \frac{6\pi}{l} S_{ijmn}(K) D_{mnkl}(K), \quad (8)$$

где

$$S_{ijkl}(K) = \int \langle G_{ik}(q + K/2) \rangle \langle G_{jl}^*(q - K/2) \rangle \frac{dq}{(2\pi)^3}, \quad (9)$$

$$D_{ijkl}(K) = \int \langle G_{ik}(q + K/2) G_{jl}^*(q - K/2) \rangle \frac{dq}{(2\pi)^3}.$$

Вычисление собственных векторов  $S_{ijkl}$

$$\frac{6\pi}{l} S_{ijkl}(K) = \sum_{p=1}^9 \lambda_p |p\rangle_{ij} \langle p|_{kl}, \quad (10)$$

позволяет найти  $D_{ijkl}$  следующим образом:

$$D_{ijkl}(K) = \sum_{p=1}^9 D_p |p\rangle_{ij} \langle p|_{kl}, \quad (11)$$

$$D_p = \frac{l \lambda_p}{6\pi l - \lambda_p}.$$

Теперь введем величину с размерностью плотности энергии  $U_p = \frac{6\pi}{c} D_p$ . Она является нашим главным интересом из-за интерпретации как плотности энергии с поляризационным разрешением для поляризационного собственного канала  $|p\rangle_{ij} \langle p|_{kl}$  [11]. Каждый канал описывает пространство пары  $(E_k, E_l)$  в  $(E_i, E_j)$ .

Вычисление  $S$ -тензора (9) аналитически возможно в ограниченных случаях с помощью вырожденной теории возмущений. Расчет начинается с нулевого приближения: бесконечное расстояние между источником и детекторами,  $Kl = 0$ , в немаг-

нитных средах,  $g = 0$ . Для собственных векторов  $S$ -тензора получаются известные результаты:

$$|1\rangle_{ij} = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{ij}; \quad |2\rangle_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja});$$

$$|3, 4, 5\rangle_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{ia} \delta_{jb} + \delta_{ib} \delta_{ja}); \quad (12)$$

$$|6\rangle_{ij} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\delta_{ia} \delta_{ja} + \delta_{ib} \delta_{jb} - 2\delta_{ic} \delta_{jc});$$

$$|7, 8, 9\rangle_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{ia} \delta_{jb} - \delta_{ib} \delta_{ja}).$$

Здесь  $a \neq b \neq c \in \{1, 2, 3\}$ . Собственные значения вырождены и принимают значения  $(1, 7/10, 1/2)$  соответственно для  $p = 1, 2 - 6, 7 - 9$ . Примечательно, что такое различие мод соответствует разным типам поляризаций, передаваемых разными каналами [6]. Каналы в подпространстве  $p = 2 - 6$  несут линейную поляризацию, тогда как собственные моды с  $p = 7 - 9$  переносят круговую поляризацию. Первая собственная мода,  $p = 1$ , является диффузной деполаризованной модой, которая не затухает на больших расстояниях.

Далее учет старшего порядка по  $Kl$  (см. подробный расчет в [10]) приводит к частичному снятию вырождения. Вычисление  $S$  в случае ненулевой гирации включает интегрирование по модулю  $q$  по теореме о вычетах, последующее разложение  $S$  в пределе  $g \ll \xi$  и, наконец, вычисление интеграла по углам [12]. Это приводит к поправке по гирации первого порядка,  $g/\xi$ , в парах  $p = 2 - 3, 4 - 5$ . См. подробности в табл. 1.

Плотность энергии собственных каналов поляризации с собственными значениями в виде  $\lambda_p = \alpha_p - \kappa_p(Kl)^2$  принимает форму [11]:

$$U_p(K) = \frac{1}{\frac{c}{l} (\lambda_p^{-1} - 1)} = \frac{1}{\mathcal{D}_p K^2 + \mu_p c}, \quad (13)$$

где  $\mathcal{D}_p = \frac{\kappa_p}{\alpha_p^2} cl$  — постоянная диффузии,  $\mu_p = \frac{1}{l} (\alpha_p^{-1} - 1)$  — коэффициент затухания. В реальном пространстве плотность энергии имеет диффузионную форму с убывающей экспонентой:

$$U_p(R) = \frac{1}{4\pi \mathcal{D}_p R} e^{-R/l_p^{eff}}. \quad (14)$$

Здесь,  $l_p^{eff} = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_p}{\mu_p c}} = l \sqrt{\frac{\kappa_p}{\alpha_p (1 - \alpha_p)}}$  — упругая длина свободного пробега отдельного собственного канала.  $U_p(R)$  экспоненциально затухает для всех собственных каналов, кроме первого канала — диффузионная мода, где  $\alpha_1 = 1$  значит  $l_1^{eff} = \infty$ .

Подстановка  $\alpha_p \rightarrow \alpha_p + \beta_p ig/\zeta$  учитывает в ведущем порядке магнитооптические эффекты. Следовательно, длина свободного пробега при рассеянии  $l_p^{\text{eff}}$  модифицируется следующим образом:

$$l_p^{\text{eff}} \rightarrow l_p^{\text{eff}} \left( 1 - i\beta_p \frac{1 - 2\alpha_p}{2\alpha_p(1 - \alpha_p)} \frac{g}{\zeta} \right) = l_p^{\text{eff}} \left( 1 + i\beta_p \frac{20g}{21\zeta} \right). \quad (15)$$

Во втором равенстве мы используем тот факт, что МОЭ модифицировали только подпространство линейной поляризации собственных каналов, где  $\alpha_p = 7/10$ . Ненулевая мнимая часть  $l_p^{\text{eff}}$  указывает на существование колебаний поляризации рассеянного света [6]. Эти колебания зависят от намагниченности среды и расстояния  $R$ . В терминах пространства параметров Стокса колебания происходят в плоскости  $Q-U$ . Стоит отметить, что две пары собственных каналов  $p = 2-3$  и  $p = 4-5$  имеют разные мнимые части собственных значений. Следовательно, эти пары имеют разные частоты колебаний.

Вклады МОЭ следующего за ведущим порядком [5] изменяют собственные значения таким образом:  $\alpha_p \rightarrow \alpha_p - \overline{\beta}_p (g/\zeta)^2$ , где  $\overline{\beta}_p > 0$  для всех собственных значений. Длина свободного пробега  $l_p^{\text{eff}}$  изменяется как

$$l_p^{\text{eff}} \rightarrow l_p^{\text{eff}} \left( 1 + \overline{\beta}_p \frac{1 - 2\alpha_p}{2\alpha_p(1 - \alpha_p)} \left( \frac{g}{\zeta} \right)^2 \right). \quad (16)$$

Здесь необходимо сделать два замечания. Во-первых, это выражение неверно для первой моды, потому что  $\alpha_1 = 1$ . В этом случае  $l_1^{\text{eff}}$  становится равным не бесконечности, а  $l_1^{\text{eff}} = \frac{l}{g/\zeta}$ . Во-вторых,  $l_p^{\text{eff}}$  подпространства круговой поляризации  $p = 7-9$  по-прежнему не подвержены влиянию МОЭ, потому что  $\alpha_p = 1/2$ , так что вклады гирации второго порядка исчезают. Для подпространства линейной поляризации,  $p = 2-6$ , такие изменения приводят к уменьшению  $l_p^{\text{eff}}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние магнитооптических эффектов на поляризацию света в гиротропной среде с некоррелированным беспорядком. Показано, что имеется 9 собственных каналов, включая две группы, которые несут линейную (5 мод) и круговую (3 моды) поляризации отдельно, и одну диффузную деполаризованную моду. Было показано, что колебания поляризации происходят в подпространстве линейной поляризации в ведущем порядке по МОЭ. В то время как вклад МОЭ

второго порядка приводит к уменьшению эффективного среднего пути рассеяния,  $l_p^{\text{eff}}$ , в подпространствах собственных каналов с линейной поляризацией и диффузном канале. Подпространство круговой поляризации остается незатронутым под действием МОЭ в этих порядках:  $l_p^{\text{eff}}$  остается неизменным. Полученные результаты расширяют понимание взаимосвязей между МОЭ, беспорядком и поляризацией.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-32-60077 (Р.А.Н.) и № 18-52-80038 (М.А.К., В.Г.А. и В.И.Б.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. Часть II. Случайные поля. М.: Наука, 1978. 464 с
2. Stephen M.J., Cwilich G. Rayleigh scattering and weak localization: Effects of polarization // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 7564.
3. Van Tiggelen B.A., Lagendijk A., Tip A. Multiple scattering effects for the propagation of light in 3D slabs // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 7653.
4. Голубенцев А.А. Подавление интерференционных эффектов при многократном рассеянии света // ЖЭТФ. 1984. № 86. С. 47–59.
5. MacKintosh F.C., John S. Coherent backscattering of light in the presence of time-reversalnoninvariant and parity-nonconserving media // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 1884.
6. Van Tiggelen B.A., Maynard R., Nieuwenhuizen T.M. Theory for multiple light scattering from Rayleigh scatterers in magnetic fields // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 2881.
7. Martinez A.S., Maynard R. Faraday effect and multiple scattering of light // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 3714.
8. Ozrin V.D. Exact solution for coherent backscattering of polarized light from a random medium of Rayleigh scatterers // Wave Random Media. 1992. V. 2. P. 141.
9. Müller C.A., Miniatura C. Multiple scattering of light by atoms with internal degeneracy // J. Phys. A: Math. Gen. 2002. V. 35. P. 10163.
10. Vynck K., Pierrat R., Carminati R. Polarization and spatial coherence of electromagnetic waves in uncorrelated disordered media // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. P. 013842.
11. Vynck K., Pierrat R., Carminati R. Multiple scattering of polarized light in disordered media exhibiting short-range structural correlations // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. P. 033851.
12. Kozhaev M.A., Niyazov R.A., Belotelov V.I. Correlation of light polarization in uncorrelated disordered magnetic media // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. P. 023819.
13. Sheng P. Introduction to wave scattering, localization and mesoscopic phenomena. Springer Science & Business Media, 2006.
14. Akkermans E., Montambaux G. Mesoscopic physics of electrons and photons. Cambridge University Press, 2007.
15. Bharucha-Reid A.T. Probabilistic Methods in Applied Mathematics, vol. 3. Elsevier Science, 2014.
16. Ниязов Р.А., Кожжаев М.А., Ачанта В.Г., Белотелов В.И., в печати.

---

---

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

---

---

УДК 538.915

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
И МАГНИТНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
СЛОИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $x = 0, 0.25$ )  
МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОЙ ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
И МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

© 2022 г. Т. В. Кузнецова<sup>a, b, \*</sup>, Ю. В. Корх<sup>a</sup>, В. И. Гребенников<sup>a</sup>, Д. И. Радзивончик<sup>a</sup>,  
Е. А. Пономарева<sup>a</sup>, Е. Г. Герасимов<sup>a, b</sup>, Н. В. Мушников<sup>a, b</sup>

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

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: kuznetsova@ifmlrs.uran.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 11.01.2022 г.

Принята к публикации 17.01.2022 г.

Методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследованы электронные состояния на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана на самарий. Исследована зависимость формы спектров валентных полос с изменением энергии фотонов вблизи краев поглощения внутренних уровней компонентов. Изучены процессы прямого и двухступенчатого рождения фотоэлектронов, упругого и неупругого каналов распада состояний с испусканием высокоэнергетических электронов за счет внутриатомного кулоновского взаимодействия. Методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии исследованы особенности поверхности соединений при комнатной температуре. Показано наличие сложной магнитной доменной структуры в соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и при частичном замещении лантана на самарий.

**Ключевые слова:** резонансная фотоэмиссионная спектроскопия, слоистые редкоземельные интерметаллиды, электронная структура, магнитная доменная структура, магнитно-силовая микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0015323022050060

**ВВЕДЕНИЕ**

Тройные редкоземельные интерметаллиды типа  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  ( $R$  – редкоземельный металл) обладают уникальными магнитными свойствами, обусловленными обменным взаимодействием между редкоземельными ионами и ионами марганца [1–3]. Существование разнообразия магнитных структур и магнитных фазовых переходов вызывает большой интерес к исследованию их физических свойств и позволяет рассматривать данные соединения как перспективные функциональные материалы для магнитокалорических и магнито-стрикционных приложений [4–6]. Интерметаллиды  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  имеют тетрагональную слоистую кристаллическую структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ). Существенное влияние на магнитные свойства таких систем оказывает внутрислойное расстояние между атомами марганца, атомы которого располагаются в атомных плоскостях (слоях), чередующихся вдоль

тетрагональной  $c$ -оси в определенной последовательности:  $-\text{Mn}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{Mn}-$ . При увеличении внутрислойного расстояния между атомами марганца выше критического значения  $d_c \approx 0.287$  нм ( $a \approx 0.406$  нм) наблюдается ферромагнитное межслойное упорядочение магнитных моментов  $\text{Mn}$ , а при  $d < d_c$  – антиферромагнитное. При замещении  $\text{La}$  другими редкоземельными элементами в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с ростом концентрации  $x$  можно целенаправленно уменьшать внутрислойные  $\text{Mn}-\text{Mn}$  расстояния и усиливать  $\text{R}-\text{Mn}$  и  $\text{R}-\text{R}$  обменные взаимодействия, тем самым влияя на магнитные свойства и энергетический электронный спектр. Целью данной работы является исследование электронных состояний на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , установление основных закономерностей формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана атомами самария.

Одним из наиболее информативных методов изучения электронных состояний является резонансная фотоэмиссионная спектроскопия (RPES). Данный метод позволяет детально исследовать локализацию  $4f$ -электронов в валентной полосе (ВП), которые определяют поведение магнитных и электронных свойств редкоземельных интерметаллических соединений. Данный метод является поверхностно-чувствительным, поэтому подготовке и анализу поверхности образцов было уделено особое внимание.

Для исследования топографии поверхности и ее локальных свойств в работе использована атомно-силовая микроскопия (АСМ) и магнитно-силовая микроскопия (МСМ) [7–9]. В настоящее время благодаря высокой чувствительности и разрешению магнитно-силовая микроскопия становится одной из наиболее популярных методик для визуализации магнитной доменной структуры исследуемых материалов бесконтактным способом [10, 11]. В связи с развитием технологий возникает потребность в изучении не только объемных свойств магнитных материалов, но и их поверхности. Практический интерес вызывает определение влияния замещения La атомами самария в системе  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  на магнитные, электронные свойства и доменную структуру поверхности образцов при комнатной температуре.

Поэтому одной из целей данной работы является исследование магнитной доменной структуры  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  методом магнитно-силовой микроскопии, которые выполнены на данных системах впервые с использованием метода МСМ.

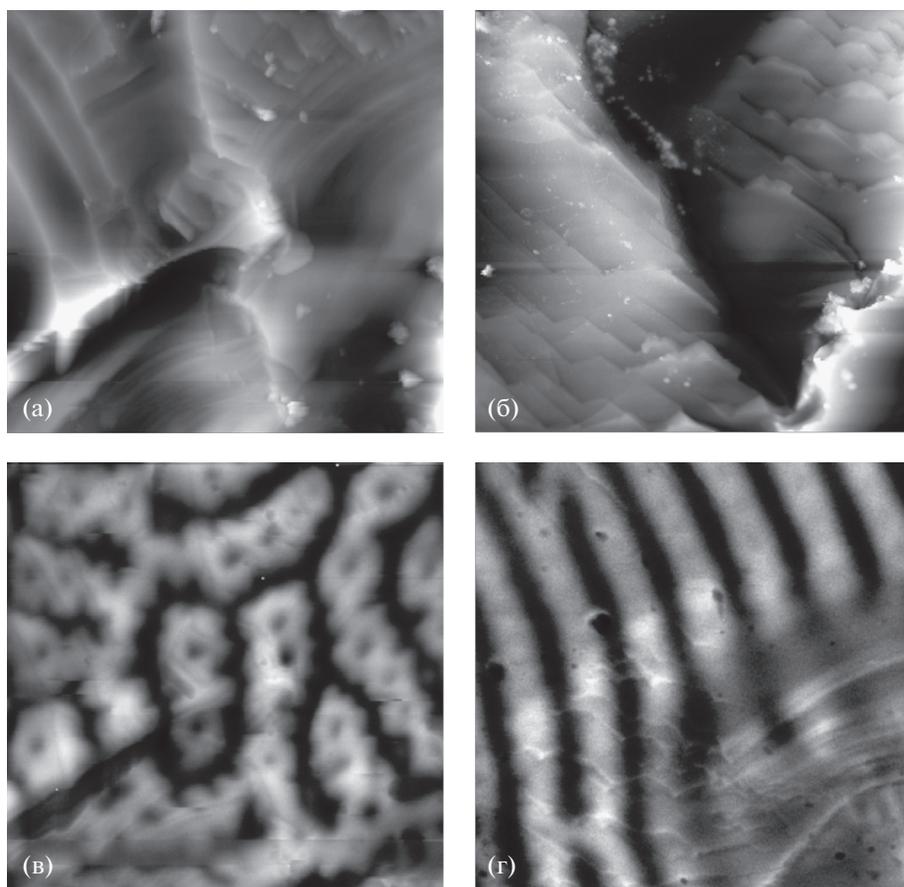
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Интерметаллические соединения  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  были получены из исходных компонентов методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 1 недели. Чтобы свести к минимуму испарение летучих соединений при плавлении, чистые компоненты добавляли в тигель из оксида алюминия с избытком, не превышающим 3%. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в монохроматизированном излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Согласно результатам рентгеновского фазового анализа, все образцы являются однофазными и кристаллизуются в структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Постоянные решетки при комнатной температуре опубликованы ранее [3–5].

Измерения рентгеновских спектров поглощения (XANES) и резонансной фотоэмиссии (RPES) соединений  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  проводили в Российско-Германской лаборатории (RGL) на синхротронном источнике BESSY II в Центре

им. Гельмгольца (Берлин, Германия). Для получения чистой поверхности образец перед измерениями раскалывали *in-situ* в подготовительной камере в условиях сверхвысокого вакуума. Чистоту поверхности образца контролировали путем измерения фотоэлектронных спектров линии  $\text{O } 1s$  и пика углерода в обзорных спектрах до и после эксперимента. Калибровку шкалы энергий проводили путем измерения фотоэмиссионной линии  $\text{Au } 4f_{7/2}$  (84.0 эВ) золотой фольги. Энергетическое разрешение составляло приблизительно 0.2 эВ и варьировали в зависимости от выбора дифракционной решетки и желаемого диапазона энергий. Давление в основной камере оставалось не хуже  $2 \times 10^{-10}$  Торр. Спектры XANES были получены в режиме полного электронного выхода (TEY) и откалиброваны с использованием соответствующих спектров поглощения чистых металлов. Все измерения проводили при комнатной температуре. XANES спектры были записаны вблизи  $L_{2,3}$  краев Mn ( $2p \rightarrow 3d$ ),  $N_{4,5}$  ( $4d \rightarrow 4f$ ) и  $M_{4,5}$  ( $3d \rightarrow 4f$ ) краев редкоземельных элементов.

Метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ), реализованный на базе сканирующего зондового микроскопа Solver Next, был использован для визуализации магнитной структуры образцов. Измерения проводили на воздухе при контролируемой температуре  $20^\circ\text{C}$  и влажности 20–25% с помощью специальных кремниевых кантилеверов с хромкобальтовым покрытием, с радиусом кривизны острия зондов менее 30 нм, с резонансной частотой 75 кГц и силовой константой 1–5 Н/м. Для получения МСМ-изображений образцов использована двухпроходная методика, которая позволяет визуализировать неоднородность магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца, при этом исключается влияние рельефа поверхности образца на результаты магнитно-силового сканирования. Для достижения максимальной чувствительности метода с помощью пьезодрайвера возбуждали колебания магнитного кантилевера на резонансной частоте системы зонд–образец. На первом проходе сканируемой строки определяли рельеф по полуконтактному методу. На втором проходе зондовый датчик двигался над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так, что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке поддерживали постоянным, чтобы исключить влияние рельефа поверхности (в данном эксперименте  $dz = 300$  нм). Наличие градиента действующей магнитной силы, вызывающей притяжение и отталкивание магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов образца, приводит к изменению резонансной частоты, а, следовательно, и к сдвигу фазы колебаний кантилевера. С помощью регистрации изменений фазы колебаний магнитного зонда формируется МСМ-



**Рис. 1.** Топография (верхний ряд) и соответствующие магнитно-силовые изображения (нижний ряд) для образцов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  (а, в),  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  (б, г), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа при комнатной температуре. Размер изображений  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ .

изображение распределения  $z$ -составляющей градиента магнитных сил по поверхности образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изображения топографии поверхности и магнитно-силовые изображения исследуемых образцов приведены на рис. 1. На топографии (рис. 1а, 1б) видны крупномасштабные особенности рельефа поверхности, в то время как на МСМ-изображениях (рис. 1в, 1г) видна неоднородная магнитная структура, не связанная с рельефом образца. Контраст на магнитно-силовых изображениях связан с распределением намагниченности в образце. Из рис. 1в, г видно, что для соединений  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , являющихся ферромагнетиками при комнатной температуре (см. табл. 1), наблюдается ярко выраженная лабиринтная магнитная доменная структура, обычно существующая в одноосных ферро- и ферримагнетиках в плоскости, перпендикулярной оси легкого намагничивания. В соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ , наряду с лабиринтной магнитной структурой, просматривается так-

же сложная доменная структура в виде цепочек кольцевых доменов. Такие структуры могут наблюдаться в одноосных ферро- и ферримагнетиках в плоскости, перпендикулярной оси легкого намагничивания при определенных соотношениях магнитной анизотропии и константы обменного взаимодействия.

Для сравнения уровня магнитного контраста и фазового сдвига осциллирующего магнитного кантилевера, а также для оценки размеров доменов на рис. 2 приведены типичные профили сечения магнитного рельефа поверхности образцов. Большое изменение фазы соответствует большему изменению  $z$ -компоненты магнитного поля и, соответственно, большему контрасту на МСМ-изображениях. Из рисунка видно, что в соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  существует высококонтрастная магнитная доменная структура с шириной доменов около  $5 \text{ мкм}$ . Такой же размер доменов, но меньший магнитный контраст наблюдается в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . В целом, магнитная доменная структура, реализующаяся в соединениях  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , подтверждает существование

**Таблица 1.** Магнитные свойства исследуемых образцов

Соединение	$\text{LaMn}_2\text{Si}_2$	$\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$
Магнитное состояние при $T = 293$ К	Ферромагнетик с угловой магнитной структурой	Ферромагнетик с угловой магнитной структурой
Температура Кюри, К	305	305
Температура Нееля, К	470	405

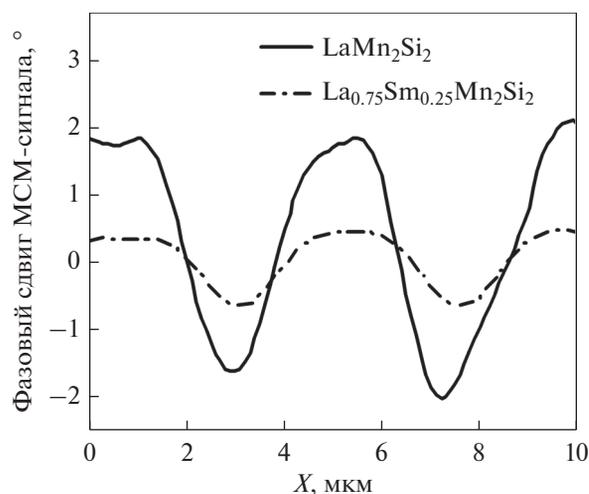
сильной одноосной магнитной анизотропии в подрешетке марганца [2]. Частичное замещение атомов лантана атомами самария не приводит к изменению магнитной анизотропии подрешетки марганца, поэтому размеры магнитных доменов остаются неизменными. Небольшое различие в типе магнитной доменной структуры соединений может быть обусловлено как небольшим уменьшением внутрислойных Mn–Mn-обменных взаимодействий в  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , где температура Нееля оказывается меньше, чем в  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  (табл. 1), так и разной степенью ориентации образцов относительно оси легкого намагничивания.

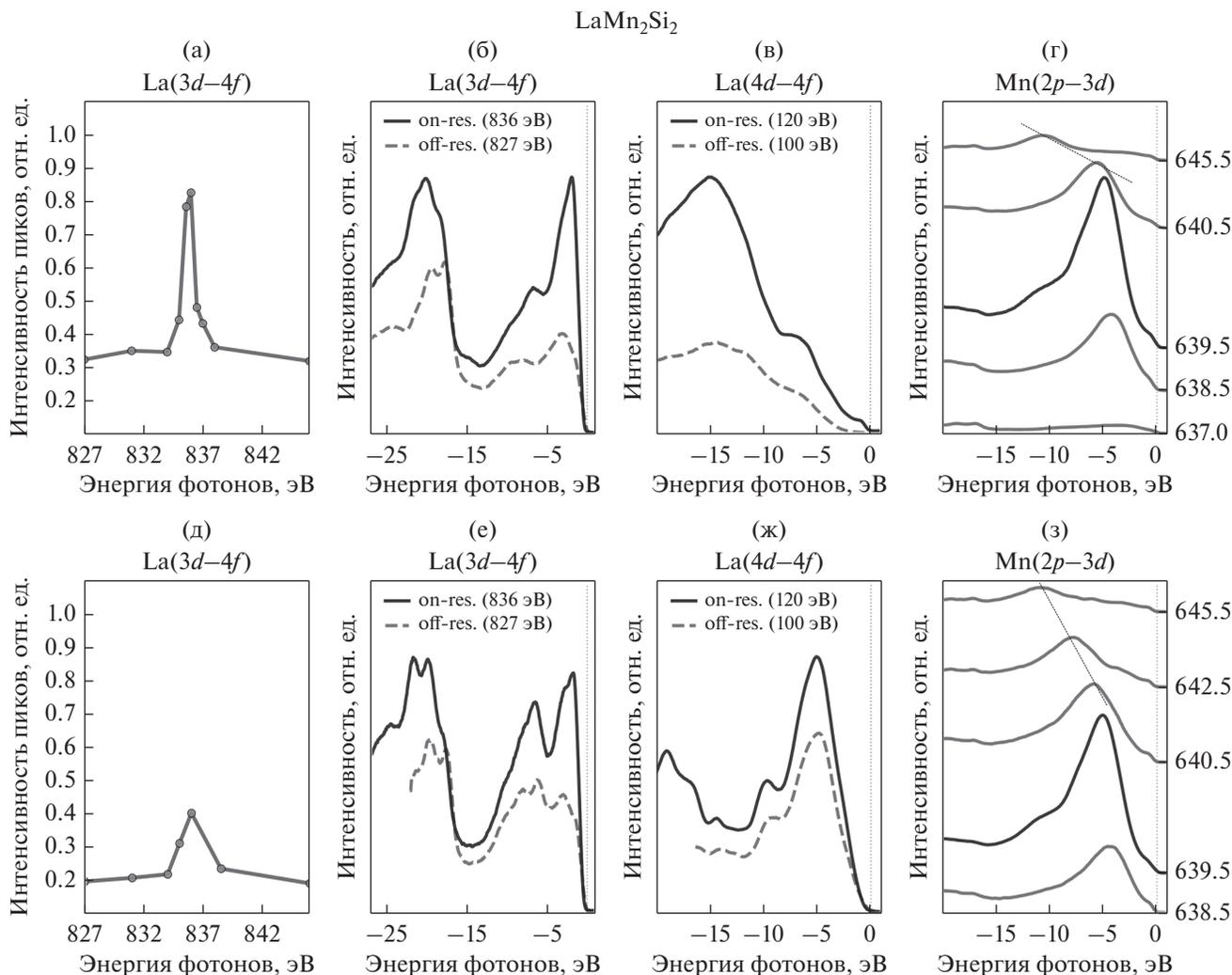
Информацию об электронных состояниях поверхности можно получить с помощью метода резонансной фотоэмиссионной спектроскопии. В эксперименте энергию возбуждения  $h\nu$  настраивают на прохождение резонансного электронного перехода, например,  $2p-3d$  для переходного металла ( $h\nu \sim 600-800$  эВ) или  $4d-4f$  ( $\sim 100-200$  эВ) и  $3d-4f$  ( $\sim 800-1200$  эВ) для редкоземельных атомов, с целью избирательного локального возбуждения электронных состояний в конкретном выбранном атоме. Глубина выхода электронов, покидающих кристалл, сильно зависит от их кинетической энергии и лежит в пределах  $\sim 1-20$  Å для энергий фотонов от 50 до 1500 эВ [12]. Это означает, что в кристалле с периодом решетки порядка нескольких ангстрем, фотоэмиссионный (ФЭ) эксперимент позволяет исследовать не более десяти монослоев. При этом интенсивность фотоэмиссии от поверхностных слоев будет непропорционально выше, чем из более глубоких слоев.

На рис. 3 представлены результаты исследований электронных состояний на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Первоначально для обоих соединений были получены XANES спектры, записанные вблизи  $L_{2,3}$  краев Mn ( $2p \rightarrow 3d$ ), вблизи  $N_{4,5}$  ( $4d \rightarrow 4f$ ) и  $M_{4,5}$  ( $3d \rightarrow 4f$ ) краев редкоземельных элементов La и Sm. Каждый спектр поглощения на  $M_{4,5}$  крае редкой земли и на  $L_{2,3}$  крае Mn состоит из двух линий, связанных с поглощением на расщепленных спин-орбитальным взаимодействием внутренних уровнях  $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$ ,  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  соответственно. На рис. 3а, 3д показаны максимумы

спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения лантана в соединениях  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Максимальное значение достигается при возбуждении  $h\nu = 836$  эВ, соответствующем  $M_5$  максимуму поглощения на рис. 3а, 3д. На рис. 3б, 3е показаны спектры валентной полосы (ВП)  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученные при энергиях фотонов  $h\nu$ , совпадающих с максимумом  $M_5$  края поглощения (резонансный режим), а также в нерезонансном случае при  $h\nu = 827$  эВ.

При резонансе на возбужденных атомах выход фотоэлектронов из валентных состояний многократно усиливается и изменяет форму спектра. На рис. 3б, 3е (энергия фотонов  $h\nu = 836$  эВ совпадает с энергией связи La  $3d_{5/2}$  уровня) показано энергетическое распределение заполненных валентных  $5d$ -состояний лантана, которые имеют два максимума при 6 и 1 эВ, и  $4f$ -состояний, которые локализируются в верхней части ВП. Резонансное усиление фотоэмиссии объясняется сильным перекрытием волновых функций La  $4f$ , La  $5d$ , Mn  $3d$  в  $R-T$  металлических соединениях. При достижении порога возбуждения внутреннего уровня открывается дополнительный канал электронной эмиссии, связанный с заполнением обра-

**Рис. 2.** Профиль сечения магнитного рельефа поверхности исследуемых образцов.

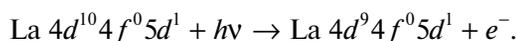


**Рис. 3.** (а) Максимумы спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения La в соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ; (б, в) рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  вне и в резонансном режиме La (переход  $3d \rightarrow 4f$ ), вне и в резонансном режиме La ( $4d \rightarrow 4f$ ), соответственно; (г) рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  вблизи  $L_3$  края Mn ( $2p \rightarrow 3d$ ); (д–з) те же самые диапазоны энергий для  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  соответственно.

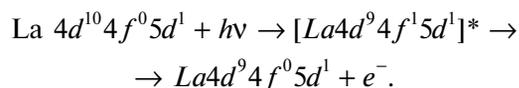
зовавшейся дырки валентным электроном и выбросом второго электрона из образца. Складываясь с прямой фотоэмиссией из валентной полосы, этот канал увеличивает выход фотоэлектронов из возбужденного атома, явно указывая на энергетическое положение его состояний. Для изучения каналов распада мы измерили фотоэлектронные спектры La, используя энергии фотонов ниже, на уровне и выше основного гигантского резонанса. На рис. 3в, 3ж показаны спектры валентной полосы (ВП)  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученные при энергиях фотонов  $h\nu = 120$  эВ, совпадающих с максимумом  $N_5$  края поглощения (резонансный режим), а также в нерезонансном случае при  $h\nu = 100$  эВ. На рис. 3в видно, что на пороге возбуждения La  $4d$  уровня 120 эВ в спектре валентной полосы усиливаются пики с энергией связи

около 1, 6, 15 эВ, что дополнительно подтверждает то, что они сформированы состояниями лантана. Такое усиление фотоэмиссии при энергиях фотонов, близких к порогу  $4d-4f$ , и резонансное поведение фотоэмиссионных спектров лантана обусловлено процессом фотовозбуждения (вблизи области поглощения  $4d-4f$ ) с последующим распадом возбужденных состояний через прямые и непрямые фотоэмиссионные процессы. Для La эти процессы могут быть описаны следующим образом:

1) Прямой фотоэмиссионный процесс с поглощением фотона с переходом валентного электрона в свободное состояние



2) Непрямой процесс, при котором фотон поглощается на одном из внутренних уровней атома с забросом электрона в незанятое валентное состояние, а затем этот возбужденный электрон заполняет образовавшуюся дырку, передавая энергию одному из валентных электронов, который покидает образец и регистрируется детектором

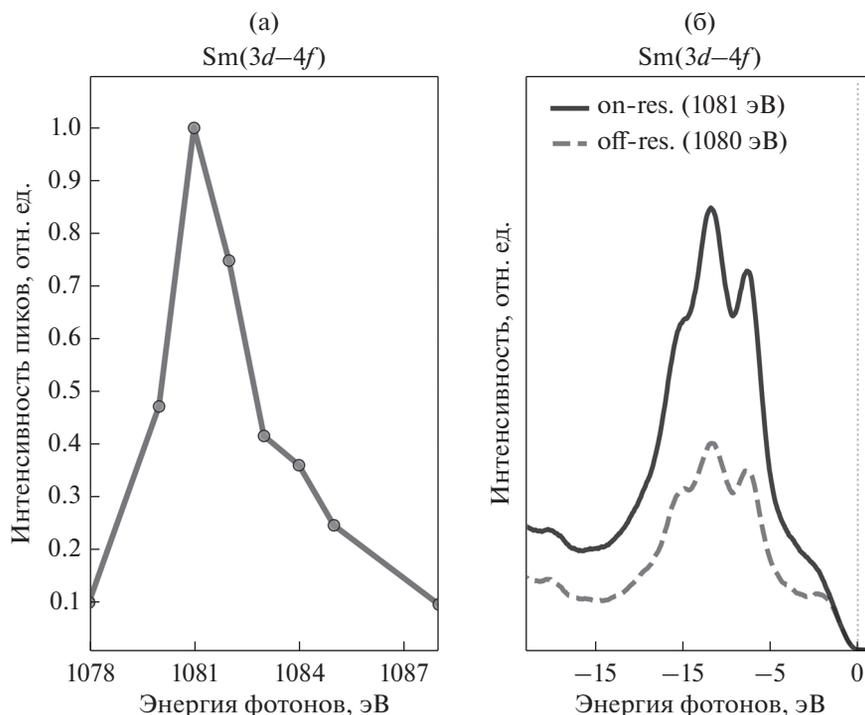


При энергиях фотонов, соответствующих  $4d$ -возбуждениям La, наблюдается явное усиление  $5p$ -состояний La с энергией связи около 17 эВ (рис. 3б, 3в, 3е, 3ж). Максимальная интенсивность, обусловленная явлением гигантского резонанса с энергией связи 16–17 эВ, наблюдается при энергии фотонов 120 эВ. Для металлического лантана  $4d$ – $4f$  резонанс имеет место при 119 эВ [13]. Кроме того, был обнаружен небольшой вклад от  $2p$ -состояний кислорода с энергией связи около 7 эВ, но он оставался постоянным. На рис. 3б, 3е в фотоэлектронных спектрах присутствует дублет  $5p$ -лантана с энергией связи для  $5p_{3/2}$  уровня  $E = 17 \pm 0.2$  эВ (спиновое расщепление  $2 \pm 0.2$  эВ). Эти результаты согласуются с данными для возбуждения  $4d \rightarrow 4f$  в металлическом лантане [14]. Стоит отметить, что вблизи  $E_F$  наблюдается малое количество  $f$ -состояний лантана, что можно считать проявлением твердотельного эффекта. Похожую ситуацию наблюдали ранее в тяжело-фермионном соединении  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  [15], где количество  $f$ -электронов на атом La в валентной полосе оценивали как 0.15,  $d$ -электронов – 0.94. Таким образом, в ряде соединений с лантаном необходимо учитывать (в том числе при расчетах) наличие небольшого количества  $f$ -состояний в ВП вблизи уровня Ферми, которые нельзя сравнивать со свободными атомными конфигурациями. Кроме того, положение возбужденных  $f$ -состояний, полученное, например, с помощью фотоэмиссионной спектроскопии, не может быть определено непосредственно сопоставлением с расчетным положением незанятых  $f$ -состояний. Аналогично работам [16, 17], при сравнении  $3d$ – $4f$  и  $4d$ – $4f$  резонансных спектров, полученных из одного и того же образца, можно наблюдать существенное изменение электронной структуры поверхности (рис. 3б, 3в). Этот факт объясняет давнее расхождение между экспериментальными результатами и результатами модельных расчетов и демонстрирует необходимость учета поверхностных эффектов при теоретическом описании систем, содержащих редкоземельные элементы.

Рассмотрим поведение фотоэмиссионных спектров при прохождении порога возбуждения вблизи Mn  $L_3$ -края (возбуждение  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ). Соответствующие резонансные спектры для двух соединений

показаны на рис. 3г, 3з. Под действием фотона  $2p$ -электрон переходит в незанятое состояние, образуя при этом  $2p$ -дырка порождает дополнительные каналы распада. В частности, возбужденный электрон может вернуться обратно в исходное  $2p$ -состояние. Выделяющаяся энергия передается валентному электрону, который ничем не отличается от валентного электрона, непосредственно поглотившего фотон. Это приводит к усилению фотоэмиссии из валентной полосы на резонансной частоте при энергии возбуждения  $h\nu = 639.5$  эВ. Интенсивность максимума с энергией связи около 3 эВ возрастает в несколько раз при изменении энергии фотонов от 637 до 640 эВ. Одна из причин такого большого усиления заключается в том, что полузаполненная оболочка из пяти  $3d$ -электронов с одинаковыми спиновыми проекциями, согласно правилу Хунда, создает благоприятные условия для возвращения возбужденного электрона на  $2p$ -уровень из-за сохранения проекции спина [18]. При больших энергиях фотонов, начиная с  $h\nu = 640.5$  эВ, включается Оже-канал распада возбужденного состояния, который проявляется как линейная зависимость энергии связи максимума от фотонной энергии, на рис. 3г, 3з эта зависимость выделена пунктирной линией. При поглощении фотона большой энергии внутренний  $2p$ -электрон переходит в протяженные состояния, перекрытие которых с Mn  $2p$ -состоянием мало и обратный переход маловероятен, и начинается  $L_3V$ -Оже-переход. Сохранение спиновой проекции в процессе поглощения рентгеновского излучения и фотоэмиссии определяют величину резонансной эмиссии. Ранее в работах [18, 19] нами было показано, что чем больше атомный спин, тем сильнее резонанс. Покажем, что данное правило применимо для соединения  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ .

На рис. 4а показаны максимумы спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения самария (возбуждение  $3d_{5/2} \rightarrow 4f$ ) в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Максимальное значение достигается при энергии возбуждения  $h\nu = 1081$  эВ, соответствующей  $M_5$  максимуму поглощения. Рассмотрим процессы, сопровождающие переход электронов из состояний Sm  $3d$  в состояния Sm  $4f$ . Под действием фотона основной  $3d$ -электрон переходит в незанятое состояние с энергией  $E^*$ , создавая два канала рассеяния. В первом случае возбужденный электрон возвращается в свое исходное  $3d$ -состояние с испусканием фотоэлектрона. Этот упругий канал усиливает прямую фотоэмиссию. Во втором канале  $3d$ -дырка заполняется валентным электроном, и энергия передается другому валентному электрону, который регистрируется. Таким образом, конечное состояние содержит возбужденный электрон с энергией  $E^*$  и две дыр-



**Рис. 4.** (а) Максимумы спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения Sm в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ; (б) рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при энергии фотонов  $h\nu = 1080$  и  $1081$  эВ до и в резонансном режиме Sm ( $3d \rightarrow 4f$ ), соответственно.

ки в валентной зоне. Эксперимент ясно показывает, что на атоме самария реализуется первый сценарий. На рис. 4б показаны спектры валентной полосы  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученные при энергиях фотонов  $h\nu$ , совпадающих с максимумом  $M_5$  края поглощения (резонансный режим), а также до резонанса при  $h\nu = 1080$  эВ. Интенсивность выхода фотоэмиссии из состояний с энергией связи 8 эВ возрастает на порядок по сравнению с допороговым значением при  $h\nu = 1078$  эВ. Парциальная плотность состояний самария имеет два выраженных максимума с энергией связи 6 и 8 эВ. Зависимость фотоэмиссии от энергии фотонов в окрестности  $M_5$ -края лантана (рис. 3а, 3д) примерно такая же, как в самарии, но усиление при резонансе существенно меньше. Это объясняется тем, что лантан имеет всего один валентный электрон, который может быть эффективно выброшен при обратном  $4f \rightarrow 3d$ -переходе возбужденного электрона (в самарии 6 электронов). Вследствие спиновой поляризации 6 состояний Sm  $4f\uparrow$  заняты, а все состояния Sm  $4f\downarrow$  остаются незанятыми. Согласно закону сохранения проекции спина, при поглощении фотона образуются преимущественно дырки  $3d\downarrow$ , и только возбужденный электрон  $4f\downarrow$  с большой вероятностью (шесть валентных электронов  $4f\uparrow$  не подходят по спину) может заполнить дырку.

Усиление фотоэмиссии из валентной полосы, наблюдаемое при  $3d-4f$ -резонансе, можно использовать для изучения изменения валентности редкоземельных ионов, таких как Yb, Ce, Sm, Eu, Tm в различных соединениях на поверхности [16, 20–24]. Так, например, Sm, претерпевает изменение валентности от  $3^+$  до  $2^+$  на поверхности [24–26]. В нашем случае, на рис. 4б резонансный спектр ФЭ, снятый при энергии фотонов, соответствующей максимальному поглощению на  $M_5$ -крае, как и ожидалось, показывает основной вклад от  $4f^5$ , и малую составляющую  $4f^6$ , конечные состояния, которых соответствуют фотоэмиссии из трехвалентного объема и двухвалентных поверхностных атомов соответственно. Относительная интенсивность двухвалентной компоненты пренебрежимо мала по сравнению с трехвалентным объемным фотоэмиссионным сигналом. Это можно объяснить тем, что при таких высоких энергиях фотоэлектронов вклад поверхности в спектре фотоэмиссии составляет порядка 10–20%. В случае  $4d-4f$ -резонанса, двухвалентная конфигурация резонирует сильнее при более низкой энергии фотона, чем трехвалентная. Такие явления флуктуации валентности имеют место в редкоземельных соединениях [27], в которых близость  $4f$ -уровня к уровню Ферми приводит к нестабильности зарядовой конфигурации (валентности)

и/или магнитного момента, что требует проведения дополнительных исследований, включая термодинамические и спектроскопические эксперименты.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитно-силовой микроскопии при комнатной температуре в соединениях  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  впервые визуализирована магнитная доменная структура.

С помощью резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследованы электронные состояния на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана атомами самария. Определены парциальные вклады  $\text{La } 5d$ ,  $4f$ ,  $\text{Sm } 4f$  и  $\text{Mn } 3d$  состояний в валентной полосе. В соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  резонансные спектры в области  $4f$ -уровня, измеренные при энергии фотонов, соответствующей максимальному поглощению на  $M_5$  крае, демонстрируют, что основной вклад в ВП происходит от объемных  $\text{Sm } 3^+$  состояний.

Изучены процессы прямого и двухступенчатого рождения фотоэлектронов, упругого и неупругого каналов распада этих состояний с испусканием высокоэнергетических электронов. При резонансе на атомах лантана и самария реализуется упругий канал резонансного усиления фотоэмиссии, а в случае марганца появляется дополнительный канал распада возбужденного состояния. При энергиях фотонов, превышающих на несколько эВ  $L_3$ -край возбуждения  $\text{Mn}$ ,  $2p$ -электрон может переходить не только в  $3d$ -состояния, но и в примыкающий к ним континуум свободных состояний. При этом возбужденный электрон уносит избыточную энергию, и  $2p$ -дырка заполняется посредством обычного  $L_3IV$ -Оже-перехода.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2, “Квант” № АААА-А18-118020190095-4, “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5) и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-02-00541. Исследования доменной структуры выполнены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят Российско-Германскую лабораторию (RGLB) на синхротронном источнике BESSY II за предоставление пучкового времени и О.Ю. Вилкова за помощь при проведении измерений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandey S., Siruguri V., Rawat R. Effect of Tb substitution in naturally layered  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ : magnetic, magnetocaloric, magnetoresistance and neutron diffraction study // J. Phys. Condens. Matter. 2020. V. 32. P. 035807.
2. Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S. Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  // Physica B. 2002. V. 322. 297–305.
3. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S. Magnetic structures and magnetic phase transitions in  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 101411.
4. Gerasimov E.G., Dorofeev Yu.A., Gaviko V.S., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Park Junghwan, Park J.G., Choi C.S., Kong Unggiri. Magnetic Structure and Magnetic Properties of the Intermetallic  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  Compound // Phys. Met. Metal. 2002. V. 94. P. 161–169.
5. Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Neverov V.N., Korolyov A.V. Magnetic phase transitions and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) // J. Alloys Compd. 2002. V. 343. P. 14–25.
6. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G. Magnetostriction of  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  compound // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 676. P. 74–79.
7. Hartmann U.: Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. V. 29. P. 53.
8. Martin Y., Wickramasinghe H.K. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. № 20. P. 1455–1457.
9. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Российская академия наук, Институт физики микроструктур, г. Нижний Новгород, 2004.
10. Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A. Frontiers of magnetic force microscopy // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 060901.
11. Cheong S.-W., Fiebig M., Wu W., Chapon L., Kiryukhin V. Seeing is believing: Visualization of antiferromagnetic domains // NPJ Quantum Mater. 2020. V. 5. № 3.
12. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications in Solid States Science. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 82. (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
13. Mickevicius S., Grebinskij S., Bondarenka V., Tvardauskas H., Senulis M., Lisauskas V., Šliužiene K., Vengalis B., Baškys E., Johnson R.L. Resonant photoemission of  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  thin films // Lithuanian J. Phys. 2010. V. 50. P. 241–246.
14. Sairanen O.-P., Aksela S., Kivimäki A. Resonance Auger and autoionization processes in solid lanthanum after  $4d \rightarrow 4f$  resonant excitation by synchrotron radiation // J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 8707.
15. Jarlborg T., Braun H.F., Peter M. Structural Properties and Band Structure of Heavy Fermion Systems:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  // Phys. B Condensed Matter. 1983. V. 52. P. 295–301.
16. Weschke E., Laubschat C., Simmons T., Domke M., Strebel O., Kaindl G. Surface and bulk electronic struc-

- ture of Ce metal studied by high-resolution resonant photoemission // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. P. 8304.
17. *Molodtsov S.L., Kucherenko Yu., Vyalikh D.V., Behr G., Starodubov A., Laubschat C.* Strong hybridization of 4f states of heavy rare earths in intermetallic compounds // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 193101.
  18. *Гребенников В.И., Кузнецова Т.В., Кучин А.Г.* Изучение *d*- и *f*-состояний в интерметаллидах  $GdNi_{5-x}Cu_x$  методом резонансной фотоэмиссии // *Изв. РАН, сер. физ.* 2015. V. 79. С. 149.
  19. *Grebennikov V.I., Kuznetsova T.V., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V.* Effects of spin polarization on resonant photoemission from *d-f* states in  $TbNi_2Mn_x$  compounds // *EPJ Web of Conferences*. 2018. V. 185. P. 04008.
  20. *Silly M. G., Charra F., Lux F., Lemerrier G., Sirotti F.* The electronic properties of mixed valence hydrated europium chloride thin film // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 18403.
  21. *Yamamoto K., Horiba K., Taguchi M., Matsunami M., Kakakura N., Chainani A., Takata Y., Mimura K., Shiga M., Wada H., Senba Y., Ohashi H., Shin S.* Temperature-dependent Eu 3*d*–4*f* X-ray absorption and resonant photoemission study of the valence transition in  $EuNi_2(Si_{0.2}Ge_{0.8})_2$  // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72, P. 161101(R).
  22. *Chuang C.W., Tegomo Chiogo B.D., Malterre D., Chuang P.-Y., Cheng C.-M., Pi T.-W., Chang F.-H., Lin H.-J., Chen C.-T., Kuo C.-N., Lue C.-S., Chainani A.* Resonant photoemission spectroscopy of the ferromagnetic Kondo system  $CeAgSb_2$  // *Electron. Struct.* 2021. V. 3. P. 034001.
  23. *Fernandez L., Blanco-Rey M., Castrillo-Bodero R., Ilyn M., Ali K., Turco E., Corso M., Ormaza M., Gargiani P., Valbuena M.A., Mugarza A., Moras P., Sheverdyayeva P.M., Kundu A.K., Jugovac M., Laubschat C., Ortega J.E., Schiller F.* Influence of 4f filling on electronic and magnetic properties of rare earth-Au surface compounds // *Nanoscale*. 2020. V. 12(43). P. 22258–22267.
  24. *Orlowski B.A., Kowalski B.J., Pietrzyk M., Buczko R.* *Acta Phys. Pol. A*. 2008. V. 114. P. S103–S114.
  25. *Orlowski B.A., Guziejewicz E., Reszka A., Pietrzyk M.A., Kowalski B.J., Johnson R.L.* Fano resonance photoemission study of Sm on  $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$  crystal // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 175. P. 108080.
  26. *Guziejewicz E., Orlowski B.A., Kowalski B.J., Kowalik I.A., Reszka A., Wachnicki L., Gieraltowska S., Godlewski M., Johnson R.L.* Gd and Sm on clean semiconductor surfaces—Resonant photoemission studies // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 282. P. 326–334.
  27. *Lawrence J.M., Riseborough P.S., Parks R.D.* Valence fluctuation phenomena // *Rep. Prog. Phys.* 1981. V. 44. P. 1–84.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.715:539.25

**О ВЛИЯНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗМОЛА МАТРИЧНОГО ПОРОШКА  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЕНОАЛЮМИНИЯ  
НА ОСНОВЕ СПЛАВА Al–12Si****© 2022 г. А. С. Просвиряков<sup>a, \*</sup>, А. Н. Солонин<sup>a</sup>, А. Ю. Чурюмов<sup>a</sup>,  
Н. Ю. Табачкова<sup>a, b</sup>, Н. М. Манцевич<sup>c</sup>, Л. В. Колеров<sup>d</sup>**<sup>a</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия<sup>b</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия<sup>c</sup>АО “Прорыв”, ул. Малая Красносельская, 2/8, к. 4, Москва, 107140 Россия<sup>d</sup>ООО “КОЛТЕК-ЭкоХим”, ул. Октябрьская, 78, к. 132, Сафоново, Смоленская обл., 215505 Россия

\*e-mail: pro.alex@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 16.11.2021 г.

Принята к публикации 18.11.2021 г.

Исследовали влияние продолжительности обработки порошка алюминиевого сплава Al–12Si в шаровой мельнице в воздушной атмосфере на макроструктурные характеристики пеноалюминия. Продолжительность размола составляла от 5 до 20 мин при скорости 300 об./мин и соотношении массы мелющих шаров к массе материала 8 : 1. Обработанный порошок матричного сплава смешивали с 1 мас. % TiH<sub>2</sub>, после чего получали компактные цилиндрические образцы методом горячего прессования при температуре 400°C. Вспенивание образцов проводили в стальной оснастке при температуре 800°C. Результаты показали, что увеличение продолжительности размола порошка матричного алюминиевого сплава до 15 мин оказывает положительное влияние на процесс вспенивания в результате увеличения степени окисления, что выражается в уменьшении размера образующихся пор и плотности образцов пеноалюминия. Однако последующее повышение времени размола, при котором происходит укрупнение порошковых частиц в результате холодной сварки, приводит к деградации макроструктурных характеристик вспененного образца.

*Ключевые слова:* пеноалюминий, окисление, структура, свойства

DOI: 10.31857/S001532302205014X

**ВВЕДЕНИЕ**

На протяжении последних лет наблюдается значительный интерес к разработке новых составов и технологий получения пеноалюминия, что объясняется наличием у изделий из этого материала необычного комплекса свойств: способность эффективно поглощать энергию удара, высокий коэффициент звукопоглощения, пониженная теплопроводность и плотность [1–6]. Одним из способов получения пеноалюминия является метод порошковой металлургии, включающий в себя следующие основные стадии: приготовление порошковых смесей из матричного сплава и порофора (в основном, гидрида титана (TiH<sub>2</sub>)), получение консолидированного прекурсора и последующее его вспенивание [4, 5, 7–10]. Вспенивание происходит в результате разложения порофора в металлическом расплаве, сопровождающееся выделением газа, что приводит к формированию пористой структуры после кристаллизации.

Основной проблемой при получении пеноалюминия, отрицательным образом сказывающейся на качестве пеноалюминия, является нестабильность пены, что связано с большой площадью ее поверхности. Для того чтобы предотвратить всплытие и слияние пузырьков газа, которые формируют поры, необходимо использование специальных добавок, стабилизирующих металлическую пену. Такими добавками могут служить керамические частицы микронного размера, например, SiC и SiO<sub>2</sub> [6, 11, 12]. Присутствие твердых частиц в расплаве увеличивают его объемную вязкость, что приводит к замедлению вертикального движения жидкого металла и способствует кинетической стабильности пены [4]. Когда значительная часть частиц находится на границе раздела газ/расплав, то они стабилизируют стенки пор за счет снижения проницаемости для расплава. Положительное влияние на стабильность пены и конечную структуру пеноалюминия оказывает также увели-

чение содержания оксида в алюминиевом порошке [13–16]. В этой связи, целью данной работы является изучение влияния предварительного окисления порошка матричного сплава АК12, обладающего хорошей пенообразующей способностью благодаря низкой температуре плавления [2], на качественные характеристики пеноалюминия на его основе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного матричного материала для получения пеноалюминия использовали порошок промышленного сплава АК12 с размером частиц от 1 до 40 мкм. С целью увеличения содержания оксида алюминия исходный порошок подвергали окислению путем обработки его в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 в воздушной атмосфере со скоростью 300 об./мин. Соотношение массы стальных мелющих шаров к массе обрабатываемого материала составляло 8 : 1. Для обеспечения доступа кислорода воздуха к поверхности обрабатываемого алюминиевого порошка размольные контейнеры открывали каждые 2 мин. Обработку материала проводили в течение 5–20 мин. После обработки порошок сплава смешивали с порошком порофора ( $TiH_2$ ) в количестве 1 мас. % в течение 5 мин. Средний размер частиц гидрида титана составлял не более 40 мкм.

Приготовленные порошковые смеси компактировали в стальной матрице в прекурсоры диаметром 25 мм и высотой 10 мм при давлении 180 МПа. Компактирование осуществляли в две стадии: при комнатной температуре и при 400°C. Время прогрева при данной температуре во время горячего прессования составляло 10 мин. Плотность образцов после прессования составила 2.61–2.64 г/см<sup>3</sup>. Для проведения процесса вспенивания прекурсоры загружали в стальной цилиндрический контейнер диаметром 27 мм и высотой 30 мм, который затем помещали в лабораторную печь, нагретую до температуры 800°C. Время выдержки в печи составляло 7–8 мин. После вспенивания образец вместе с контейнером извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

Содержание кислорода в компактированных образцах (до вспенивания) оценивали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY Dry Cool фирмы Oxford Instruments. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Средняя площадь отбора информации составляла 500 × 500 мкм<sup>2</sup>. Исследуемые образцы предварительно подвергали шлифованию и последующей механической полировке. Для повышения точности измерения предварительно была проведена калибровка прибора с использованием специально подготовленных образцов на основе исходного порошка АК12 с известным содержанием ча-

стиц  $Al_2O_3$ : 1 и 5 мас. % (0.47 и 2.35 мас. % соответственно). Средний размер частиц оксида алюминия, используемого для этих образцов, составлял 10 мкм.

Микроструктуру исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 фирмы JEOL. Приготовление образца для ПЭМ осуществляли с помощью установки ионного утонения PIPS фирмы Gatan. Определение плотности проводили методом гидростатического взвешивания. Микротвердость измеряли с помощью твердомера 402 MVD при нагрузке 50 г и времени выдержки 10 с. Механические испытания на сжатие вспененных образцов диаметром 25 мм и высотой 10–15 мм проводили на универсальной испытательной машине Zwick Z250 при скорости 4 мм/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения порошковых частиц матричного сплава АК12 после различного времени обработки в шаровой мельнице. Из рисунка видно, что после 5–10 мин обработки размер и форма частиц примерно одинаковые. Форма частиц близка к округлой, а их средний размер составляет около 11 мкм. Однако, после 20 мин частицы матричного сплава становятся значительно крупнее, а их форма приобретает угловатый характер. Средний размер порошковых частиц становится равным почти 60 мкм, при этом отдельные частицы достигают размера более 200 мкм, что в несколько раз выше размера частиц в исходном состоянии. Значительное увеличение размера порошковых частиц после 20 мин обработки вызвано достижением стадии холодной сварки, характерной для механического легирования пластичных алюминиевых сплавов [17, 18]. Холодная сварка частиц обусловлена интенсивной пластической деформацией в результате ударного воздействия мелющих шаров.

На рис. 2 показана зависимость микротвердости горячепрессованных образцов от продолжительности обработки порошка в мельнице. Здесь видно, что с увеличением времени микротвердость непрерывно возрастает, достигая после 20 мин значения 90  $HV_{0.05}$ . Упрочнение алюминиевого сплава в процессе шарового размолла, как правило, связано с увеличением микродеформации кристаллической решетки алюминия и уменьшением размера кристаллитов [18, 19]. В нашем случае, ввиду малого времени обработки и прохождения процессов возврата при горячем прессовании, основной причиной роста микротвердости компактированных образцов может служить дисперсионное упрочнение оксидными частицами вследствие увеличения степени окисления алюминия [20–22]. При шаровом размолле алюминиевого порошка образуются новые

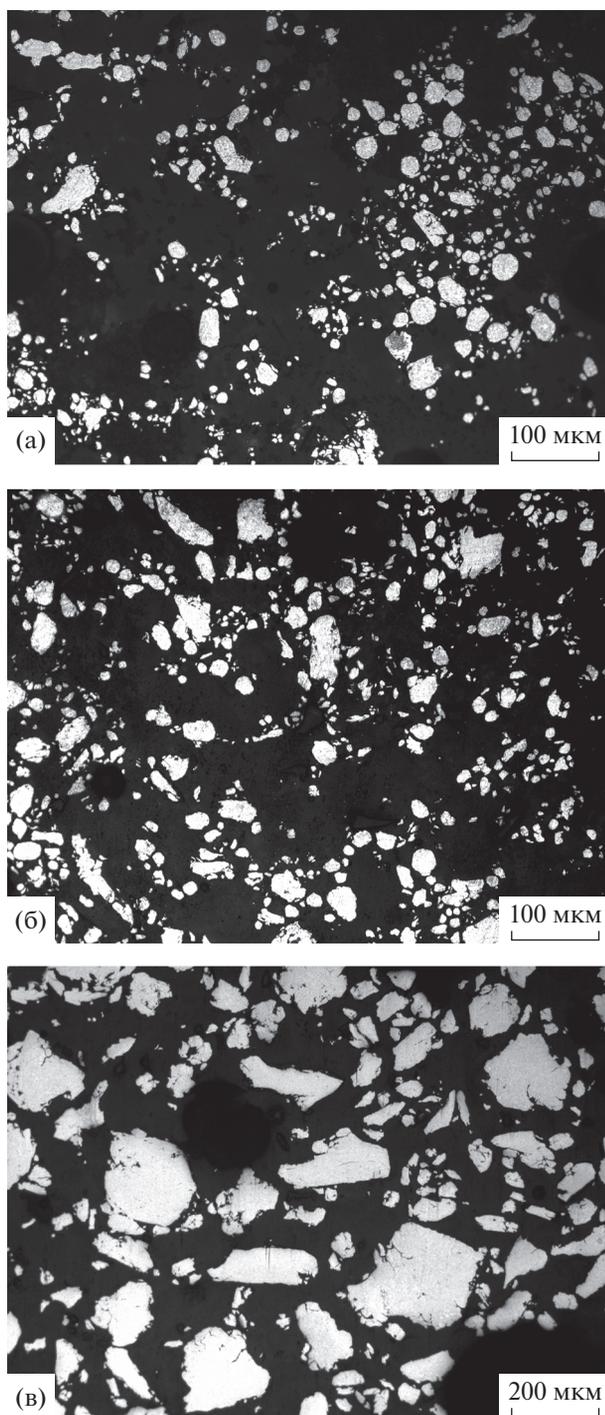


Рис. 1. Морфология порошковых частиц сплава АК12 после различного времени обработки в мельнице: (а) 5, (б) 10 и (в) 20 мин.

поверхности, которые в условиях доступа кислорода воздуха подвергаются окислению [23]. Так, из рис. 3 видно, что с увеличением продолжительности обработки алюминиевого порошка в планетарной мельнице содержание кислорода в образцах возрастает. Как следствие, возрастает и количе-

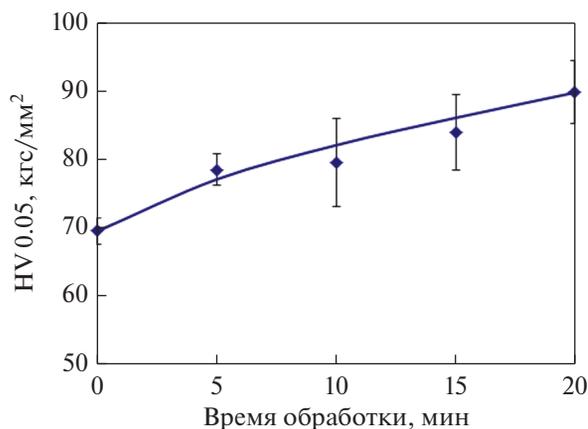


Рис. 2. Зависимость микротвердости горячепрессованных образцов от времени обработки порошка.

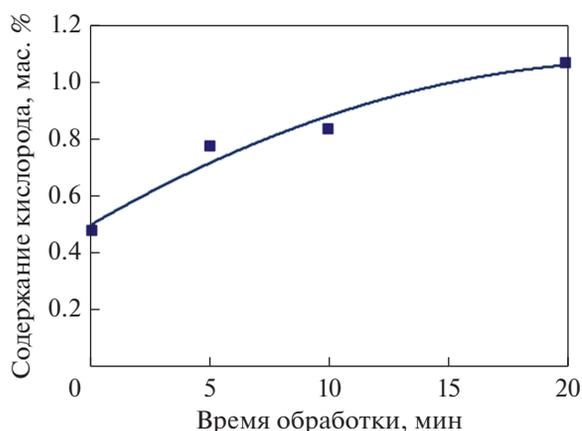
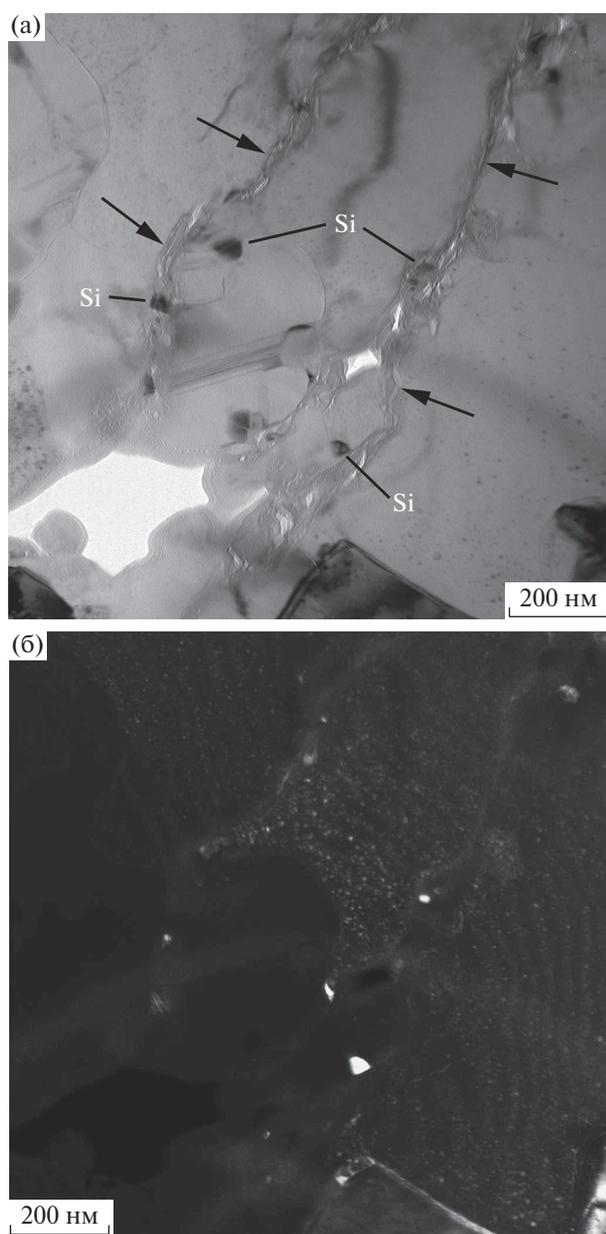


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода в прекурсорах от времени обработки порошка в мельнице.

ство упрочняющего оксида алюминия. Так, например, после 10 мин обработки содержание кислорода в образце достигает 0.85 мас. %, что соответствует ~1.7 мас. %  $Al_2O_3$ , а после 20 мин ~2.1 мас. %  $Al_2O_3$ .

Известно, что аморфная оксидная пленка на поверхности алюминия в нормальных условиях имеет толщину несколько нанометров [24]. При этом оксидная пленка на поверхности порошковых алюминиевых частиц может разрушаться (фрагментироваться) в результате их пластической деформации в процессе обработки в мельнице. Чередующиеся процессы сварки и разрушения алюминиевых частиц приводят к тому, что фрагменты оксидной пленки внедряются внутрь алюминиевой матрицы [20, 25, 26]. В результате последующего компактирования формируется структура, состоящая из вытянутых алюминиевых зерен (бывших порошковых частиц), разделенных сплошной или фрагментированной ок-



**Рис. 4.** Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображение микроструктуры горячепрессованного образца (10 мин обработки порошка).

сидной пленкой [27, 28]. На рис. 4а приведено светлопольное изображение тонкой структуры горячепрессованного образца, полученного с использованием порошка после 10 мин размла. Очевидно, что тонкие аморфные оксидные пленки (показаны стрелками) присутствуют на границах зерен алюминиевой матрицы, при этом сами зерна имеют размер нескольких сотен микрометров. Трансформация аморфной фазы в кристаллическую  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  происходит только после длительного (2 ч) отжига [26]. На рис. 4б представлено темнопольное изображе-

ние, полученное в рефлексах Si. Из анализа светлопольного и темнопольного изображений следует, что эвтектический кремний в состоянии после размла и последующего горячего прессования присутствует в материале в виде ограненных частиц размером 10–50 нм, расположенных преимущественно по границам зерен алюминия. Таким образом, структура исследуемого компактного образца состоит из субмикронных зерен алюминия с прослойками оксидных пленок и наночастиц кремния.

На рис. 5 представлены изображения продольных срезов вспененных образцов пеноалюминия, полученных с использованием порошков после различного времени обработки в мельнице. Из рисунка видно, что при использовании порошка в исходном состоянии до обработки в образце присутствуют довольно крупные поры (ячейки) неправильной формы (рис. 5а). С увеличением времени размла порошка до 15 мин размер пор в образце снижается одновременно с уменьшением дисперсии среднего значения (рис. 6), что говорит о том, что поры становятся более однородными по размеру. Кроме того, из рис. 5 видно, что увеличение продолжительности размла порошка приводит к росту количества пор и уменьшению толщины перемычек (стенок) между порами образца. Вместе с тем, возрастает высота образца. Так, при использовании порошка, обработанного в течение 10–15 мин, увеличение объема (высота) образца по сравнению с горячепрессованным прекурсором достигает максимального уровня около 300%. Увеличение расширения образца свидетельствует об эффективности вспенивания. Однако после 20 мин обработки порошка расширение вспененного образца резко уменьшается. Рисунок 5д показывает, что структура становится резко неоднородной как по размеру пор, так и по их форме. Так, в средней части образца обнаруживаются грубые крупноразмерные поры, а в верхней части поры имеют сплюснутую форму. В целом же, средний размер пор и его дисперсия возрастают (рис. 6).

На основе проведенного анализа результатов можно сделать вывод о том, что структура образца, полученная при спекании порошка после 15 мин обработки и характеризующаяся относительно однородным распределением пор, демонстрирует наилучший эффект вспенивания. Основной причиной изменения характера структуры пеноалюминия при различной продолжительности размла порошка является разное содержание оксида в образцах. Согласно работам [14–16], улучшение качества структуры пеноалюминия при увеличении содержания кислорода обусловлено стабилизацией пены в результате формирования сети оксидных кластеров. Так, оксидные пленки, которыми покрыты внешние поверхности порошковых частиц, при вспенивании разрываются и фрагментируются в результате зарождения и ро-

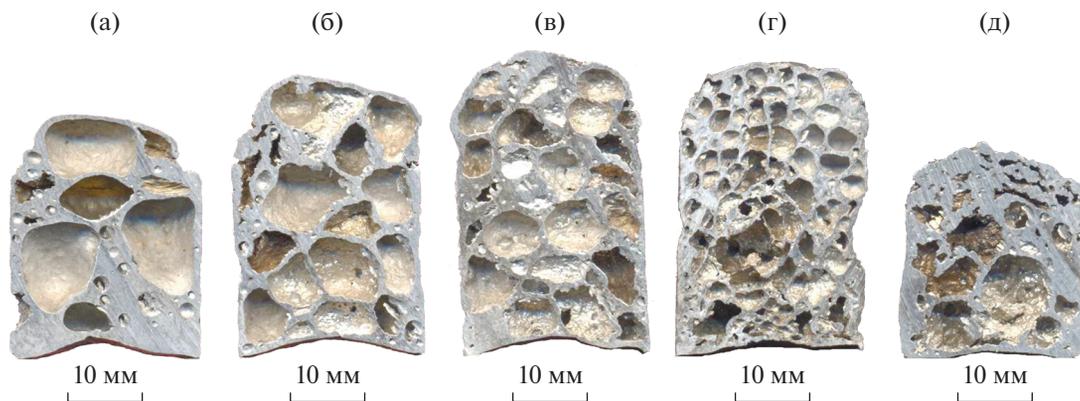


Рис. 5. Структура продольного сечения образцов, полученных с использованием порошков после различного времени обработки (мин): а – 0; б – 5; в – 10; г – 15; д – 20.

ста пузырей в алюминиевом расплаве. Вместе с фрагментами, образовавшимися в процессе размола, они агломерируются и образуют оксидные кластеры, формирующие в расплаве тонкую сеть. Кластеры, расположенные на границе соседних пузырьков (ячеистой стенке), увеличивают объемную вязкость расплава и тем самым затрудняют капиллярный дренаж [29] жидкости через нее, что способствует стабилизации пены [14]. Кроме того, положительное влияние на стабильность пены также может оказывать способность оксидных кластеров увеличивать расклинивающее давление в этой ячеистой стенке, что препятствует слиянию соседних пузырьков под давлением газа в них [15]. Расклинивающее давление, противодействующее давлению роста пор, позволяет ячеистым стенкам значительно истончаться, обеспечивая дальнейший рост пор перед разрывом ячеистой стенки. Уменьшение критической толщины ячеистой стенки перед разрывом означает, что клеточные стенки будут иметь более длительное время истончения, что позволяет достичь большого расширения. Из всего вышесказанного следует, что чем больше оксидов содержится в прекурсор, тем больший стабилизирующий эффект на пену они оказывают и тем выше качество пеноалюминия.

Однако при значительной степени окисления вспенивание и, соответственно, качество пеноалюминия, наоборот, ухудшаются. Так, после 20 мин обработки порошка наблюдается значительное уменьшение расширения образца (рис. 5д). Это указывает на то, что содержание оксида в прекурсор, достигнутое в результате длительного размола, является чрезмерным. В этом случае давления газообразного водорода недостаточно для раздувания пор в процессе вспенивания, что может быть связано с образованием сплошной и плотной оксидной сети, которая обеспечивает механическое ограничение расширения пены и предотвращает истончение ячеи-

стой стенки [14]. Кроме того, присутствие чрезмерно большого количества оксида на поверхности бывших порошковых частиц, сохранивших свою индивидуальность после компактирования, значительно увеличивает поверхностную вязкость и, следовательно, препятствует росту пор, что приводит к малому расширению. При этом водород может выходить по окисленным границам в атмосферу, о чем может свидетельствовать наличие плоских пор в верхней части образца, перпендикулярных направлению уплотнения при прессовании (см. рис. 5д). Другой причиной ухудшения вспенивания пеноалюминия, полученного с использованием порошка после 20 мин окислительной обработки, является увеличение среднего размера порошковых частиц, вызванное холодной сваркой. Укрупнение алюминиевых частиц способствует возрастанию агломерации частиц  $TiH_2$  при смешивании и их неравномерному рас-

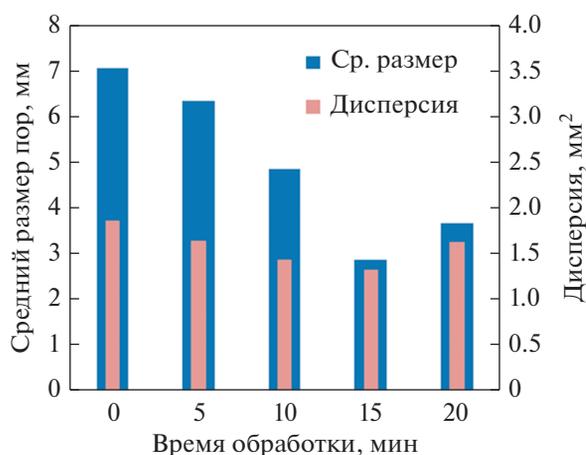
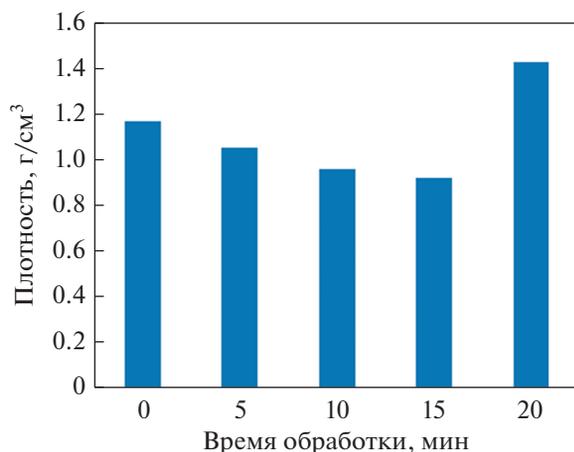


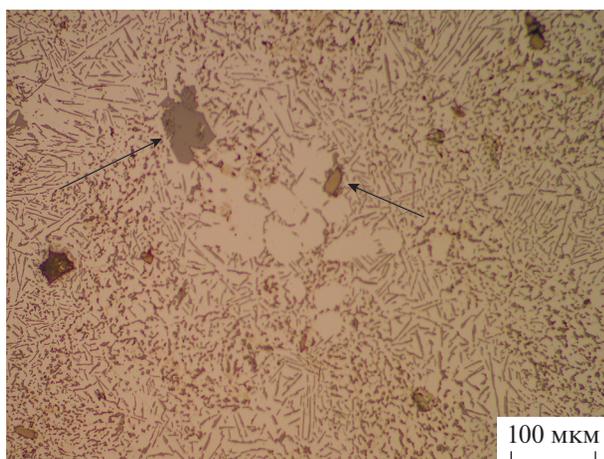
Рис. 6. Зависимость среднего размера пор и его дисперсии от времени окислительного размола в мельнице.



**Рис. 7.** Зависимость плотности пеноалюминия от времени окислительного размола порошка в мельнице.

пределению, что негативно сказывается на характеристиках вспененного образца [30].

Подтверждением снижения эффективности вспенивания после превышения порогового значения содержания оксида алюминия служат также результаты измерения плотности пеноалюминия. На рис. 7 показана зависимость плотности образцов после вспенивания от времени обработки порошка алюминиевого сплава на воздухе. Из этого рисунка видно, с увеличением продолжительности обработки вплоть до 15 мин плотность пеноалюминия плавно снижается до  $0.93 \text{ г/см}^3$ . При последующем же увеличении времени до 20 мин плотность резко возрастает до  $1.44 \text{ г/см}^3$ , превышая значение для образца, полученного из порошка без обработки.

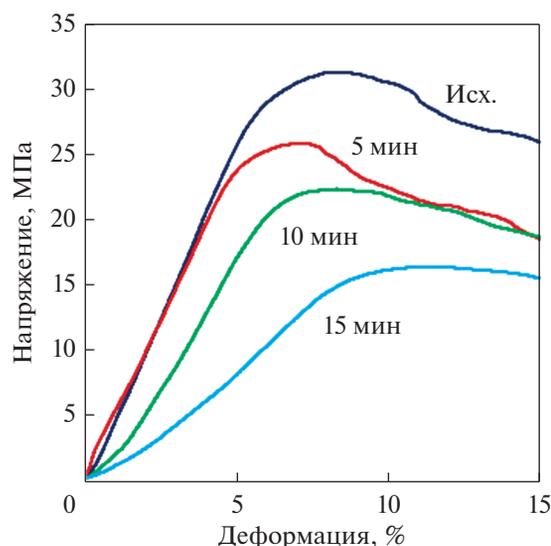


**Рис. 8.** Микроструктура образца пеноалюминия, полученного с использованием порошка после 15 мин обработки.

Таким образом, анализ структуры образцов пеноалюминия и их плотности показал, что продолжительность обработки порошка алюминиевого сплава на воздухе оказывает влияние на процесс вспенивания путем увеличения степени окисления, уменьшая при этом размер образующихся пор и плотность образцов. Однако существует некоторое максимальное количество кислорода, которое в соответствии с рис. 3 после 15 мин обработки порошка составляет около 1 мас. %, при превышении которого макроструктура пеноалюминия, отражающая его качество, начинает деградировать.

Следует также отметить, что увеличение содержания кислорода и образование оксида алюминия приводит к уменьшению доли чистого алюминия в матричном сплаве. Так, на рис. 8 представлено изображение микроструктуры вспененного образца, полученного с использованием порошка после 15 мин размола в воздушной атмосфере. В структуре видны первичные кристаллы кремния (указаны стрелками), которые отсутствовали в образцах из порошков без предварительного окисления и после 10 мин обработки, что может свидетельствовать о переходе сплава от эвтектического состояния к заэвтектическому.

Время размола порошка через структуру вспененного образца влияет также и на прочность пеноалюминия. На рис. 9 приведены участки кривых сжатия образцов пеноалюминия при деформации до 15%. Каждая диаграмма характеризуется начальным прямолинейным участком, после которого напряжение достигает максимального значения. На прямолинейном участке, соответствующем упругой деформации, происходит упругое изги-



**Рис. 9.** Кривые сжатия образцов пеноалюминия для различного времени обработки порошка.

бание стенок ячеек [31]. Как видно из диаграмм, угол наклона прямолинейного участка, который условно соответствует модулю упругости, для образцов из порошка в исходном состоянии и порошка после 5 мин обработки практически равен. С дальнейшим увеличением времени обработки порошка до 15 мин сопротивляемость образцов упругой деформации сжатия снижается и, соответственно, уменьшается модуль упругости. Вместе с тем, как видно из этого рисунка, с увеличением времени обработки, начиная с 5 мин, снижается максимальное напряжение, именуемое верхним пределом текучести [32]. Это напряжение характеризует начало пластической деформации, при которой происходит последовательное разрушение перемычек и последующее схлопывание пор [31]. В результате напряжение плавно уменьшается на фоне уплотнения материала. Снижение показателей жесткости и прочности при увеличении времени обработки порошка до 15 мин обусловлено уменьшением плотности образцов (см. рис. 7), что характерно для поведения пеноалюминия [32, 33]. Чем меньше плотность, тем меньше толщина перемычек между порами и тем выше концентрация напряжений в стенках ячеек.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере сплава АК12 показано успешное использование предварительной обработки матричного порошка в шаровой мельнице на воздухе для улучшения качества пеноалюминия. Увеличение продолжительности размола порошка алюминиевого сплава до 15 мин оказывает положительное влияние на процесс вспенивания в результате увеличения степени окисления, что отражается на уменьшении размера образующихся пор и плотности образцов пеноалюминия. Однако последующее повышение времени размола, при котором происходит укрупнение порошковых частиц в результате холодной сварки, приводит к деградации макроструктурных характеристик вспененного образца.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *García-Moreno F.* Commercial Applications of Metal Foams: Their Properties and Production // *Materials*. 2016. V. 9. № 2. P. 85.
2. *Banhart J.* Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams // *Prog. Mater. Sci.* 2001. V. 46. № 6. P. 559–632.
3. *Patel P., Bhingole P.P., Makwana D.* Manufacturing, characterization and applications of lightweight metal-

- lic foams for structural applications: Review // *Mater. Today Proc.* 2018. V. 5. P. 20391–20402.
4. *Banhart J.* Manufacturing routes for metallic foams // *JOM*. 2000. V. 52. P. 22–27.
5. *Rajak D.K., Kumaraswamidhas L.A., Das S.* Technical overview of aluminum alloy foam // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017. V. 48. P. 68–86.
6. *Daoud A., Abou El-Khair M.T., Fairouz F., Mohamed E., Lotfy A.* Effect of Processing Parameters on 7075 Al–Silica Particle Waste Composite Foams Produced with Recycled Aluminum Cans. // *Phys. Metals Metallogr.* 2021 (in press).
7. *Surace R., De Filippis L.A.C.* Investigation and Comparison of Aluminium Foams Manufactured by Different Techniques / in *Advanced Knowledge Application in Practice*, ed.: *I. Fuerstner*, Rijeka, Sciyo, 2010. P. 95–118.
8. *Paulin I., Šuštaršič B., Kevorkijan V., Škapin S.D., Jenko M.* Synthesis of aluminium foams by the powder-metallurgy process: compacting of precursors // *Mater. Technol.* 2011. V. 45. № 1. P. 13–19.
9. *Duarte I., Oliveira M., Garcia-Moreno F., Mukherjee M., Banhart J.* Foaming of AA 6061 using multiple pieces of foamable precursor // *Colloid Surface A.* 2013. V. 438. P. 47–55.
10. *Aksenov A.A., Mansurov Yu.N., Ivanov D.O., Reva V.P., Kadyrova D.S., Shuvatkin R.K., Kim E.D.* Mechanical alloying of secondary raw material for foam aluminum production // *Metallurgist*. 2017. V. 61. № 5–6. P. 475–484.
11. *Li A.-B., Xu H.-Y., Geng L., Li B.-L., Tan Z.-B., Ren W.* Preparation and characterization of SiCp/2024Al composite foams powder metallurgy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2012. V. 22. P. 33–38.
12. *Guden M., Yüksel S.* SiC-particulate aluminum composite foams produced from powder compacts: foaming and compression behavior // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 4075–4084.
13. *Asavavisithchai S., Kennedy A.R.* The effect of oxides in various aluminium powders on foamability // *Procedia Eng.* 2012. V. 32. P. 714–721.
14. *Asavavisithchai S., Kennedy A.R.* Effect of powder oxide content on the expansion and stability of PM-route Al foams // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 297. № 2. P. 715–723.
15. *Körner C., Arnold M., Singer R.F.* Metal foam stabilization by oxide network particles // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 396. № 1–2. P. 28–40.
16. *Asavavisithchai S., Kennedy A.R.* In-Situ Oxide Stabilization Development of Aluminum Foams in Powder Metallurgical Route // *High Temp. Mater. Proc.* 2011. V. 30. № 1–2. P. 113–120.
17. *Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D.* Strengthening of mechanically alloyed Al-based alloy with high Zr contents // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. V. 713. P. 174–179.
18. *Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D., Tabachkova N.Yu.* Microstructural characterization of mechanically alloyed Al–Cu–Mn alloy with zirconium // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 623. P. 109–113.
19. *Rofman O.V., Prosviryakov A.S., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Bazlov A.I., Cheverikin V.V.* Processing and Microstructural Characterization of Metallic Powders

- Produced from Chips of AA2024 Alloy // JOM. 2019. V. 71. P. 2986–2995.
20. Benjamin J.S., Bomford M.J. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying // Metall. Trans. A. 1977. V. 8. P. 1301–1305.
  21. Аксенов А.А., Солонин А.Н., Истомин-Кастровский В.В. Структура и свойства композиционных материалов на основе алюминия, получаемых методом механического легирования в воздушной атмосфере // Изв. вузов. Цвет. Metallургия. 2004. № 4. С. 58–66.
  22. Chikova O.A., Finkel'shtein A.B., Shefer A.A. Structure and Nanomechanical Properties of the Al–Si–Fe Alloy Produced by Blowing the Melt with Oxygen // Phys. Met. Metall. 2018. V. 119. P. 685–690.
  23. Coulet M.-V., Esposito P.H., Rufino B., Denoyel R. High-energy ball milling to enhance the reactivity of aluminum nanopowders // Mater. Lett. 2013. V. 110. P. 108–110.
  24. Olejford I., Nylund A. Surface analysis of oxidized aluminium – Part II: Oxidation of Aluminium in Dry and Humid Atmosphere Studied by ESCA, SEM, SAM and EDX // Surf. Interface Anal. 1994. V. 21. № 5. P. 290–297.
  25. Benjamin J.S., Schelleng R.D. Dispersion strengthened aluminum-4 pct magnesium alloy made by mechanical alloying // Metall. Trans. A. 1981. V. 12. P. 1827–1832.
  26. Singer R.F., Oliver W.C., Nix W.D. Identification of dispersoid phases created in aluminum during mechanical alloying // Metall. Trans. A. 1980. V. 11 P. 1895–1901.
  27. Jiang L., Li Z., Fan G., Zhang D. A flake powder metallurgy approach to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al biomimetic nanolaminated composites with enhanced ductility // Scr. Mater. 2011. V. 65. № 5. P. 412–415.
  28. Vogel T., Ma S., Liu Y., Guo Q., Zhang D. Impact of alumina content and morphology on the mechanical properties of bulk nanolaminated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al composites // Compos. Commun. 2020. V. 22. P. 100462.
  29. Gergely V., Clyne T.W. Drainage in standing liquid metal foams: modelling and experimental observations // Acta Mater. 2004. V. 52. № 10. P. 3047–3058.
  30. Guo Z.-Q., Yao G.-C., Yu H.-J., Li H.-B. Influences of powder particle size on preparation of foamed aluminum by powder compact foaming method // J. North-eastern University. 2007. V. 28. № 8. P. 1163–1166.
  31. Yu H., Guo Z., Li B., Yao G., Luo H., Liu Y. Research into the effect of cell diameter of aluminum foam on its compressive and energy absorption properties // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 454–455. P. 542–546.
  32. Banhart J., Baumeister J. Deformation characteristics of metal foams // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1431–1440.
  33. Malekjafarian M., Sadrnezhad S.K. Closed-cell Al alloy composite foams: Production and characterization // Mater. Des. 2012. V. 42. P. 8–12.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.715:539.25

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al–4.5Mg–0.15Zr  
С ДОБАВКОЙ Er, Y ИЛИ Yb**

© 2022 г. А. Г. Мочуговский<sup>а</sup>, Р. Ю. Барков<sup>а</sup>, \*, А. В. Михайловская<sup>а</sup>,  
И. С. Логинова<sup>а</sup>, О. А. Яковцева<sup>а</sup>, А. В. Поздняков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>НИТУ “МИСиС”, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: barkov@misis.ru

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Исследованы структура и свойства сплавов Al–4.5Mg–0.15Zr, дополнительно легированных Er, Y или Yb. В процессе низкотемпературного отжига слитков в сплавах формируются  $L1_2$  выделения размером 3–5 нм. В холоднодеформированных листах всех исследованных сплавов рекристаллизация начинается при температуре около 300°C, когда твердость существенно снижается в сравнении с твердостью сплавов в деформированном состоянии, а структура является практически полностью рекристаллизованной. При нагреве до температуры 550°C сохраняется стабильная рекристаллизованная структура с размером зерен 11–13 мкм в сплавах с Er и Yb, и формируется крупнозернистая структура со средним размером зерна  $40 \pm 7$  мкм в сплаве с добавкой Y.

*Ключевые слова:* алюминиевые сплавы, эрбий, иттрий, иттербий, микроструктура, механические свойства, рекристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0015323022050084

### ВВЕДЕНИЕ

Легирование алюминиевых сплавов такими элементами как Zr и Sc обеспечивает повышение температуры начала рекристаллизации и рост прочностных характеристик [1–3] за счет выделения при термической обработке из пересыщенного твердого раствора наноразмерных дисперсоидов фазы  $Al_3Zr/Al_3Sc$  с  $L1_2$ -структурой [4, 5]. Для повышения прочностных характеристик необходимо обеспечить наименьший размер и наибольшую плотность распределения дисперсоидов, что определяется составом сплава и режимами его термической обработки.  $L1_2$ -фаза может зарождаться как гомогенно [6], так и по гетерогенному механизму на дислокациях [7, 8] и границах зерен [9, 10]. Совместное легирование Zr и Sc повышает эффективность дисперсионного упрочнения за счет формирования дисперсоидов фазы  $Al_3(Sc,Zr)$  с ядром, обогащенным атомами Sc и периферией, обогащенной атомами Zr [5, 11, 12]. Sc имеет больший, чем Zr коэффициент гетеродиффузии [13], в его присутствии ускоряется распад пересыщенного твердого раствора, т.е. сокращается время термической обработки [14–20]. Медленно диффундирующие атомы Zr, в свою очередь, обеспечивают высокую термическую стабильность дисперсоидов [12]. Однако ввиду высокой стоимости Sc актуален поиск альтернативных, Sc-заменяю-

щих элементов. Среди наиболее перспективных аналогов Sc, способных растворяться в  $L1_2$ -фазе и повышать ее термическую стабильность, можно выделить Er [21–24], Y [25–29] и Yb [30–35]. Дополнительно, Er эффективно модифицирует зеренную структуру в литом состоянии, тем самым повышая предел текучести сплавов и их технологическую пластичность при обработке давлением [21, 36]. По данным ряда работ [26, 31, 36–38] можно сделать вывод, что легирование перечисленными элементами способствует росту уровня свойств в алюминиевых сплавах, например, систем Al–Mg и Al–Zn–Mg–Cu с пониженным содержанием скандия, либо без него. Однако эффективность использования Er, Y, Yb в сплавах без Sc изучена недостаточно. Настоящая работа направлена на сравнительный анализ структуры и свойств сплавов Al–Mg–Zr, дополнительно легированных Er, Y или Yb.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы составов Al–4.5Mg–0.15Zr–0.17Er (AlMgZrEr), Al–4.5Mg–0.15Zr–0.14Y (AlMgZrY) и Al–4.5Mg–0.15Zr–0.18Yb (AlMgZrYb) (мас. %) получены методом наполнительного литья в медную водоохлаждаемую изложницу с размерами внутренней полости  $20 \times 40 \times 100$  мм<sup>3</sup>. Добавки

Er, Y и Yb введены в эквивалентном количестве из расчета  $\approx 0.1$  ат. %. Приготовление расплава осуществляли в печи сопротивления Nabertherm S3 с использованием следующих металлов и лигатур: алюминий A99, магний Mg90, лигатуры Al–5 мас. % Zr, Al–9 мас. % Er, Al–10 мас. % Y, Al–13 мас. % Yb. Температура расплава перед разливкой составляла 800°C. Скорость охлаждения при кристаллизации составляла примерно 15 К/с.

Листы толщиной 1 мм получены из слитка толщиной 20 мм посредством горячей прокатки с обжатием 50% при температуре 350°C и последующей прокатки при комнатной температуре с обжатием 85% на стане ДУО-250. Термическую обработку слитков и листов проводили при температурах 100–400°C в сушильных шкафах Snol и Nabertherm с точностью поддержания температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Микроструктуру исследовали при помощи светового микроскопа Neophot-30 (СМ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Vega 3LMH. Измерения твердости по методу Виккерса проводили на автоматизированном универсальном твердомере 930N фирмы Wolpert по ГОСТ 2999–75. Среднеквадратичное отклонение среднего значения твердости не превышало 3 HV. Механические свойства листов при комнатной температуре определяли по результатам испытаний на одноосное растяжение согласно ГОСТ 1497–84 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250, оснащенной автоматическим датчиком продольной деформации. Среднеквадратичное отклонение среднего значения не превышало 1–2% ( $\pm 5$  МПа).

Тонкую структуру сплавов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 2000–EX с рабочим напряжением 120 кВ. Приготовление образцов для ПЭМ осуществляли при помощи установки электролитического утонения Struers Tenupol-5. Для приготовления образцов использовали стандартный электролит A2 производства Struers.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

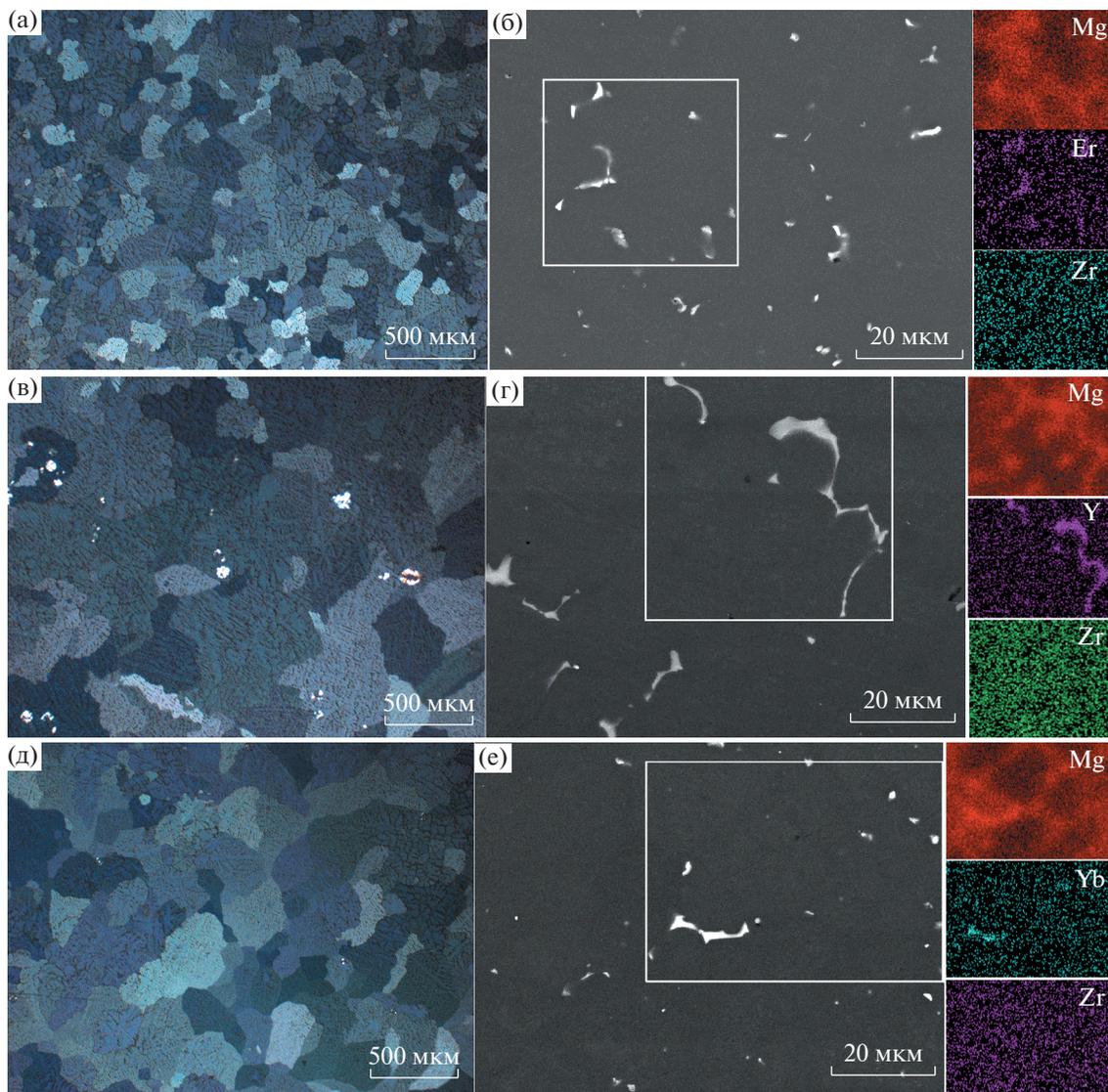
Средний размер зерна после гомогенизации в сплаве AlMgZrEr составляет  $105 \pm 10$  мкм, а в сплавах AlMgZrYb и AlMgZrY –  $250 \pm 20$  и  $350 \pm 10$  мкм, соответственно (рис. 1а, 1в, 1д).

Таким образом, Er оказывает значительный модифицирующий эффект в сравнении с Y и Yb, что согласуется с данными [31, 36, 39]. Твердый раствор на основе алюминия является основной структурной составляющей исследованных сплавов. Фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  кристаллизационного происхождения не обнаружили, а концентрация Zr в твердом растворе составила 0.1–0.2 мас. % по данным энергодиспер-

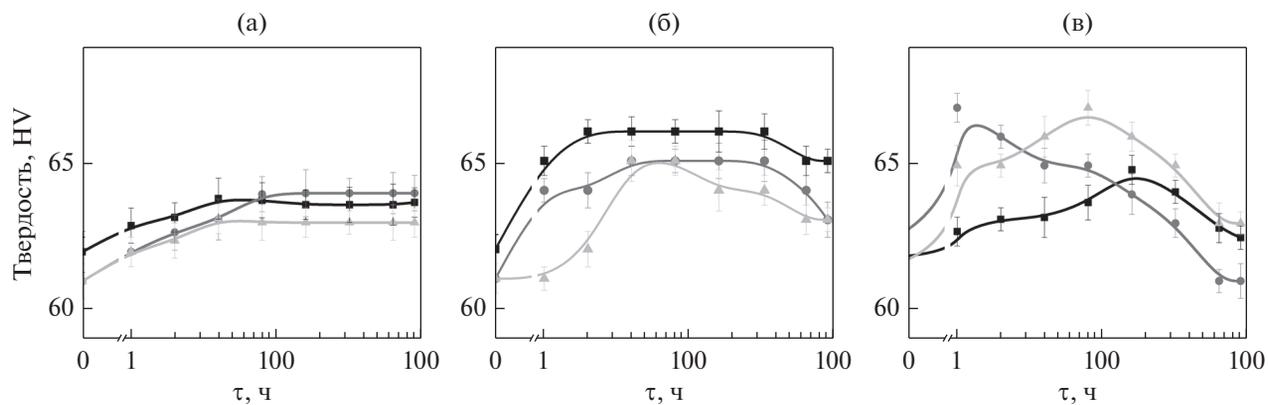
сионного анализа (ЭДА), что близко к средней концентрации в сплаве. Концентрация Er, Y и Yb в растворе составила 0.1 мас. %, кроме того, данные элементы образовывали фазы кристаллизационного происхождения (рис. 1б, 1г, 1е ЭДА карты). Качественно аналогичную структуру наблюдали в более легированных сплавах Al–Mg–PЗМ [31, 36, 39]. Исходная твердость гомогенизированных сплавов составила 61–62 HV (рис. 2). Сплавы выдерживали при температурах 300–400°C для выделения  $L1_2$  фазы. После 4–8 ч отжига при 300°C твердость слабо увеличилась до 63–64 HV. Отжиг при 350 и 400°C в течение 2–4 ч обеспечивал рост твердости до 65–67 HV. Значения твердости слабо менялись с увеличением времени выдержки при 350°C, и существенно уменьшались при выдержке более 2 ч в сплаве с Y, более 10–16 ч в сплавах с Yb и Er при 400°C. Температуру отжига 350°C выбрали для сравнения параметров дисперсоидов в сплавах.

После 8 ч отжига при 350°C анализ тонкой структуры (ПЭМ) не выявил дисперсоидов, что может быть результатом их низкой плотности распределения или малого размера. После 32 ч отжига при 350°C в сплавах обнаружены выделения  $L1_2$  фазы (рис. 3), образованные по непрерывному механизму распада. Дисперсоиды декорировали дислокации (рис. 3а, 3б, 3ж, 3з), что может свидетельствовать о гетерогенном механизме их зарождения [40], и проявляли контраст Эшби–Брауна, обусловленный полями упругих напряжений матрицы вблизи межфазных границ [41], что говорит об их полной/частичной когерентности с матрицей. Анализ тела зерен свободных от дислокаций при высоких разрешениях выявил локальные участки, когерентные матрице, отличающиеся от матрицы межплоскостным расстоянием и имеющие размер 3–5 нм (рис. 3в, 3и). Фурье-преобразование изображений высокого разрешения (рис. 3е) выявило картину, аналогичную изображениям дифракции со сверхструктурными рефлексами от  $L1_2$ -фазы, т.е. также подтверждает структурный тип выделений.

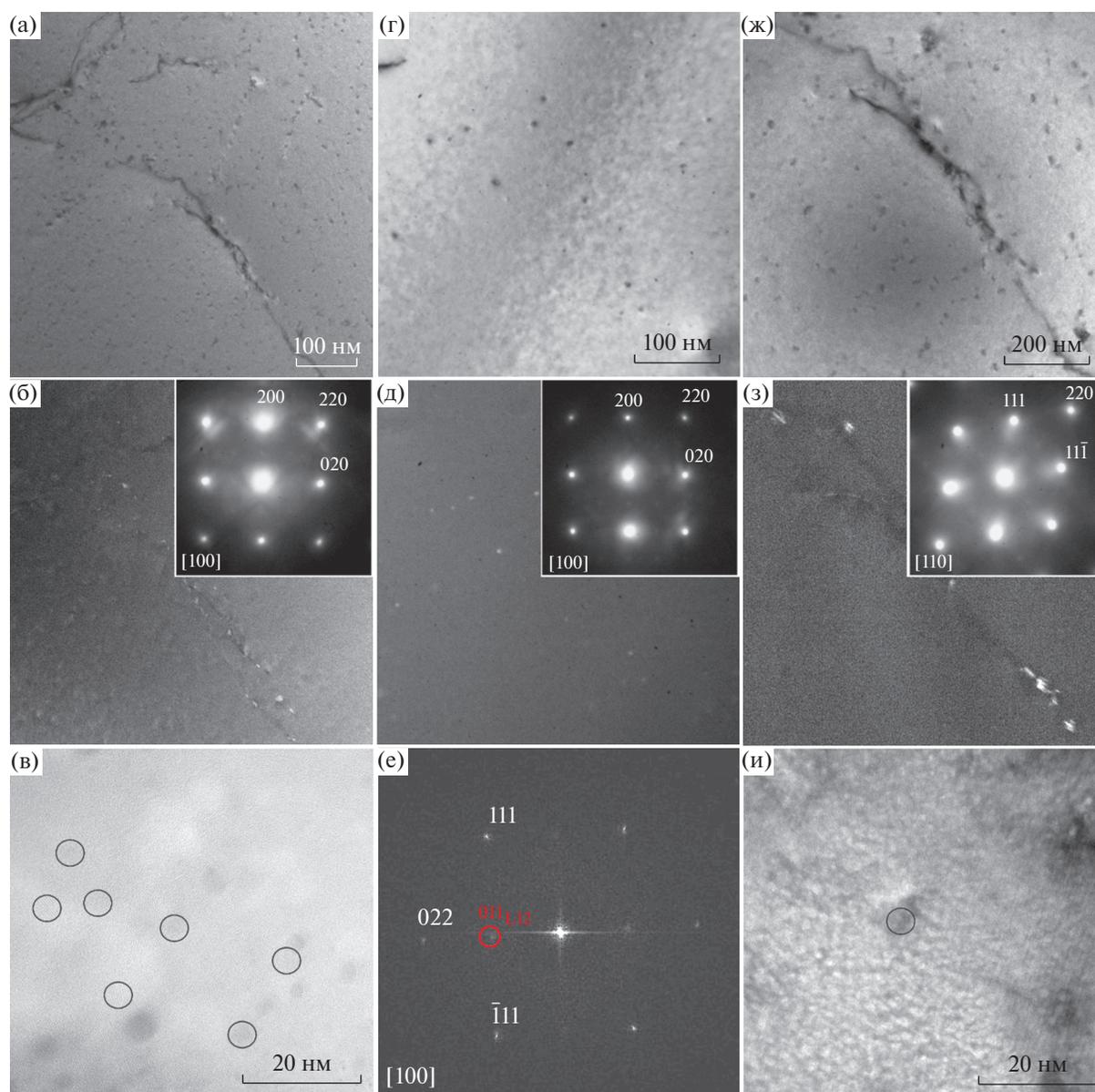
После прокатки твердость листов составляла 135–143 HV (рис. 4). Отжиг при температурах до 200°C привел к снижению твердости до 110–115 HV при сохранении нерекристаллизованной структуры, т.е. разупрочнение, вероятно, связано с прохождением возврата и полигонизации. Стоит отметить, что при температурах отжига до 200°C сплав с Yb демонстрировал на 3–5 HV большую величину твердости в сравнении с другими сплавами. Увеличение температуры отжига до 250°C приводит к снижению твердости до 82–88 HV (рис. 4), при этом, в сплавах наблюдали частично рекристаллизованную структуру с равноосными и вытянутыми зернами. Продольный размер зерен варьировался от 1 до 40 мкм (рис. 5а–5в). Уве-



**Рис. 1.** Зеренная структура СМ (а, в, д), микроструктура СЭМ и распределение легирующих элементов между фазами ЭДА–СЭМ (б, г, е) в выделенной области для сплавов (а, б) AlMgZrEr, (в, г) AlMgZrY и (д, е) AlMgZrYb после гомогенизационного отжига.



**Рис. 2.** Зависимость твердости  $HV$  от времени отжига слитков при температурах (а) 300, (б) 350 и (в) 400°C (■) AlMgZrEr, (●) AlMgZrY (▲) AlMgZrYb.



**Рис. 3.** ПЭМ-микроструктура сплавов (а–в, е, и) AlMgZrEr, (г–д) AlMgZrY, (ж–з) AlMgZrYb после 32 ч отжига при 350°C; (а, г, ж) – светлопольные изображения; (б, д, з) – темнопольные изображения; вставки в (б, д, з) – соответствующие электронограммы; (в, и) изображения в высоком разрешении; (е) преобразование Фурье, соответствующее изображению (в).

личение температуры отжига до 300°C привело к снижению твердости до 68–72 HV, т.е. в два раза относительно твердости сплавов в деформированном состоянии, при этом, повышение температуры с 300 до 550°C не привело к дальнейшему разупрочнению. После отжига при температурах 300–450°C формируется однородная рекристаллизованная структура с формой зерен близкой к равноосной.

Средний размер рекристаллизованного зерна составлял  $11 \pm 1$  мкм для сплавов с Er (рис. 5а, 5г, 5ж) и Yb (рис. 5б, 5д, 5з) и  $13 \pm 1$  мкм для сплава с

Y (рис. 5в, 5е, 5и). При температуре 550°C в сплавах с Er и Yb средний размер зерна практически не изменился, составив  $13 \pm 1$  и  $12 \pm 1$  мкм (рис. 5к, 5м) соответственно, а в сплаве с Y после высокотемпературного отжига средний размер зерна увеличился до  $40 \pm 7$  мкм (рис. 5л).

Температура начала рекристаллизации, соответствующая половинному снижению твердости, составила 300°C, что на 70°C выше, чем у деформированного сплава Al–5Mg, полученного по аналогичному режиму [42]. Увеличение температуры начала рекристаллизации является следствием при-

сутствия наноразмерных дисперсоидов, однако их объемная доля не достаточна для существенного повышения температуры начала рекристаллизации до 400–500°C и выше, как в сплавах со Sc [43] или повышенной концентрацией Zr [44]. При этом размер зерна в листах двойного сплава Al–5Mg составил  $55 \pm 5$  мкм после отжига при 350°C [42], т.е. введение малой добавки Zr совместно с Y слабо повлияло на средний размер зерна, в то время как в присутствии Er или Yb проявляется выраженный стабилизирующий зеренную структуру эффект. Таким образом, добавки Er и Yb при прочих равных условиях обеспечили более высокую стабильность размера зерна при повышенных температурах, чем Y, что может быть следствием более высокой термической стабильности  $L1_2$ -фазы в присутствии Er и Yb или большей объемной доли дисперсоидов.

Результаты испытаний на одноосное растяжение сплавов после деформации и после последующего 1 ч отжига при температурах 100–300°C хорошо коррелировали с твердостью: предел текучести снизился с 368–373 МПа в деформированном состоянии до 131–134 МПа в рекристаллизованном состоянии после отжига при 300°C, а относительное удлинение при этом возросло с 3.3–4.8 до 23.0–25.5% (табл. 1). Прочностные свойства исследуемых сплавов в отожженном состоянии незначительно выше, чем свойства сплава AA5083 системы Al–Mg–Mn с аналогичным содержанием Mg, т.е. легирование магния без Sc малыми добавками Y, Er или Yb совместно с малой добавкой 0.15Zr не обеспечило значительного упрочнения по сравнению с более дешевым Mn [45]. Дисперсоиды размером больше критического обеспечивают упрочнение по механизму огибания и образования дислокационных петель (механизм Орована) [46], что дает значимый прирост предела текучести. Перерезаемые дислокациями частицы размером меньше критического обеспечивают более низкий вклад в прочностные характеристики [46]. Критический размер для дисперсоидов  $L1_2$ –

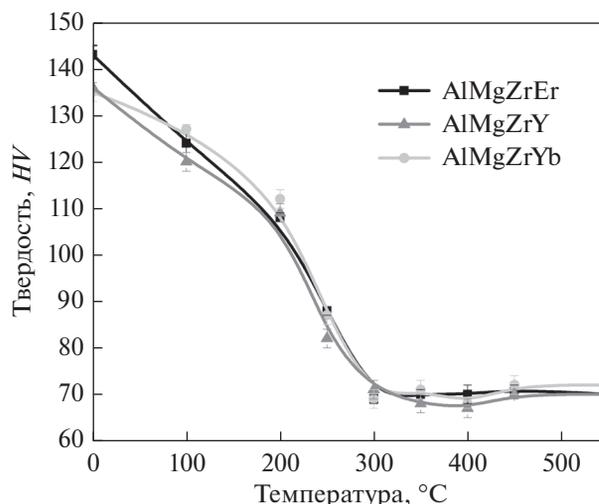


Рис. 4. Зависимость твердости (HV) от температуры отжига листов; время отжига 1 ч.

$Al_3Zr$  составляет 5.6 нм [46]. Вероятно, выделение частиц меньшего размера в исследуемых сплавах приводит к их перерезанию и слабому упрочнению, т.е. закономерно низкому приросту прочностных свойств.

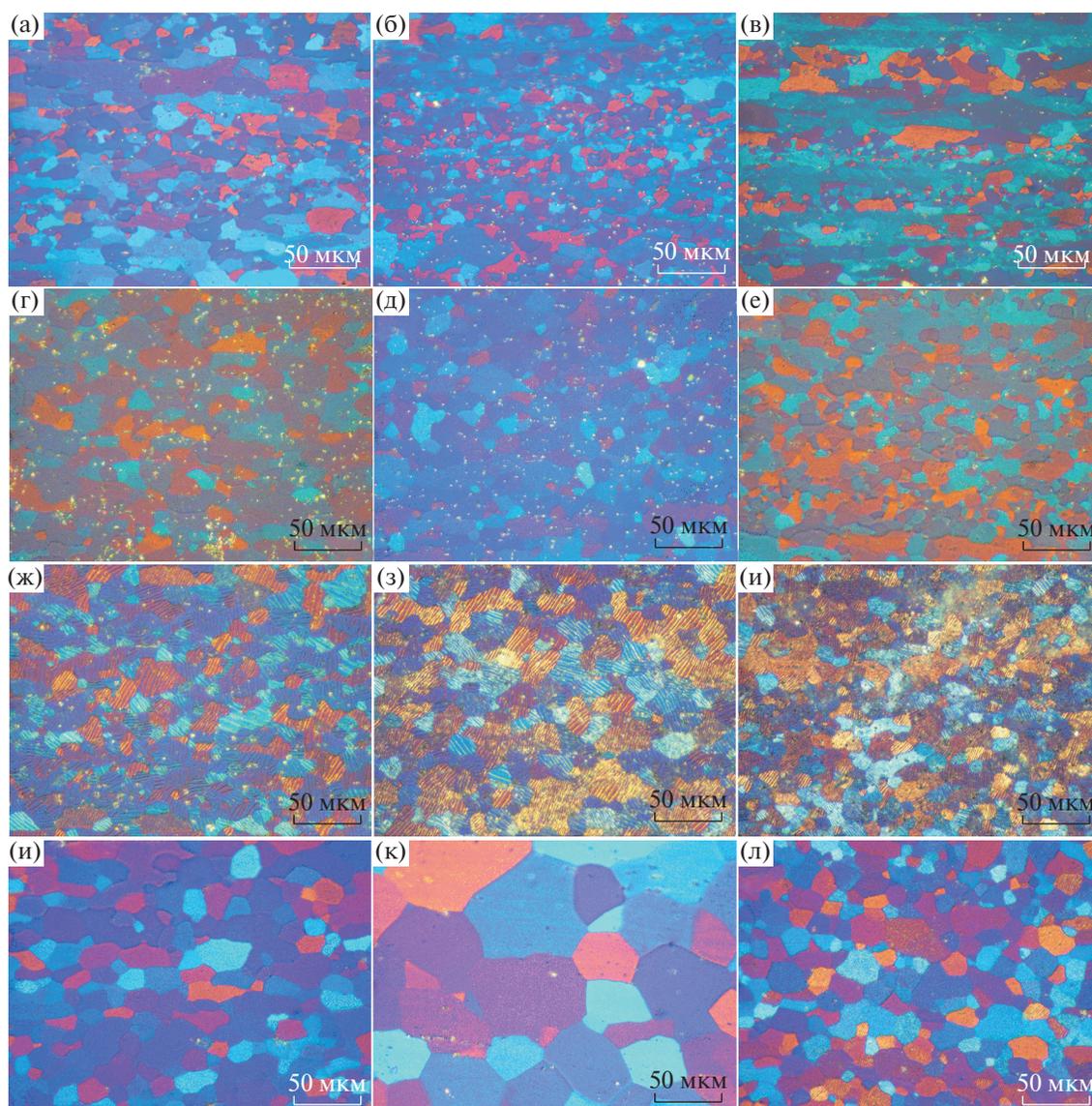
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование структуры и свойств сплавов Al–4.5Mg–0.15Zr, дополнительно легированных 0.17Er, 0.14Y или 0.18Yb (мас. %) в эквивалентном количестве (0.1 ат. %). Размер зерна в литом состоянии в сплаве с Er составляет около 100 мкм, в сплавах с Y и Yb – 250 и 350 мкм, соответственно, т.е. Er оказывает наиболее выраженный модифицирующий эффект.

Помимо алюминиевого твердого раствора в микроструктуре присутствуют нерастворимые при температурах гомогенизации интерметал-

Таблица 1. Результаты испытаний на одноосное растяжение

Состояние	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
	AlMgZrEr			AlMgZrY			AlMgZrYb		
Деф-е	$369 \pm 1$	$402 \pm 1$	$4.8 \pm 0.1$	$368 \pm 2$	$401 \pm 3$	$4.3 \pm 0.1$	$373 \pm 3$	$404 \pm 1$	$3.3 \pm 0.3$
100°C, 1 ч	$340 \pm 2$	$386 \pm 2$	$6.6 \pm 0.4$	$339 \pm 1$	$383 \pm 1$	$5.5 \pm 0.6$	$340 \pm 2$	$384 \pm 2$	$4.5 \pm 1.5$
200°C, 1 ч	$268 \pm 1$	$337 \pm 3$	$9.1 \pm 0.9$	$266 \pm 1$	$333 \pm 2$	$10.5 \pm 0.3$	$265 \pm 1$	$337 \pm 1$	$9.5 \pm 1.5$
250°C, 1 ч	$204 \pm 3$	$304 \pm 1$	$12.5 \pm 1.4$	$193 \pm 1$	$293 \pm 1$	$14.0 \pm 1.3$	$198 \pm 1$	$300 \pm 1$	$14.6 \pm 0.5$
300°C, 1 ч	$131 \pm 1$	$258 \pm 1$	$25.5 \pm 0.1$	$131 \pm 1$	$291 \pm 2$	$23 \pm 2$	$134 \pm 1$	$261 \pm 3$	$23 \pm 2$



**Рис. 5.** Зеренная структура листов сплавов AlMgZrEr (а, г, ж, к), AlMgZrY (б, д, з, л), AlMgZrYb (в, е, и, м) после отжига при (а–в) 250, (г–е) 350, (ж–и) 450 и (к–м) 550°C.

лидные включения, обогащенные Mg и Er, Y или Yb.

Отжиг слитков при температурах 300–400°C приводит распаду твердого раствора с формированием  $L1_2$ -выделений размером 3–5 нм и слабо сказывается на морфологии частиц кристаллизационного происхождения. Температура начала рекристаллизации холоднокатаных сплавов, соответствующая температуре половинного снижения твердости, близка к 300°C. При этой температуре структура полностью рекристаллизованная со средним размером зерна 11–13 мкм. В сплавах с Er и Yb стабильная зеренная структура сохранялась до подсолидусной температуры 550°C, а в сплаве с Y при данной температуре происходил рост зерен с увеличением среднего размера зерна до  $40 \pm 7$  мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-33-70170\19. Исследования структуры выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al–0.5 wt % Zr-alloy // *Acta Metall.* 1969. V. 17. P. 269–278.
2. Izumi O., Oelschlägel D. Structural investigation of precipitation in an aluminum alloy containing 1.1 weight percent zirconium // *Z. Met.* 1969. V. 60. P. 845–851.

3. Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al<sub>3</sub>Zr phase from an Al–Zr solid solution // *Acta Metall.* 1977. V. 25. P. 1039–1046.
4. Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting Aluminum Alloys. 2007. eBook ISBN 9780080453705.
5. Fuller C., Murray J., Seidman D. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part I – Chemical compositions of Al(ScZr) precipitates // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 5401–5413.
6. Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Y., Mufalo W., Portnoy V.K. Precipitation behavior of L12 Al<sub>3</sub>Zr phase in Al–Mg–Zr alloy // *Mater. Charact.* 2018. V. 139. P. 30–37.
7. Buranova Y., Kulitskiy V., Peterlechner M., Mogucheva A., Kaibyshev R., Divinski S.V., Wilde G. Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)-based precipitates in Al–Mg alloy: Effect of severe deformation // *Acta Mater.* 2017. V. 124. P. 210–224.
8. Sun Y., Luo Y., Pan Q., Liu B., Long L., Wang W., Ye J., Huang Z., Xiang S. Effect of Sc content on microstructure and properties of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy // *Mater. Today Com.* 2021. V. 26. P. 101899.
9. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A. V., Tabachkova N. Y., Portnoy V.K. The mechanism of L12 phase precipitation, microstructure and tensile properties of Al–Mg–Er–Zr alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 744. P. 195–205.
10. Novotny G.M., Ardell A.J. Precipitation of Al<sub>3</sub>Sc in binary Al–Sc alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. V. 318. P. 144–154.
11. Clouet E. Excess solvent in precipitates // *Nature Mater.* 2018. V. 17. P. 1060–1061.
12. Tolley A., Radmilovic V., Dahmen U. Segregation in Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) precipitates in Al–Sc–Zr alloys // *Scripta Mater.* 2005. V. 52. P. 621–625.
13. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review // *Zeitschrift für Metallkunde.* 2006. V. 97. P. 246–265.
14. Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 4803–4814.
15. Forbord B., Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Marthinsen K. Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys // *Scripta Mater.* 2004. V. 51. P. 333–337.
16. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskii V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc cast alloys // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 5890–5899.
17. Belov N.A., Alabin A.N. Promising aluminum alloys with zirconium and scandium additions // *Non-Ferrous Metals.* 2007. V. 2. P. 99.
18. Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–0.1Sc, Al–0.1Zr and Al–0.1Sc–0.1Zr (at %) alloys during isochronal aging // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 5184–5195.
19. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Leonova N.P. Study of decomposition of oversaturated solid solution in Al–Sc–Zr alloys at different ratio of scandium and zirconium // *Inorg. Mater.* 2011. V. 2. P. 517–520.
20. Deane K., Kampe S.L., Swenson D., Sanders P.G. Precipitate Evolution and Strengthening in Supersaturated Rapidly Solidified Al–Sc–Zr Alloys // *Metall. Mater. Trans. A.* 2017. V. 48. P. 2030–2039.
21. Amer S.M., Yu. Barkov R., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdniakov A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy // *Mater. Sci. Technol.* 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.
22. Li H., Gao Z., Yin H., Jiang H., Su X., Bin J. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum // *Scripta Mater.* 2013. V. 68. P. 59–62.
23. Pozdniakov A. V., Barkov R. Y., Prosviryakov A. S., Churyumov A. Y., Golovin I. S., Zolotarevskiy V. S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 765. P. 1–6.
24. Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergistic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy // *Scripta Mater.* 2011. V. 65. P. 592–595.
25. Zhang Y., Gu J., Tian Y., Gao H., Wang J., Sun B. Microstructural evolution and mechanical property of Al–Zr and Al–Zr–Y alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 616. P. 132–140.
26. Barkov R.Y., Pozdniakov A.V., Tkachuk E., Zolotarevskiy V.S. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn–Zr–Sc alloy with low Sc content // *Mater. Lett.* 2018. V. 217. P. 135–138.
27. Zhang Y., Gao H., Kuai Y., Han Y., Wang J., Sun B., Gu S., You W. Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al–Zr alloys // *Mater. Charact.* 2013. V. 86. P. 1–8.
28. Pozdniakov A.V., Barkov R.Y., Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 758. P. 28–35.
29. Pozdnyakov A. V., Osipenkova A.A., Popov D.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Effect of Low Additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the Structure and Hardness of Alloy Al – 0.2% Zr – 0.1% Sc // *Metal Science and Heat Treatment.* 2017. V. 58. P. 537–542.
30. Barkov R.Y., Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Effects of thermomechanical treatment on the microstructure, precipitation strengthening, internal friction, and thermal stability of Al–Er–Yb–Sc alloys with good electrical conductivity // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 855. P. 157367.
31. Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Мамзурина О.И., Логунова И.С., Медведева С.В., Просвиряков А.С., Михайловская А.В., Поздняков А.В. Влияние Yb на Структуру И Свойства Электропроводного Сплава Al–Y–Sc // *ФММ.* 2020. Т. 121. С. 604–609.
32. van Dalen M.E., Gyger T., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Yb and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of dilute Al–Sc alloys // *Acta Materialia.* 2011. V. 59. P. 7615–7626.
33. Vo N.Q., Bayansan D., Sanaty-Zadeh A., Ramos E.H., Dunand D.C. Effect of Yb microadditions on creep re-

- sistance of a dilute Al–Er–Sc–Zr alloy // *Materialia*. 2018. V. 4. P. 65–69.
34. Peng G., Chen K., Fang H., Chen S. A study of nanoscale Al<sub>3</sub>(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al–Zr–Yb alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 535. P. 311–315.
  35. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Role of Yb and Si on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al–Zr alloys // *J. Alloys and Compd.* 2014. V. 599. P. 65–70.
  36. Pozdniakov A.V., Yarasu V., Barkov R.Y., Yakovtseva O.A., Makhov S. V., Napalkov V.I. Microstructure and mechanical properties of novel Al–Mg–Mn–Zr–Sc–Er alloy // *Mater. Lett.* 2017. V. 202 P. 116–119.
  37. He L.Z., Li X.H., Liu X.T., Wang X.J., Zhang H.T., Cui J.Z. Effects of homogenization on microstructures and properties of a new type Al–Mg–Mn–Zr–Ti–Er alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7510–7518.
  38. Zhang X., Mei F., Zhang H., Wang S., Fang C., Hao H. Effects of Gd and Y additions on microstructure and properties of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 552. P. 230–235.
  39. Barkov R.Y., Pozdniakov A. V., Tkachuk E., Zolotarevskiy V.S. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn–Zr–Sc alloy with low Sc content // *Mater. Lett.* 2018. V. 217. P. 135–138.
  40. Knipling K. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600°C // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 1182–1195.
  41. Ashby M.F., Brown L.M. Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains // *Philos. Mag. A. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 1963. V. 8. № 91. P. 1083–1103.
  42. Golovin I.S., Mikhaylovskaya A.V., Sinning H.-R. Role of the  $\beta$ -phase in grain boundary and dislocation anelasticity in binary Al–Mg alloys // *J. Alloys and Compd.* 2013. V. 577. P. 622–632.
  43. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V. Comparison of precipitation kinetics and mechanical properties in Zr and Sc-bearing aluminum-based alloys // *Mater. Lett.* 2020. V. 275.
  44. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V., Zadorognyy M.Y., Golovin I.S. Effect of heat treatment on the grain size control, superplasticity, internal friction, and mechanical properties of zirconium-bearing aluminum-based alloy // *J. Alloys and Compd.* 2021. V. 856. P. 157455.
  45. Tanaka H., Nagai Y., Oguri Y., Yoshida H. Mechanical Properties of 5083 Aluminum Alloy Sheets Produced by Isothermal Rolling // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. P. 2008–2013.
  46. Lefebvre W., Masquelier N., Houard J., Patte R., Zapolsky H. Tracking the path of dislocations across ordered Al<sub>3</sub>Zr nano-precipitates in three dimensions // *Scripta Mater.* 2014. V. 70. P. 43–46.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.715:539.25

**ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ  
КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ I-ФАЗЫ НА ЗЕРЕННУЮ СТРУКТУРУ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Mn**

© 2022 г. А. В. Михайловская<sup>а</sup>, А. А. Кищик<sup>а</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>а</sup>,  
А. С. Просвиряков<sup>а</sup>, А. Г. Мочуговский<sup>а</sup>, \*

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

\*e-mail: mochugovskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2021 г.

После доработки 07.11.2021 г.

Принята к публикации 09.11.2021 г.

Изучены параметры дисперсоидов, выделяющихся в процессе низкотемпературного (при 360°C) и высокотемпературного (при 450°C) гомогенизационного отжига слитка сплава Al–4.9Mg–1.2Mn (типа Alnovi-U), и их влияние при последующей термомеханической обработке на параметры зеренной структуры и механические свойства при комнатной температуре. Низкотемпературный отжиг обеспечил формирование высокой плотности дисперсоидов I-фазы с квазикристаллической структурой и средним размером  $35 \pm 5$  нм, которые сохраняли размер и морфологию после термомеханической обработки. В процессе высокотемпературного отжига выделялись дисперсоиды пластинчатой формы фазы Al<sub>6</sub>Mn со средним продольным размером  $130 \pm 10$  нм. За счет дисперсионного и дислокационного механизмов упрочнения, обеспеченных дисперсоидами I-фазы, низкотемпературный отжиг слитка привел к росту предела текучести деформированного сплава на 40 МПа по сравнению с традиционным высокотемпературным отжигом.

*Ключевые слова:* алюминиевый сплав, зеренная структура, дисперсоиды, квазикристаллическая структура, прочность

**DOI:** 10.31857/S0015323022050072

## ВВЕДЕНИЕ

Легирование алюминиевых сплавов переходными и редкоземельными элементами, образующими наноразмерные частицы дисперсоидов, получило широкое распространение благодаря положительному влиянию дисперсоидов на механические свойства и термическую стабильность зеренной и дислокационной структуры [1–5]. Ввиду относительно низкой стоимости и повышенной неравновесной растворимости, марганец (Mn) является одним из наиболее перспективных дисперсоидобразующих элементов, повышающих температуру начала рекристаллизации и прочностные характеристики алюминиевых сплавов [6]. Mn способен образовывать пересыщенный твердый раствор на основе алюминия с содержанием до 4 мас. % в зависимости от скорости охлаждения при литье и состава сплава [1]. Высокая степень пересыщения твердого раствора относительно равновесных концентраций при температурах термической обработки обеспечивает значительный стимул распада пересыщенного твердого раствора и формирование дисперсных выделений

вторичных Mn-содержащих фаз. В системе Al–Mn равновесной является фаза Al<sub>6</sub>Mn с орторомбическим типом решетки [7, 8]. Однако при распаде пересыщенного твердого раствора ее образованию может предшествовать формирование метастабильных фаз, например, Al<sub>12</sub>Mn с ОЦК-решеткой [9]. При наличии примесей Si и Fe формируются более сложные соединения α-Al<sub>12</sub>Mn<sub>3</sub>Si или Al<sub>12</sub>(Mn,Fe)<sub>3</sub>Si с примитивным типом решетки [10–13]. Выделения α-фазы были обнаружены в алюминиевых сплавах разных серий: 3XXX [11, 12, 14–18], 5XXX [19] и 6XXX [20–22]. Помимо вышеперечисленных фаз, в сплавах с Mn обнаружены дисперсоиды метастабильных фаз с квазикристаллическим типом структуры [12, 13, 23, 24]. Ранние исследования сплавов системы Al–(1.1–1.8)Mn–(Fe)–(Si) выявили возможность выделения в процессе распада твердого раствора квазикристаллической фазы икосаэдрического типа (I-фазы) [12, 13, 23, 24]. При этом в данных сплавах наблюдали единичные выделения дисперсоидов I-фазы, преимущественно по границам зерен [12, 13]. Высокая плотность выделения дисперсо-

идов в теле зерен при содержании 1–2 мас. % Mn была обнаружена в сплавах с 2 мас. % Cu [25, 26] или 1.5–3 мас. % Mg [27–29], что свидетельствует о существенном влиянии Cu и Mg на кинетику распада пересыщенного твердого раствора и плотности выделений *I*-фазы. Роль дополнительного легирования в формировании *I*-фазы при распаде пересыщенного твердого раствора не установлена. При кристаллизации сплава системы Al–Mn–Mg обнаружена квазикристаллическая фаза  $Al_{18}Mg_3Mn_2$  икосаэдрического типа [30], что говорит о потенциальной возможности формирования многокомпонентных квазикристаллических фаз и при распаде пересыщенного твердого раствора. Однако повышенной концентрации Mg в дисперсоидах *I*-фазы не обнаружено, т.е. выделения Mg-содержащих дисперсоидов не подтверждено [27]. Благодаря высокой плотности распределения и размерам в несколько десятков нанометров дисперсоиды *I*-фазы в сплаве Al–3Mg–1Mn обеспечили повышение температуры начала рекристаллизации и прочностных характеристик [28], а в сплаве системы Al–Mg–Fe–Ce–Cr улучшение показателей сверхпластичности [31]. Необходимо отметить, что слитки промышленных алюминиевых сплавов, легированных марганцем, подвергают гомогенизации в интервале температур 450–500°C, тогда как дисперсоиды с квазикристаллической структурой выделяются при температурах ниже 400°C. Использование высокотемпературной гомогенизации позволяет ускорить процесс выравнивания состава, однако нивелирует потенциальный эффект от упрочнения за счет выделения метастабильных квазикристаллических фаз. Таким образом, использование низкотемпературной термообработки слитков может оказаться достаточно простым, но при этом перспективным способом упрочнения Mn-содержащих алюминиевых сплавов, что требует экспериментальной проверки для сплавов с разным содержанием легирующих элементов.

Данная работа посвящена исследованию влияния условий гомогенизационного отжига слитков на параметры формирующихся при распаде пересыщенного твердого раствора дисперсоидов Mn-содержащих фаз и их вклада в механические свойства и термическую стабильность структуры листов сплава Al–4.9Mg–1.2Mn.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав Al–4.9Mg–1.2Mn (мас. %) получали в лабораторных условиях при помощи электрической печи сопротивления Nabertherm S3 в графито-шамотном тигле. В качестве шихтовых материалов использовали Al марки A99, Mg марки Mg95 и лигатуру Al–10 мас. % Mn.

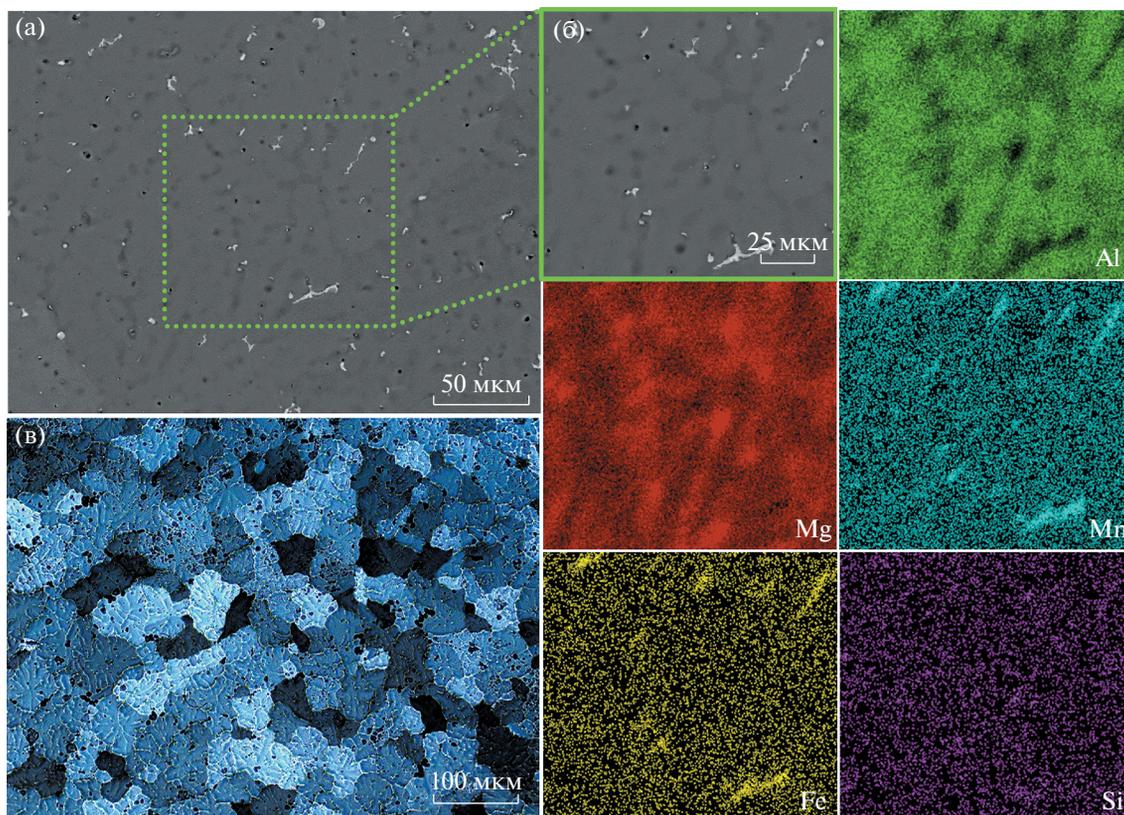
Литье проводили в медную водоохлаждаемую изложницу с внутренней полостью  $100 \times 40 \times 20$  мм<sup>3</sup>, обеспечивающую скорость охлаждения  $\approx 15$  К/с. Отжиг слитков осуществляли по двум режимам при температурах (1) 360 или (2) 450°C в течение 8 ч. Для горячей и последующей холодной деформации слитков использовали прокатный стан марки ДУО–250 с диаметром валков 230 мм. Температура горячей прокатки составляла  $360 \pm 10^\circ\text{C}$ , степень деформации 70%. Холодную прокатку проводили до толщины листа 1 мм при комнатной температуре с обжатием 80%. Листы, полученные с использованием низкотемпературного режима отжига слитка, обозначали P1, высокотемпературного – P2.

Микроструктуру анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan-VEGA3 LMN с приставкой для энерго-дисперсионного (ЭДС) анализа (X-MAX80, Oxford Instruments), а также светового микроскопа Carl Zeiss Axiovert 200M MAT. Состав сплава контролировали с помощью энергодисперсионного анализа в литом состоянии и после термической обработки. Отклонения от номинальной концентрации Mg не превышали 0.2 мас. %, остальных элементов менее 0.05 мас. %. Для анализа состава алюминиевого твердого раствора при температурах отжига в равновесных условиях использовали программный комплекс Thermo-Calc software AB, Version 5.0.4.75 (база данных TTL5 v5.1).

Подготовку микрошлифов для анализа осуществляли путем механического шлифования и полирования на установке Struers LaboPol с последующей электролитической полировкой в хлорно-спиртовом электролите (A2 производства Struers) при напряжении 18–20 В. Для выявления зеренной структуры образцов проводили анодное окисление в 10%-ном водном растворе фторбородородной кислоты в течение 20 с при напряжении 20 В. Анализ микроструктуры осуществляли в продольно-толщинном сечении листа. Средний размер зерен определяли методом случайных секущих, анализируя не менее 500 пересечений.

Параметры дисперсоидов определяли при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для ПЭМ готовили посредством механической шлифовки до толщины 0.25 мм, с последующим электролитическим утонением до появления отверстия в струе электролита состава 30% HNO<sub>3</sub> и 70% метилового спирта при напряжении 22 В и температуре минус 20°C на установке Struers TenuPol–5.

Механические свойства при комнатной температуре определяли на универсальной испытательной машине Zwick-Z250. Образцы с размером рабочей части  $14 \times 6 \times 1$  мм вырезали из листов толщиной 1 мм после холодной прокатки и



**Рис. 1.** Структура сплава Al–4.9Mg–1.2Mn в литом состоянии (а, в) и ЭДС карты распределения легирующих элементов (б); а, б – СЭМ, в – световой микроскоп.

последующего отжига при 270 или 400°C в течение 20 мин. Скорость деформирования составляла 4 мм/мин. Для определения статистических ошибок измерения размеров зерен, частиц и значений механических характеристик рассчитывали доверительные интервалы при доверительной вероятности 0.95.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Основной структурной составляющей сплава в литом состоянии являлись дендриты твердого раствора на основе алюминия (Al) (рис. 1а, 1б). Средний размер зерна составил  $245 \pm 30$  мкм (рис. 1в). По данным ЭДС анализа сплав содержал  $4.9 \pm 0.1\%$  Mg,  $1.3 \pm 0.1\%$  Mn, суммарное содержание примесей Fe и Si не превышало 0.02% (в мас. %).

На периферии дендритных ячеек присутствовали светлые частицы богатой Mn, Fe и Si фазы кристаллизационного происхождения (карты ЭДС на рис. 1б), а также темно-серые включения богатой Mg неравновесной фазы  $Al_3Mg_2$  ( $\beta$ -фаза) [32, 33]. Объемная доля Mn-содержащих частиц составила  $1.1 \pm 0.3\%$ , средний размер  $1.8 \pm 0.2$  мкм. По данным ЭДС анализа средняя концентрация Mn в твердом растворе составляла  $1.1 \pm 0.1$  мас. %.

Гомогенизационный отжиг литого сплава по обоим режимам привел к растворению избыточной  $\beta$ -фазы ( $Al_2Mg_3$ ) и выравниванию состава твердого раствора по Mg (непосредственно гомогенизации структуры сплава), и распаду пересыщенного твердого раствора с выделением Mn-содержащих дисперсоидов (гетерогенизация структуры) (рис. 2). При использовании низкотемпературной гомогенизации дисперсоиды имели компактную, близкую к равноосной форму и средний размер  $35 \pm 3$  нм с разбросом по размерам от 15 до 80 нм. Высокотемпературная гомогенизация привела к выделению вытянутых дисперсоидов типичной для равновесной фазы  $Al_6Mn$  пластинчатой формы со средним продольным размером  $130 \pm 10$  нм и разбросом по размерам от 30 до 800 нм (рис. 2б).

Электроннограммы, полученные от группы выделившихся при низкотемпературном отжиге дисперсоидов, демонстрируют характерную для оси симметрии пятого порядка дифракционную картину (рис. 3), типичную для квазикристаллической структуры I-фазы.

Дисперсоиды с аналогичной кристаллографической структурой и морфологией наблюдали ранее в сплаве Al–3Mg–1Mn при низкотемпературном отжиге [27, 29]. Таким образом, в близких

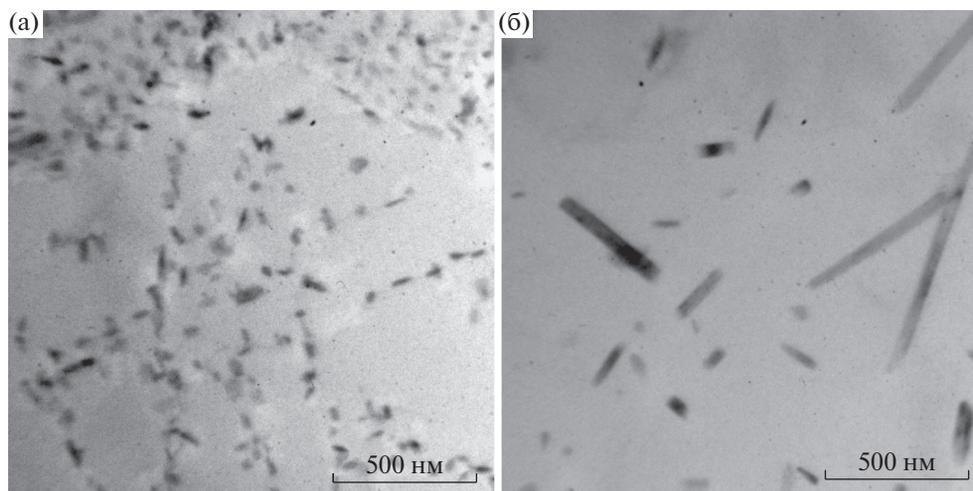


Рис. 2. Дисперсоиды в сплаве Al–Mg–Mn, выделившиеся после 8 ч отжига слитка при температуре 360 (а) и 450°C (б).

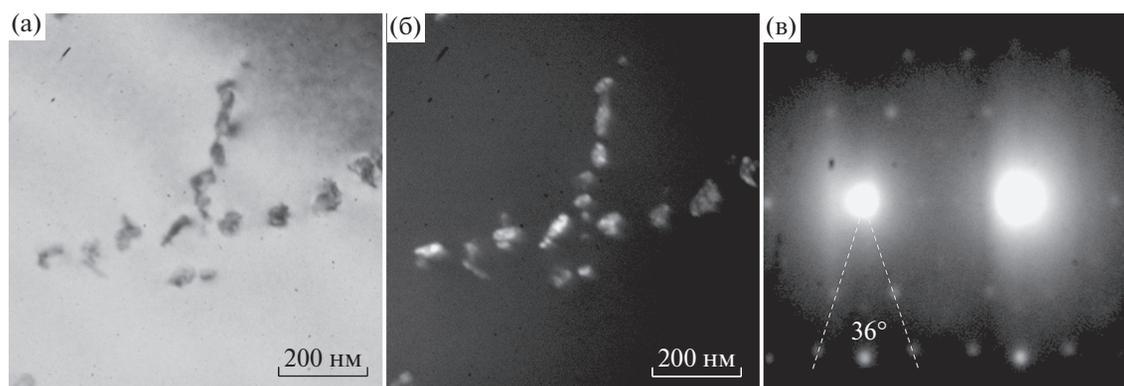


Рис. 3. Микроструктура сплава Al–Mg–Mn после отжига слитка при 360°C (а, б) и соответствующая электронограмма (в); б – темнопольное изображение в выделенном рефлексе *I*-фазы.

температурно-временных условиях наноразмерные дисперсоиды с квазикристаллическим типом структуры выделяются и при 4.9% Mg, т.е. концентрации Mg, соответствующей наиболее распространенному промышленному сплаву AA5083 и сплаву-аналогу Alnovi-U с повышенным содержанием марганца [34].

После деформационной обработки образцов, подвергнутых низкотемпературной гомогенизации, дисперсоиды не меняли морфологию и средний размер, и преимущественно сохраняли структуру *I*-фазы, о чем можно судить по ПЭМ-изображению при высоком разрешении. Фурье-образ полученного изображения демонстрирует типичную для *I*-фазы картину [35] (рис. 4в). Средний размер дисперсоидов не изменился и составил  $35 \pm 5$  нм (рис. 4б). Выделившиеся при высокотемпературной гомогенизации вытянутые частицы дисперсоидов фрагментировались при прокатке,

и их средний размер уменьшился до  $85 \pm 5$  нм (рис. 4г).

После 30 мин отжига холоднокатанных листов при температуре 400°C зеренная структура образца с дисперсной *I*-фазой, гомогенизированного при 360°C, осталась нерекристаллизованной (рис. 5а), тогда как в листах, подвергнутых высокотемпературному гомогенизационному отжигу, формировалась полностью рекристаллизованная структура со средним размером зерна  $17 \pm 2$  мкм в продольном и  $7 \pm 1$  мкм в поперечном направлениях. Таким образом, благодаря малому размеру и высокой плотности распределения, дисперсоиды *I*-фазы обеспечили повышение температуры начала рекристаллизации сплава.

Параметры дисперсоидов и зеренной структуры сплава оказали существенное влияние на механические свойства листов при комнатной температуре (табл. 1).

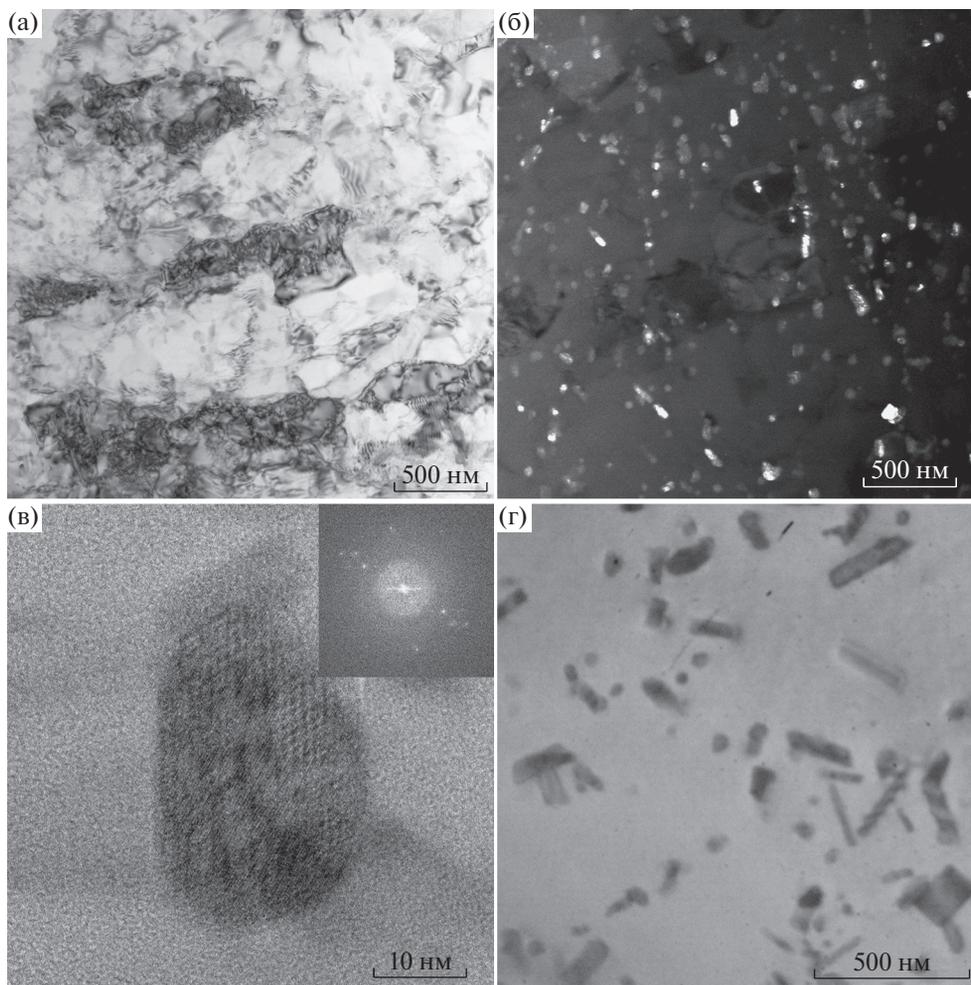


Рис. 4. Дисперсоиды после термомеханической обработки образцов, предварительно подвергнутых гомогенизационному отжигу при 360 (а–в) и 450°С (г).

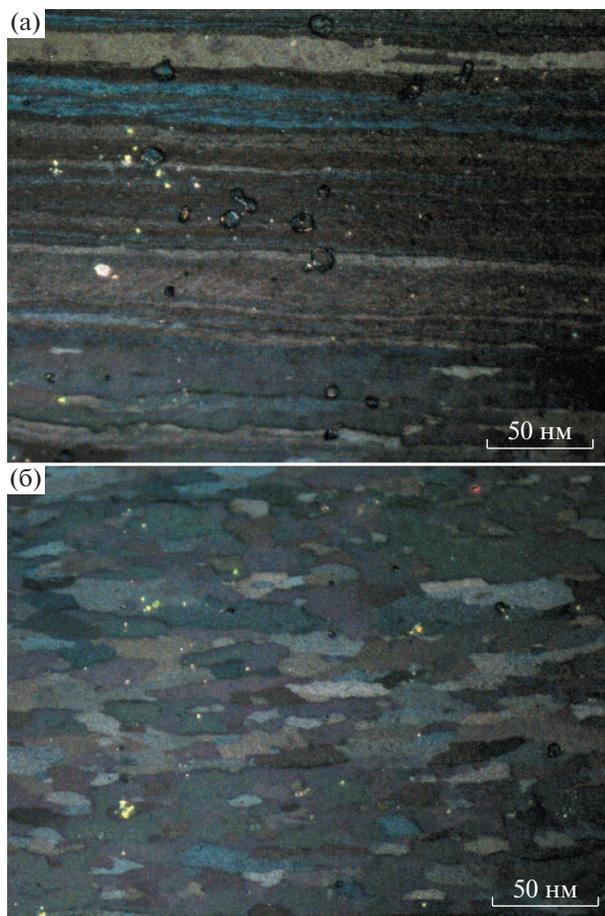
Низкотемпературный отжиг слитка обеспечил более высокие значения предела текучести и предела прочности в листах по сравнению с высокотемпературным режимом гомогенизационного отжига, традиционно используемом для магналиев.

После постдеформационного смягчающего отжига при 270°С (выше температуры сольвуса фазы  $Al_3Mg_2$  сплава  $\approx 260^\circ C$  [36–38]) листы, полученные с использованием низкотемпературного режима гомогенизации, имеют предел текучести и предел прочности выше на 37 и 14 МПа соответственно,

чем листы, полученные с использованием высокотемпературного режима гомогенизации. Более высокие прочностные свойства в листах, полученных по низкотемпературному режиму гомогенизации, наблюдали и после отжига холоднокатанных листов при 400°С. Предел текучести на 39 МПа выше, а предел прочности на 30 МПа выше при гомогенизации по низкотемпературному режиму. Объяснить рост прочностных характеристик можно совокупным влиянием дисперсных частиц на способность сдерживать процессы рекристаллизации и тормозить движение дислока-

Таблица 1. Механические свойства исследуемого сплава  $Al-4.9Mg-1.2Mn$  и сплава сравнения  $Al-4.9Mg$  (мас. %)

Сплав	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
	Отжиг 270°С, 30 мин			Отжиг 400°С, 30 мин		
$Al-4.9Mg-1.2Mn$ (P1)	$360 \pm 2$	$442 \pm 2$	$9 \pm 1$	$212 \pm 7$	$375 \pm 8$	$22 \pm 2$
$Al-4.9Mg-1.2Mn$ (P2)	$323 \pm 6$	$428 \pm 5$	$11 \pm 1$	$173 \pm 8$	$355 \pm 10$	$25 \pm 3$
$Al-4.9Mg$	$252 \pm 3$	$338 \pm 4$	$13 \pm 1$	$123 \pm 4$	$273 \pm 2$	$30 \pm 3$



**Рис. 5.** Зеренная структура в листах сплава Al–Mg–Mn после отжига в течение 20 мин при 400°C; предварительный гомогенизационный отжиг при 360 (а), 450°C (б).

ций при деформации. Частицы избыточных фаз могут обеспечивать вклад в упрочнение по механизму перерезания частиц дислокациями и механизму огибания частиц дислокациями с последующим формированием дислокационных петель (механизм Орована) [39]. Возможность перерезания дислокациями существует для когерентных матрице частиц при величине их радиуса менее критического значения, составляющего 3–5 нм [40]. Частицы с закритическим радиусом обеспечивают вклад в упрочнение в соответствии с механизмом Орована [39, 40]. После деформационной обработки слитков дисперсоиды *I*-фазы имели размер в десятки нанометров и преимущественно сохраняли близкую к сферической форму, ввиду чего их вклад в предел текучести сплава можно теоретически оценить посредством уравнения Орована (1) [40, 41]:

$$\Delta\sigma_{\text{ор}} = \frac{M \times 0.4Gb}{\pi\sqrt{(1-\nu)}} \frac{\ln\left(\frac{2\bar{R}}{r_0}\right)}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $\nu = 0.345$  – коэффициент Пуассона,  $M \sim 3.0$  – фактор Тейлора,  $G = 26$  ГПа – модуль сдвига,  $b = 0.286$  нм – вектор Бюргера,  $\bar{R} = \pi D_s/8$  и  $D_s$  – средний радиус и диаметр дисперсоидов соответственно,  $r_0 = 1.5b$  [42],  $\lambda$  – межчастичное расстояние.

Межчастичное расстояние было рассчитано в соответствии с формулой:

$$\lambda = 0.5D_s \left( \sqrt{\frac{2\pi}{3\phi}} - \frac{\pi}{4} \right), \quad (2)$$

где  $\phi$  – суммарная объемная доля частиц в сплаве.

Согласно работе [23] стехиометрическая формула квазикристаллической *I*-фазы близка к  $\text{Al}_{12}\text{Mn}$ . Таким образом, для приблизительного расчета объемной доли *I*-фазы можно использовать плотность фазы  $\text{Al}_{12}\text{Mn}$ , равную 3.02 кг/м<sup>3</sup> [43]. По данным ThermoCalc в исследуемом сплаве равновесная растворимость Mn в твердом (Al) при температуре 360°C составляет 0.02 мас. %, что согласуется с [44]. При этом за 8 ч отжига распад пересыщенного твердого раствора пройти полностью не успевает. В близких температурно-временных условиях в сплаве Al–3Mg–1.2Mn [5] концентрация Mn в твердом растворе составляла 0.9 мас. % после низкотемпературного отжига и 0.3 мас. % после высокотемпературного отжига слитка. Принимая во внимание данные значения, расчетная величина объемной доли Mn-содержащей фазы после низкотемпературного отжига должна составить 0.02. В таком случае, в соответствии с формулами (1) и (2), вклад в предел текучести дисперсоидов *I*-фазы среднего диаметра  $35 \pm 5$  нм составляет  $89 \pm 10$  МПа. Листы двойного сплава Al–5% Mg, в зависимости от температуры постдеформационного отжига, демонстрировали на 90–110 МПа меньшие значения предела текучести по сравнению с листами сплава Al–4.9 Mg–1.2 Mn, подвергнутого низкотемпературной гомогенизации. Таким образом, разница величин предела текучести для двойного и Mn-содержащего сплава обусловлена, главным образом, вкладом наноразмерных дисперсоидов. Оставшиеся 10–30 МПа можно связать с эффектом субструктурного (дислокационного) упрочнения из-за сдерживания процессов возврата и рекристаллизации в присутствии дисперсных частиц *I*-фазы.

## ВЫВОДЫ

Проанализировано влияние гомогенизационного отжига при температуре 360 или 450°C в течение 8 ч на параметры частиц дисперсоидов, образующихся в результате распада пересыщенного марганцем твердого раствора на основе алюминия, зеренную структуру и механические свойства при комнатной температуре листов сплава

Al–4.9Mg–1.2Mn (мас. %). По работе сделаны следующие выводы:

1. Низкотемпературный гомогенизационный отжиг обеспечил распад пересыщенного твердого раствора с формированием равноосных дисперсоидов I-фазы с квазикристаллическим икосаэдрическим типом структуры и средним размером  $35 \pm 5$  нм, которые практически не меняли морфологию и размер в процессе термомеханической обработки. Высокотемпературный гомогенизационный отжиг сплава привел к образованию частиц фазы типа  $Al_6Mn$  пластинчатой формы, имеющих средний продольный размер  $130 \pm 10$  нм, которые фрагментировались при термомеханической обработке, включающей горячую и холодную прокатку, и принимали средний размер  $85 \pm 10$  нм.

2. Листы сплава, полученные с использованием низкотемпературной гомогенизации и содержащие в структуре дисперсоиды I-фазы, демонстрировали более высокую температуру начала рекристаллизации и на  $\approx 40$  МПа большие значения предела текучести после отжига холоднокатаных листов, чем листы, полученные с использованием высокотемпературного отжига слитка, при сохранении относительного удлинения на одном уровне. Теоретический вклад дисперсоидов I-фазы в предел текучести сплава в соответствии с механизмом Орована составил  $89 \pm 10$  МПа.

3. Сплав после низкотемпературного гомогенизационного отжига, термомеханической обработки и постдеформационного смягчающего отжига при  $270^\circ\text{C}$  имел предел текучести  $360 \pm 2$  МПа, предел прочности  $442 \pm 2$  МПа при относительном удлинении  $9 \pm 1\%$ . Предел текучести исследуемого сплава с наноразмерными дисперсоидами на  $90\text{--}110$  МПа выше, чем двойного сплава Al–4.9 Mg, что обусловлено в основном упрочнением за счет механизма Орована и субструктурным упрочнением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00778.

Исследование ПЭМ структуры выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” финансируемом Минобрнауки РФ, соглашение № 075-15-2021-696.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСИС, 2005. 374 с.
2. Pozdniakov A.V., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Y., Golovin I.S., Zolotarevskiy V.S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 765. P. 1–6.
3. Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // *Acta Mater.* 2003. V. 51. № 16. P. 4803–4814.
4. van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nanoscale precipitation and mechanical properties of Al–0.06 at % Sc alloys microalloyed with Yb or Gd // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 23. P. 7814–7823.
5. Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K., Mochugovskiy A.G., Zadorozhnyy M.Y., Tabachkova N.Y., Golovin I.S. Effect of homogenisation treatment on precipitation, recrystallisation and properties of Al–3% Mg–TM alloys (TM = Mn, Cr, Zr) // *Mater. Des.* 2016. V. 109. P. 197–208.
6. Tsvoulas D., Prangnell P.B., Sigli C., Bès B. Effects of Combined Zr and Mn Additions on Dispersoid Formation and Recrystallisation Behaviour of AA2198 Sheet // *Adv. Mater. Res.* 2010. V. 89–91. P. 568–573.
7. Yang P., Engler O., Klaar H.-J. Orientation relationship between  $Al_6Mn$  precipitates and the Al matrix during continuous recrystallization in Al–1.3% Mn // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32. № 6. P. 1105–1118.
8. Li Y.J., Zhang W.Z., Marthinsen K. Precipitation crystallography of plate-shaped  $Al_6(Mn,Fe)$  dispersoids in AA5182 alloy // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 17. P. 5963–5974.
9. Goel D.B., Roorkee U.P., Furrer P., Warlimont H. Precipitation in Aluminum Manganese (Iron, Copper) Alloys // *Aluminium.* 1974. V. 50. № 8. P. 511–516.
10. Li Z., Zhang Z., Chen X.-G. Microstructure, elevated-temperature mechanical properties and creep resistance of dispersoid-strengthened Al–Mn–Mg 3xxx alloys with varying Mg and Si contents // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 708. P. 383–394.
11. Muggerud A.M.F., Mørtzell E.A., Li Y., Holmestad R. Dispersoid strengthening in AA3xxx alloys with varying Mn and Si content during annealing at low temperatures // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 567. P. 21–28.
12. Li Y.J., Arnberg L. Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization // *Acta Mater.* 2003. V. 51. № 12. P. 3415–3428.
13. Li Y.J., Muggerud A.M.F., Olsen A., Furu T. Precipitation of partially coherent  $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$  dispersoids and their strengthening effect in AA 3003 alloy // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 3. P. 1004–1014.
14. Poková M., Cieslar M., Lacaze J. TEM Investigation of Precipitation in Al–Mn Alloys with Addition of Zr // *Manuf. Technol.* 2012. V. 12. № 2. P. 212–217.
15. Li Y.J., Arnberg L. Precipitation of Dispersoids in DC-Cast 3003 Alloy // *Mater. Sci. Forum.* 2002. V. 396–402. P. 875–880.
16. Li Y., Arnberg L. Precipitation of Dispersoids in DC-Cast AA3103 Alloy during Heat Treatment / In: *Essential Readings in Light Metals.* Springer International Publishing. 2016. P. 1021–1027.
17. Hutchinson W.B., Oscarsson A., Karlsson Å. Control of microstructure and earing behaviour in aluminium alloy AA 3004 hot bands // *Mater. Sci. Technol.* 1989. V. 5. № 11. P. 1118–1127.
18. Huang H.-W., Ou B.-L. Evolution of precipitation during different homogenization treatments in a 3003

- aluminum alloy // *Mater. Des.* 2009. V. 30. № 7. P. 2685–2692.
19. Yi G., Sun B., Poplawsky J.D., Zhu Y., Free M.L. Investigation of pre-existing particles in Al 5083 alloys // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 740. P. 461–469.
  20. Donnadieu P., Lapasset G., Sanders T.H. Manganese-induced ordering in the  $\alpha$ -(Al–Mn–Fe–Si) approximant phase // *Philos. Mag. Lett.* 1994. V. 70. № 5. P. 319–326.
  21. Lodgaard L., Ryum N. Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al–Mg–Si alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. V. 283. № 1–2. P. 144–152.
  22. Rakhmonov J., Liu K., Rometsch P., Parson N., Chen X.-G. Effects of Al(MnFe)Si dispersoids with different sizes and number densities on microstructure and ambient/elevated-temperature mechanical properties of extruded Al–Mg–Si AA6082 alloys with varying Mn content // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 861. P. 157937.
  23. Hansen V., Gjønnnes J., Andersson B. Quasicrystals as part of the precipitation sequence in an industrially cast aluminium alloy // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8. № 7. P. 823–826.
  24. Hansen V., Gjønnnes J. Quasicrystals in an aluminium alloy matrix and the transformation to  $\alpha$ -AlMnSi via intermediate stage // *Philos. Mag. A.* 1996. V. 73. № 4. P. 1147–1158.
  25. Zupanič F., Wang D., Gspan C., Bončina T. Precipitates in a quasicrystal-strengthened Al–Mn–Be–Cu alloy // *Mater. Charact.* 2015. V. 106. P. 93–99.
  26. Bončina T., Albu M., Zupanič F. Ageing of Al–Mn–Cu–Be Alloys for Stimulating Precipitation of Icosahedral Quasicrystals // *Metals (Basel)*. 2020. V. 10. № 7. P. 937.
  27. Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Y., Mikhaylovskaya A.V. Nanodispersoids of the quasicrystalline I-phase in Mn- and Mg-bearing aluminum-based alloys // *Mater. Lett.* 2021. V. 284. P. 128945.
  28. Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Y., Ghayoumabadi M.E., Cheverikin V.V., Mikhaylovskaya A.V. Joint effect of quasicrystalline icosahedral and  $L1_2$ -structured phases precipitation on the grain structure and mechanical properties of aluminum-based alloys // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 87. P. 196–206.
  29. Mochugovskiy A., Tabachkova N., Mikhaylovskaya A. Annealing induced precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystals in aluminum based alloy // *Mater. Lett.* 2019. V. 247. P. 200–203.
  30. Chuvil'deev V.N., Shadrina I.S., Nokhrin A.V., Kopylov V.I., Bobrov A.A., Gryaznov M. Yu., Shotin S.V., Tabachkova N.Yu., Chegurov M.K., Melekhin N.V. An investigation of thermal stability of structure and mechanical properties of Al–0.5Mg–Sc ultrafine-grained aluminum alloys // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 831. P. 154805.
  31. Mikhaylovskaya A.V., Kishchik A.A., Kotov A.D., Rofman O.V., Tabachkova N.Y. Precipitation behavior and high strain rate superplasticity in a novel fine-grained aluminum based alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 760. P. 37–46.
  32. Кищик А.А., Михайловская А.В., Левченко В.С., Портной В.К. Формирование микроструктуры и сверхпластичность магналиевую // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 1. С. 101–108.
  33. Mondolfo L.F. *Aluminum Alloys*. Elsevier, 1976. 982 p.
  34. Kudo T., Goto A., Saito K. High Strain Rate Blow Formability of Newly Developed Al–Mg–High–Mn Alloy // *Mater. Sci. Forum.* 2012. V. 735. P. 271–277.
  35. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. № 20. P. 1951–1953.
  36. Головин И.С., Михайловская А.В., Рязанцева М.А., Гептин А.Ю., Солонин А.Н. Исследование рекристаллизации в сплаве Al–0.3 Mg методом внутреннего трения // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 6. С. 656–667.
  37. Головин И.С., Бычков А.С., Михайловская А.В., Дობаткин С.В. Вклад фазовых и структурных превращений в многокомпонентных Al–Mg сплавах в линейные и нелинейные механизмы неупругости. // *ФММ.* 2014. Т. 115. № 2. С. 204–214.
  38. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V., Zadorognyy M.Y., Golovin I.S. Effect of heat treatment on the grain size control, superplasticity, internal friction, and mechanical properties of zirconium-bearing aluminum-based alloy // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 856. P. 157455.
  39. Gladman T. Precipitation hardening in metals // *Mater. Sci. Technol.* 1999. V. 15. № 1. P. 30–36.
  40. Lefebvre W., Masquelier N., Houard J., Patte R., Zapolsky H. Tracking the path of dislocations across ordered Al<sub>3</sub>Zr nano-precipitates in three dimensions // *Scr. Mater.* 2014. V. 70. P. 43–46.
  41. Zhu A.W., Starke E.A. Strengthening effect of unsharable particles of finite size: a computer experimental study // *Acta Mater.* 1999. V. 47. № 11. P. 3263–3269.
  42. Hood G.M., Schultz R.J. The diffusion of manganese in aluminium // *Philos. Mag. A. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 1971. V. 23. № 186. P. 1479–1489.
  43. Barlock J.G., Mondolfo L.F. Structure of some aluminium–iron–magnesium–manganese–silicon alloys // *Z. Met.* 1975. V. 66. P. 605–611.
  44. Shukla A., Pelton A.D. Thermodynamic Assessment of the Al–Mn and Mg–Al–Mn Systems // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2009. V. 30. № 1. P. 28–39.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.295'269:536.424.1

**КАЛОРИМЕТРИЯ И ОСОБЕННОСТИ  
ОБРАТНОГО  $\omega \rightarrow \alpha$ -ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В ПСЕВДОМОНОКРИСТАЛЛАХ Zr и Ti**© 2022 г. Л. Ю. Егорова<sup>а, \*</sup>, Ю. В. Хлебникова<sup>а</sup>, В. П. Пилюгин<sup>а</sup>, Н. Н. Реснина<sup>б</sup><sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 09.07.2021 г.

После доработки 26.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

С использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии, микротвердости проведены исследования обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -фазового перехода в титане и цирконии, продеформированных в камере Бриджмена при близких условиях нагружения, с целью получения дополнительных сведений о степени стабильности исследуемых металлов. Было установлено, что, несмотря на качественное сходство протекания процессов тепловыделения в исследуемых металлах, регистрируемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии, обратное фазовое превращение в титане, в отличие от циркония, реализуется при более низких температурах и в более узком температурном интервале во всём диапазоне величин предварительной деформации. Выявлено, что такие характеристики как температура начала обратного фазового превращения и величина выделившейся тепловой энергии стабилизируются при достижении определенной истинной деформации ( $e \approx 9$ ), когда в обоих металлах формируется смешанная нано- субмикроструктурная структура, при которой наибольший энергетический вклад в систему вносят деформационные дефекты и протяженные межфазные границы.

*Ключевые слова:* интенсивная пластическая деформация, фазовое превращение, метастабильная  $\omega$ -фаза, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0015323022050023

**ВВЕДЕНИЕ**

В современном мире интенсивные воздействия на материал с целью получения высоких эксплуатационных свойств приобретают все большее распространение. В связи с этим возникают новые проблемы – не приведет ли такое воздействие к появлению в материале структурных особенностей или метастабильных фаз, которые окажут негативное влияние на физико-механические свойства. Наиболее интересными в этом плане являются такие материалы, в структуре которых в результате интенсивных воздействий образуются устойчивые метастабильные фазы. К ним относятся, например, переходные металлы IV группы, в частности, титан и цирконий, широко применяемые в авиационной и атомной энергетике. В чистых металлах при сдвиговых деформациях под давлением, а в легированных при воздействии только давления свыше 2 ГПа, образуется хрупкая, метастабильная  $\omega$ -фаза, имеющая гексагональную ре-

шетку с соотношением параметров  $c/a \approx 0.61$ , которая сохраняется при комнатной температуре после снятия нагрузки [1, 2]. Известно, что при облучении быстрыми тяжелыми ионами в титане и цирконии (в цирконии в меньшей степени, вследствие большего атомного веса) образуются дефекты, связанные с возникновением метастабильной  $\omega$ -фазы [3]. Недавние исследования авторов [4] показали повышение стабильности барической  $\omega$ -фазы, образовавшейся при испытании монокристаллического циркония в камере Бриджмена при температуре 70°C.

Исследованиям  $\omega$ -фазы в  $\alpha$ -ГПУ-металлах посвящено немало экспериментальных и теоретических работ [5–13], в ряде которых предложен механизм обратного  $\omega \rightarrow \alpha$  превращения. Но в литературе недостаточно сведений о характере перехода  $\omega$ -фазы, полученной путем интенсивной пластической деформации под давлением (ИПД), в  $\alpha$ -фазу. И практически отсутствует, за ис-

ключением теоретических работ [12, 13], сравнительный анализ термодинамических характеристик обратного фазового  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения в титане и цирконии, испытанных в наковальнях Бриджмена. Результаты работ, полученных разными авторами, не всегда согласуются между собой, к тому же подавляющее число исследований выполнено на поликристаллических образцах. В настоящей работе исследование проведено на псевдомонотекстурных образцах титана и циркония, что позволяет исключить из рассмотрения влияние исходных границ зерен на картину эволюции структуры металла в ходе деформации. К тому же псевдомонотекстурное состояние, характеризующееся формированием  $\alpha$ -пакетной структуры, сказывается на кристаллографии прямого  $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения, как было показано в [14].

Целью настоящей работы было получение дополнительных сведений об особенностях и кинетике обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -фазового перехода в псевдомонотекстурных родственных металлах: титана и циркония, с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Псевдомонотекстуры титана и циркония были выращены методом бестигельной электронно-лучевой зонной плавки из заготовок горячекованных прутков иодидных титана и циркония чистотой 99.9%. Псевдомонотекстуры представляли собой цилиндрические слитки длиной около 120 мм, диаметром 13 мм. С одной стороны, в процессе зонного переплава происходит очистка металла от примесей и оттеснение их к концу прутка, который затем удаляется. С другой стороны, поверхностные слои металла активно насыщаются водородом, и в периферийной зоне стержнеобразного кристалла образуются гидриды. Поэтому все образцы вырезали из центральной зоны кристалла.

Пластическую деформацию дисковых образцов диаметром  $d = 5$  мм и толщиной  $h_0 = 0.3$  мм осуществляли в твердосплавных (ВК-6, HRC = 92) наковальнях Бриджмена при комнатной температуре и давлении 8 ГПа с угловой скоростью кручения  $\omega = 0.3$  об./мин. Использованы углы поворота наковален:  $\varphi = 0^\circ, 5^\circ, 15^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 360^\circ$  и  $1080^\circ$ .

Истинную деформацию ( $e$ ) рассчитывали на середине радиуса образцов по формуле [15]:

$$e = e_{oc} + e_{cd} = \ln(h_0/h_{r_i}) + \frac{2}{\sqrt{3}} \ln(1 + (\varphi r/h_{r_i})^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $e_{oc}$  — деформация осадки,  $e_{cd}$  — деформация сдвига,  $\varphi$  — угол поворота наковальни,  $h_0, h_{r_i}$  — толщина образца до и после деформирования на расстоянии  $r_i$  от центра образца или оси вращения

наковальни. Измерения микротвердости проводили на середине радиуса образца на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке 0.98 Н. Фазовый состав псевдомонотекстурных после ИПД исследовали методом рентгеновской дифрактометрии, используя аппарат ДРОН-3М в излучении  $Cu-K_\alpha$  с автоматической регистрацией данных. Структурное состояние изучали электронно-микроскопически на просвет тонких фольг в микроскопе JEM-200CX. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) регистрировали изменения теплового потока при нагреве исследуемых образцов. В камере калориметра METTLER TOLEDO 822e со скоростью  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $20$  до  $550^\circ\text{C}$  нагревали образцы массой  $20\text{--}40$  мг. При первом нагревании на калориметрических кривых регистрировали пики выделения тепла. Температуры начала ( $T_n$ ) и конца ( $T_k$ ) обратного превращения определяли методом касательных, а величину выделившейся энергии — как величину площади под калориметрическим пиком. После первого нагрева образцы охлаждали до комнатной температуры и проводили повторный нагрев в том же диапазоне температур для того, чтобы убедиться, что процесс выделения тепла был необратимым и полным, погрешность измерений не превышала 2.5%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После деформации осадкой на дифрактограммах циркония регистрируются пики  $(11\bar{2}0)$  и  $(20\bar{2}1)$   $\omega$ -фазы, находящиеся в интервале углов  $2\Theta$ , где нет перекрытия пиков от  $\alpha$  и  $\omega$ -фаз (рис. 1а). В титане после осадки наблюдается меньшее количество  $\omega$ -фазы, чем в цирконии. При снятии нагрузки она претерпела обратное превращение в  $\alpha$ -фазу, поэтому на дифрактограмме, снятой с образца после осадки, не регистрируются пики  $\omega$ -фазы.

При съемке дифрактограмм с образцов титана после осадки с поворотом на  $5$  град. обнаружено появление уширенных пиков, соответствующих линиям  $(11\bar{2}1)$ ,  $(20\bar{2}1)$  и  $(0002)$   $\omega$ -фазы (рис. 1б). Рентгеновские данные указывают на тот факт, что  $\omega$ -фаза в цирконии обладает более высокой устойчивостью и при снятии нагрузки в большем количестве сохраняется в образце. Возможно, что некоторое количество  $\omega$ -фазы в образце титана после осадки под давлением 8 ГПа присутствует, но его недостаточно для получения отличных от уровня фона пиков на дифрактограмме (в случае, меньшего 3–5 мас. %).

В результате проведенных исследований образцов титана и циркония, подвергнутых ИПД в камере Бриджмена при близких условиях нагружения, были получены кривые ДСК (рис. 2). Отметим, что при построении графиков кривые

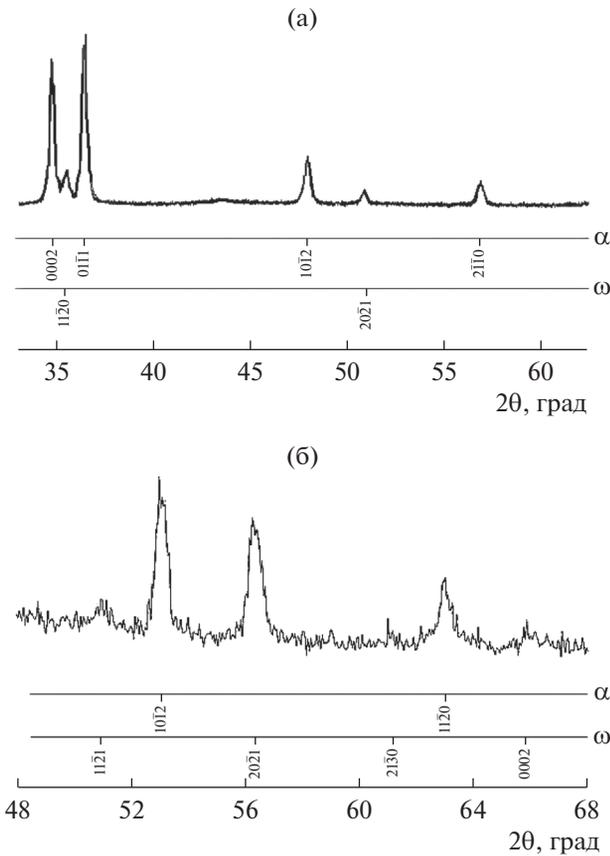


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм псевдомонокристаллического циркония после осадки (а) и титана после осадки с поворотом на 5 град (б).

ДСК обозначены значениями угла поворота наковальни Бриджмена в градусах, а не значениями истинной деформации. Для исследования тепловых эффектов методом ДСК был выбран интервал температур от 20 до 350°C, в котором, по литературным данным [16–18], при нагреве возможно обратное  $\omega \rightarrow \alpha$ -фазовое превращение в титане и цирконии, деформированных сдвигом под давлением.

На кривых первого цикла нагрева наблюдаются в основном экзотермические пики, но для образцов после небольшой деформации – от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = 45$  град, видны дополнительные эндотермические пики (на рис. 2а, 2б указаны стрелками). Затем, при увеличении деформации (от  $\varphi = 180$  до  $\varphi = 1080$  град), приводящей к образованию фрагментированной дефектной структуры, этот эффект нивелируется.

Несмотря на близкие физико-химические характеристики, титан и цирконий при переходе к равновесному состоянию в процессе нагрева в калориметре показывают разную фазовую устойчивость. На рис. 3 можно видеть, что температурный интервал ( $\Delta T = T_k - T_n$ ) обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения в титане существенно уже, чем в цирко-

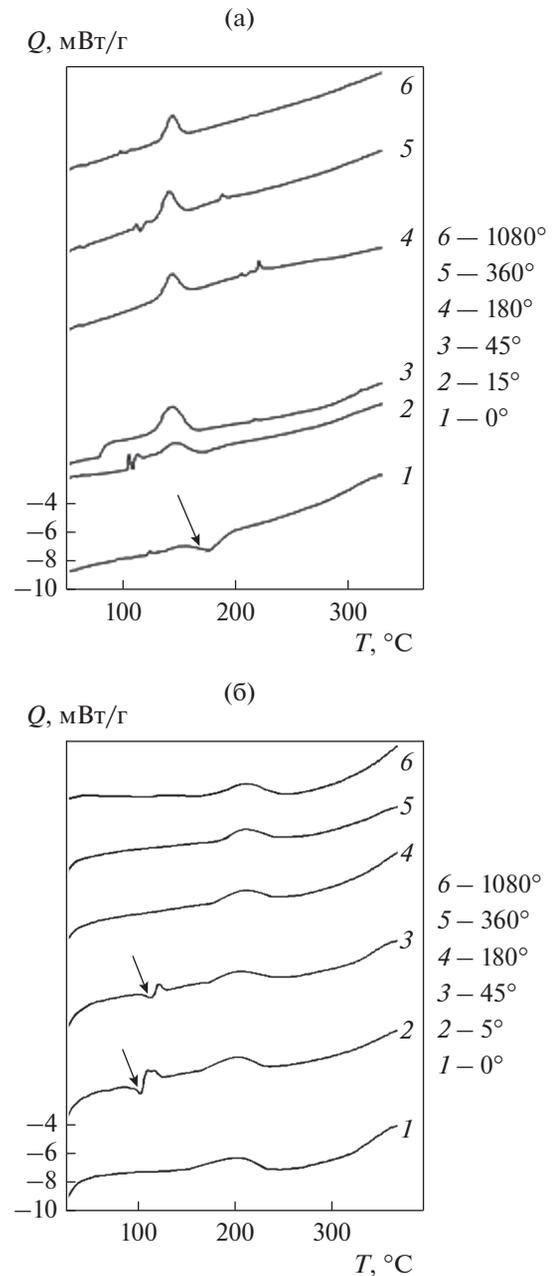
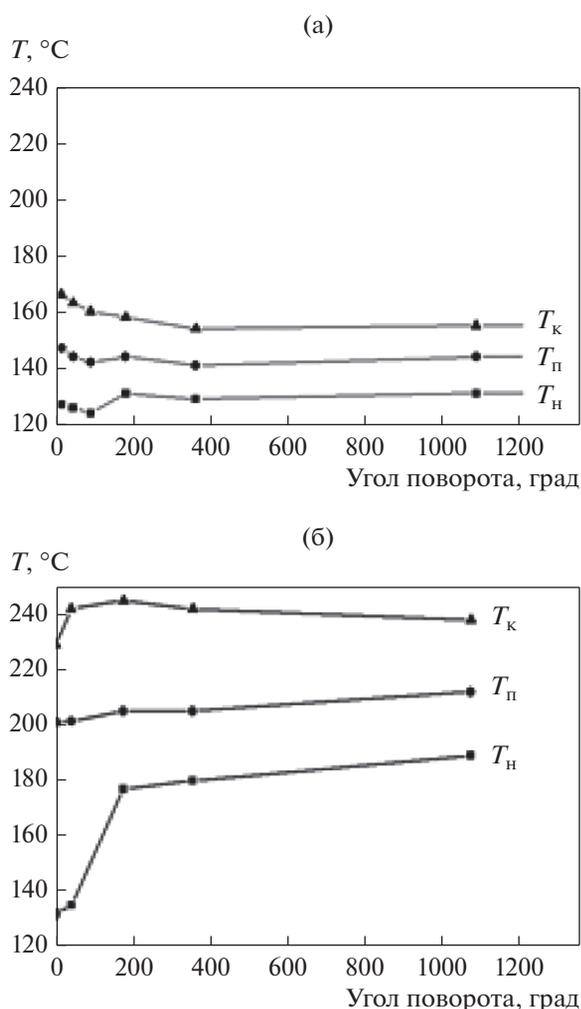


Рис. 2. Кривые ДСК: а – Ti, б – Zr. ДСК кривые приведены со сдвигом по оси ординат.

нии. Так, для всех образцов титана  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ . Для образца циркония, деформированного только осадкой ( $\varphi = 0$  град, что соответствует  $e \approx 0.2\text{--}0.5$ ),  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ . При увеличении истинной деформации ( $\varphi = 180$  град,  $e \approx 4.3\text{--}4.8$ ) интервал превращения в цирконии заметно сужается до  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ , но тем не менее остается вдвое шире, чем для титана. Следовательно, процесс обратного фазового превращения в деформированном титане реализуется в более узком температурном диапазоне независимо от величины предварительной деформации.



**Рис. 3.** Зависимость характеристических температур фазового  $\omega \rightarrow \alpha$  превращения от угла поворота наковальни: а – в титане, б – в цирконии.  $T_n$  – температура начала превращения,  $T_p$  – температура пика превращения,  $T_k$  – температура конца превращения.

Наблюдаемое различие в фазовой устойчивости титана и циркония можно объяснить тем, что титан является менее “инерционным” элементом по сравнению с цирконием. Титан имеет меньший атомный вес 47.88 а. е. м. ( $Zr$  91.22 а. е. м.) и более низкую энергию связи кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы  $E_{кр} = 470$  мкДж/кмоль (у  $Zr$   $E_{кр} = 584$  мкДж/кмоль) по данным [19]. И поэтому превращение в титане происходит при более низких температурах.

Известно [20], что начало обратного фазового превращения в наших объектах исследования сдерживается деформационными дефектами кристаллической решетки. Из рис. 3 следует, что при небольших углах поворота наковальни (до 180 град, что соответствует деформации до  $e \approx 4.3$ –4.8) обратное  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращение начинается при более низких температурах.

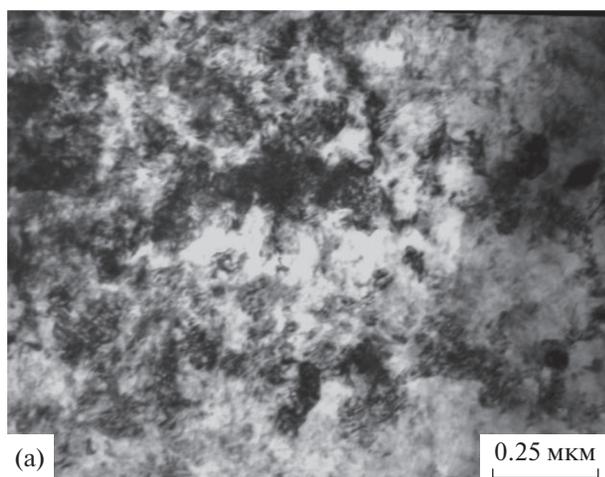
Вероятно, как было показано ранее [14], при небольших степенях деформации сохраняется достаточно совершенная речечная морфология исходной  $\alpha$ -фазы, и в структуре барической  $\omega$ -фазы не происходят заметные текстурные изменения, поскольку на данном этапе наблюдается лишь стадия зарождения кристаллитов  $\omega$ -фазы в определенных кристаллографических условиях, облегчающих обратное превращение.

Начиная с угла поворота  $\varphi = 180$  град, температура  $T_n$  начала обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -фазового превращения в исследуемых металлах скачкообразно возрастает, т. е. превращение затрудняется, а при дальнейшем увеличении степени деформации характеристические температуры превращения изменяются незначительно (рис. 3).

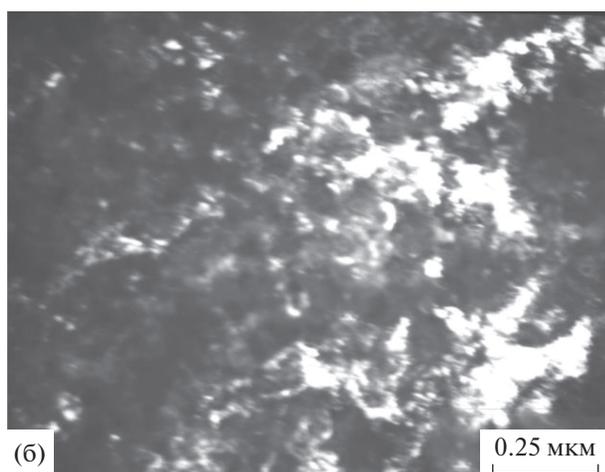
При росте величины деформации при сдвиге под давлением до  $\varphi \geq 180$  град накопление и перераспределение дефектов между сосуществующими  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазами, их фрагментация, появление новых межфазных границ стабилизируются, как и формирующаяся смешанная нано- субмикроструктурная разориентированная структура с высокоугловыми границами, фиксируемыми электронно-микроскопически (рис. 4, 5). Это приводит к стабилизации температуры обратного фазового превращения при увеличении деформации.

Данный вывод подтверждается результатами измерений микротвердости ( $H\mu$ ), а именно, в указанном интервале углов поворота прекращается рост микротвердости, отмеченный в начале (рис. 6).

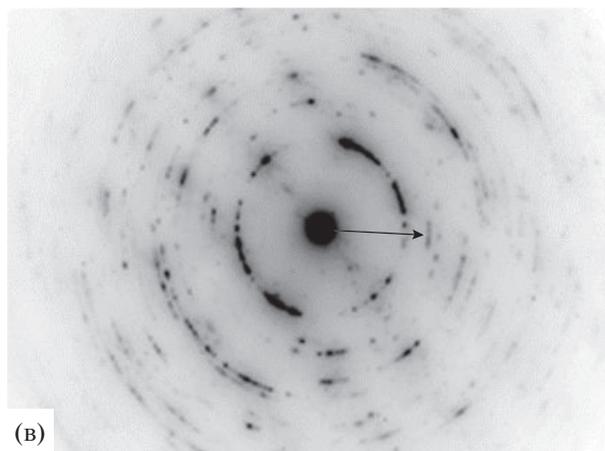
Зависимость удельной энтальпии обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -фазового превращения, рассчитанной по площадям под калориметрическими пиками, от степени предварительной деформации представлена на рис. 7. Полученные зависимости, как и зависимости температуры начала фазового превращения и микротвердости, демонстрируют немонотонный рост. При этом для углов поворота наковальни при кручении  $\varphi = 5^\circ$ –360° ( $e \approx 4$ –7) значения удельной энтальпии для титана больше, чем для циркония. Вероятно, на этом этапе данная величина в значительной степени определяется количеством  $\omega$ -фазы. В процессе прямого  $\alpha \rightarrow \omega$ -фазового превращения в  $Ti$  образуется большее количество барообратимой  $\omega$ -фазы, так как величина необходимого для ее образования давления в 1.5–2 раза меньше, чем в цирконии [16]. С увеличением деформации до величины  $\varphi = 1080$  град ( $e \approx 9$ ) значения удельной энтальпии становятся близкими для обоих металлов. Данный факт можно объяснить тем, что при большой деформации в титане, как и в цирконии, количественное соотношение  $\omega/\alpha$ -фаз выходит на насыщение и становится близким к максимальному [21, 22].



(a)



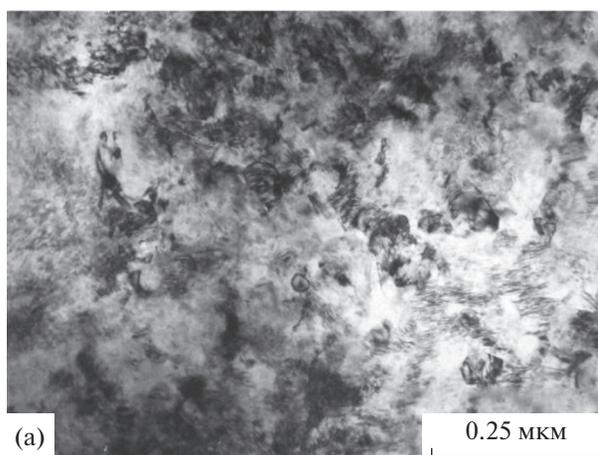
(б)



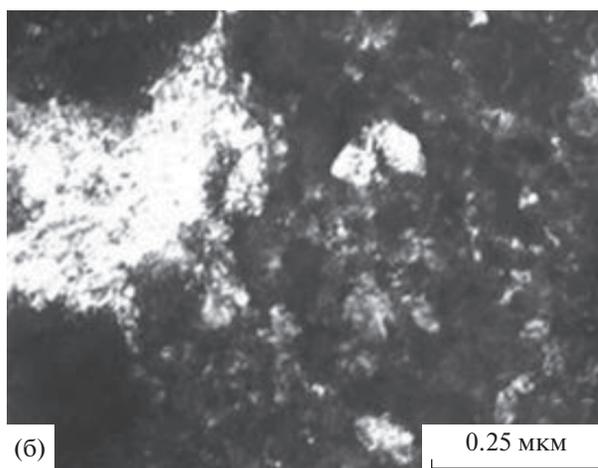
(в)

**Рис. 4.** Микроструктура, испытанных в камере Бриджмена ( $P = 8$  ГПа,  $\varphi = 1080$  град), образцов титана: а – светлопольное изображение б – темнопольное изображение в рефлексе  $\omega$ -фазы  $g = 12\bar{3}0$ , в – микроэлектронограмма.

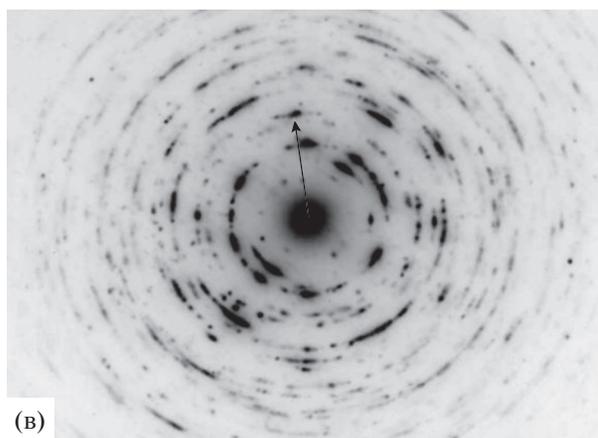
Уже отмечалось, что кинетика изменения удельной энтальпии коррелирует с такой механической характеристикой, как микротвердость (рис. 6). В титане она возрастает от 2000 МПа для исходного



(a)



(б)



(в)

**Рис. 5.** Микроструктура, испытанных в камере Бриджмена ( $P = 8$  ГПа,  $\varphi = 1080$  град), образцов циркония: а – светлопольное изображение б – темнопольное изображение в рефлексе  $\omega$ -фазы  $g = 12\bar{3}0$ , в – микроэлектронограмма.

состояния до 3800 МПа для  $\varphi = 1080$  град; в цирконии: с 1700 до 3000 МПа в том же угловом диапазоне. Упрочнение титана в процессе деформирования при росте угла поворота от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = 1080$  град

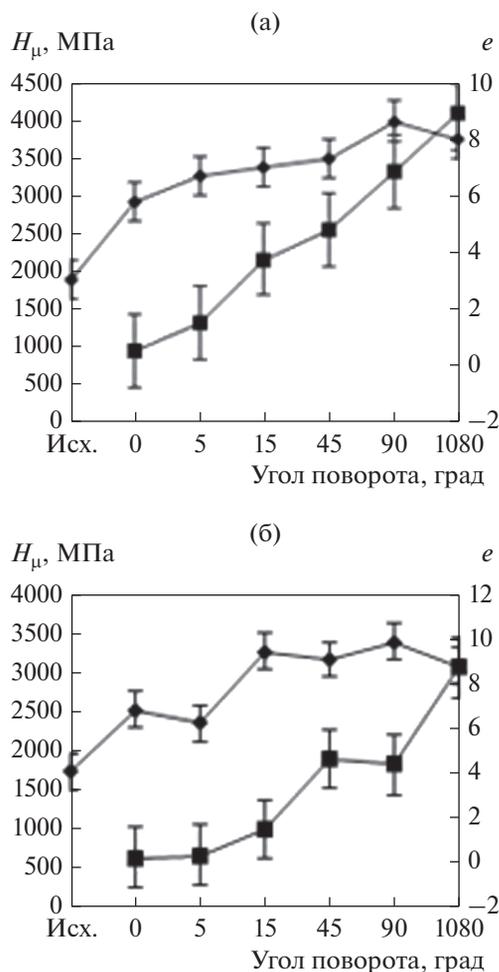


Рис. 6. Зависимость микротвердости ( $H_{\mu}$  —◆—) и истинной деформации ( $e$  —■—) от угла поворота наковаляни: а — в титане, б — в цирконии.

несколько выше по сравнению с цирконием (рис. 6).

Несмотря на схожие зависимости температуры обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения от деформации, нельзя не заметить, что для циркония эта температура выше, т.е. деформированная структура циркония более стабильна по сравнению со структурой титана по отношению к  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращению.

Полученные нами экспериментальные данные о кинетике обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения в исследуемых металлах хорошо согласуются с расчетными термодинамическими данными, полученными в работе [13] методом DFT (density functional theory — теория функционала плотности). Расчет производили с учетом того, что и в Ti и в Zr данное фазовое превращение при приложении давления до 10 ГПа может идти с выполнением разных ориентационных соотношений: ОС I — Trinkle et al.  $(0001)\alpha \parallel (01\bar{1})\omega$  и  $[11\bar{2}0]\alpha \parallel [\bar{1}011]\omega$  [23] и ОС II —

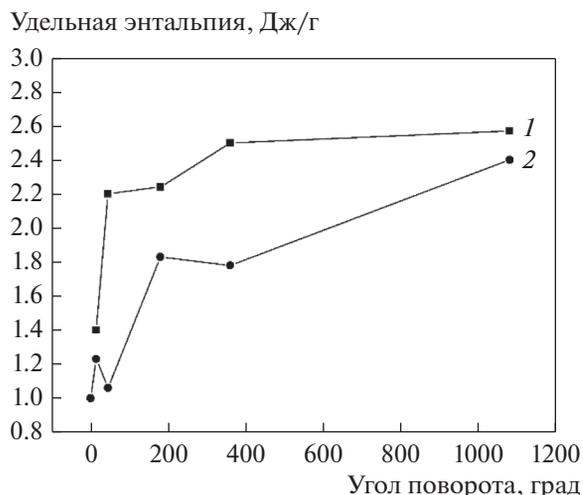


Рис. 7. Зависимость удельной энтальпии обратного фазового  $\alpha \rightarrow \omega$  превращения, от угла поворота наковаляни: 1 — для титана, 2 — для циркония.

Silcock:  $(0001)\alpha \parallel (11\bar{2}0)\omega$  и  $[11\bar{2}0]\alpha \parallel [0001]\omega$  [24]. Авторы представили вычисления энтальпии активации фазового превращения  $\alpha \rightarrow \omega$  в Ti и Zr. Было показано, что значение энергетического барьера, который необходимо преодолеть для реализации обратного  $\omega \rightarrow \alpha$  перехода, в Ti меньше ( $\Delta H \approx 25$  мЭв/атом), чем в Zr ( $\Delta H \approx 35$  мЭв/атом). Ранее в работе [25] были определены ориентационные соотношения, выполняемые для  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз в псевдомоноткристаллическом цирконии, исследуемом в настоящей работе. Расчеты на основе электронно-дифракционных данных показали выполнение других ориентационных соотношений:  $[10\bar{1}0]\alpha \parallel [0001]\omega$ , соответствующих установленным в работе [26]. Но и в этом случае предложенный в [13] расчет согласуется с полученными ДСК зависимостями. Подобные данные о меньшей на  $\sim 25\%$  величине энергетического барьера, необходимого для реализации атермического мартенситного  $\omega \rightarrow \alpha$ -перехода в титане по сравнению с цирконием, приведены в обзоре [17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При калориметрических измерениях теплового эффекта обратного  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения остаточной метастабильной барической  $\omega$ -фазы при нагреве предварительно сильнодеформированных под давлением образцов титана и циркония установлено качественное сходство протекания процессов тепловыделения в обоих металлах.

2. Установлено, что выраженные экзоэффекты фазового  $\omega \rightarrow \alpha$ -превращения при нагреве для титана лежат в более узком интервале температур  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ , чем для циркония (при осадке  $\Delta T =$

= 100°C, при всех других степенях деформации  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ), при этом температуры начала и конца превращения в цирконии выше, чем в титане на  $\sim 60^\circ\text{C}$ .

3. Выявлено, что такие характеристики как температура начала обратного фазового превращения и величина выделившейся тепловой энергии стабилизируются при достижении определенной истинной деформации ( $e \approx 9$ ), когда в обоих металлах формируется смешанная нано- субмикроструктурная структура, при которой наибольший энергетический вклад в систему вносят деформационные дефекты и межфазные границы.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам: “Структура” (№ АААА-А18-118020190116-6) и “Давление” (№ АААА-А18-118020190104-3).

Электронно-микроскопическое исследование выполнено на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200 CX в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jamieson J.C. Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures // *Science*. 1963. V. 140. № 3562. P. 72–73.
2. Pe' rez-Prado M.T., Gimazov A.A., Ruano O.A., Kassner M.E., Zhilyaev A.P. Bulk nanocrystalline  $\alpha$ -Zr by high-pressure torsion // *Scripta Mater*. 2008. V. 58. P. 219–222.
3. Damn-d H., Dunlop A., Lesueur D. Phase transformation induced by swift heavy ion irradiation of pure metals // *Nucl. Inst. Methods in Phys. Research B*. 1996. № 107. P. 204–211.
4. Egorova L.Yu., Khlebnikova Yu.V., Pilyugin V.P. On the Issue of Stability of the Metastable  $\omega$  Phase in Pseudo-Single-Crystalline Zirconium // *Techn. Phys.* 2020. V. 65. P. 96–100.
5. Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Formation of  $\omega$ -phase in Zr–4 at % Cr alloy // *Scripta Mater*. 1996. T. 35. № 7. P. 811–815A.
6. Zhilyaev A.P., Popov V.A., Sharafutdinov A.R., Danilenko V.N. Shear induced  $\omega$ -phase in titanium // *Letters Mater*. 2011. V. 1. P. 203–207.
7. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Механосплавление в системе Ti–Fe путем интенсивной пластической деформации под давлением // *ФММ*. 2018. V. 119. P. 1186–1192.
8. Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Пилюгин В.П. Механосплавление в системе Zr–Fe путем интенсивной пластической деформации под давлением // *ФММ*. 2020. V. 121. P. 165–171.
9. Зильберштейн В.А., Носова Г.И., Эстрин Э.И. Альфа-омега превращение в титане и цирконии // *Физика металлов и металловедение*. 1973. Т. 35. № 3. С. 584–589.
10. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Пацелов А.М., Гундырев В.М., Хейфец А.Э., Пилюгин В.П. Образование омега-фазы в титане при деформации под давлением // *ФММ*. 2010. Т. 109. № 1. С. 33–42.
11. Hongxiang Zong, Turab Lookman, Xiangdong Ding, Cristiano Nisoli, Don Brown, Stephen R. Niezgoda, Sun Jun. The kinetics of the  $\omega$  to  $\alpha$  phase transformation in Zr, Ti: Analysis of data from shock-recovered samples and atomistic simulations // *Acta Mater*. 2014. V. 77. P. 191–199.
12. Kumar A., Bronkhorst C.A., Lookman T. First-principles study of the  $\alpha$ - $\omega$  Phase transformation in Ti and Zr coupled to slip modes // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. №4. P. 045903.
13. Lei Gao, Xiangdong Ding, Turab Lookman, Jun Sun, Salje E.K.H. Metastable phase transformation and hcp- $\omega$  transformation pathways in Ti and Zr under high hydrostatic pressures // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 031912.
14. Egorova L.Yu., Khlebnikova Yu.V., Pilyugin V.P., Chernyshev E.G. Structural-phase transformations in the zirconium single crystal under the pressure of the deformation // *Letters Mater*. 2018. V. 8. № 1. P. 94–99.
15. Десярьев М.В., Чащухина Т.И., Воронова Л.М., Давыдова Л.С., Пилюгин В.П. Деформационное упрочнение и структура конструкционной стали при сдвиге под давлением // *ФММ*. 2000. Т. 90. Вып. 6. С. 83–90.
16. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
17. Sikka S.K., Vohra Y.K., Chidambaram R. Omega phase in materials // *Progress in Mater. Sci.* 1982. V. 27. № 3–4. P. 245–310.
18. Бланк В.Д., Эстрин Э.И. Фазовые превращения в твердых телах при высоком давлении. Изд-во “Физматлит”, 2011. 412 с.
19. Свойства элементов: Справочное издание / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
20. Edalati K., Horita Z., Yagi S. Allotropic phase transformation of pure zirconium by high-pressure torsion // *Mater. Sci. Engineering A*. 2009. V. 523. P. 277–281.
21. Nozomu Adachi, Yoshikazu Todaka, Kenshu Irie, Minoru Umemoto Phase transformation kinetics of  $\omega$ -phase in pure Ti formed by high-pressure torsion // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 2608–2615.
22. Brown D., Almer J., Balogh L., Cerreta E., Clausen B., Escobedo-Diaz J., Sisneros T., Mosbrucker P., Tulk E., Vogel S. Stability of the two-phase ( $\alpha/\omega$ ) microstructure of shocked zirconium // *Acta Mater*. 2014. V. 67. P. 383–394.
23. Trinkle D.R., Hennig R.G., Srinivasan S.G., Hatch D.M., Jones M.D., Stokes H.T., Albers R.C., Wilkins J.W. New Mechanism for the  $\alpha$  to  $\omega$  Martensitic Transformation in Pure Titanium // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 025701.
24. Silcock J.M. An X-Ray Examination of the  $\omega$  Phase in TiV, TiMo and TiCr Alloys // *Acta Metall.* 1958. V. 6. № 7. P. 481–493.
25. Egorova L.J., Khlebnikova Y.V., Pilyugin V.P. Influence value of deformation on the evolution of structure of monocrystal zirconium shear pressure // *Letters on Mater*. 2016. V. 6. № 3. P. 237–242.
26. Rabinkin A., Talianker M., Botstein O. Crystallography and a model of the  $\alpha \rightarrow \omega$  phase transformation in zirconium // *Acta Metal.* 1981. V. 29. № 4. P. 691–698.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.15-194.55:539.389.3

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ  
ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ДО 22000 ЧАСОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ  
СОСТОЯНИЕ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ЭК181 И ЧС139**© 2022 г. Н. С. Николаева<sup>а</sup> \*, М. В. Леонтьева-Смирнова<sup>а</sup>, Е. М. Можанов<sup>а</sup><sup>а</sup>АО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара”,  
ул. Рогова, 5А, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: NSeNikolaeva@bochvar.ru

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 12.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Представлены результаты структурных исследований ферритно-мартенситных сталей ЭК181 (Fe–12Cr–W–V–Ta–B–C) и ЧС139 (Fe–12Cr–Ni–Mo–W–Nb–V–B–N–C) после старения при температурах 450, 550, 650 и 700°C в интервале 1000–22000 ч. Проведены исследования методами оптической и электронной микроскопии. Приведены общие закономерности для обеих сталей: старение до 19000 ч при 450 и 550°C характеризуется малой скоростью распада пересыщенного твердого раствора и сохранением структурных параметров сталей на исходном уровне; старение при 650 и 700°C инициирует процессы разупрочнения, сопровождаемые формированием субзеренной структуры и коагуляцией карбидов, начиная с выдержки 1000 ч. Особенностью структуры стали ЧС139 относительно стали ЭК181 является выделение фазы Лавеса Fe<sub>2</sub>(Mo,W) при температуре старения 650°C.

*Ключевые слова:* микроструктура, ферритно-мартенситная сталь, термическое старение, структурная стабильность

**DOI:** 10.31857/S0015323022050114**ВВЕДЕНИЕ**

Перспективными конструкционными материалами для активных зон, в частности оболочек твэлов, реакторов на быстрых нейтронах являются 9–12% хромистые ферритно-мартенситные стали, что связано с высокой стойкостью сталей этого класса к вакансионному распуханию до высоких повреждающих доз [1, 2].

В России разработаны 12%-ные хромистые ферритно-мартенситные стали ЭК181 и ЧС139 [3–5]. Основной концепцией при создании этих сталей являлось их комплексное легирование с созданием определенного соотношения между  $\gamma$ -стабилизирующими и  $\alpha$ -стабилизирующими элементами для обеспечения следующих свойств:

высокого уровня жаропрочности за счет образования стабильной мартенситно-ферритной структуры с наличием упрочненных элементами внедрения (С, N, В) и элементами замещения (W, V, Cr, Ta, Mo, Nb, Ni) твердого раствора, упрочняющих карбидных, нитридных и карбонитридных фаз;

сопротивления низкотемпературному радиационному охрупчиванию за счет ограниченного содержания в структуре стали первичного  $\delta$ -феррита, выделения в структуре стали карбидов, нит-

ридов и карбонитридов V, Ti, Ta, Nb, Cr и Zr для снижения возможности выделения  $\alpha'$ -фазы, дополнительного ограничения содержания в стали легкоплавких элементов, а также S и P.

Комплекс легирующих элементов в стали ЧС139: Ni–Mo–W–Nb–V–B, а также повышенное содержание азота в сочетании с оптимальной термической обработкой способствуют образованию дисперсных карбонитридов, что приводит к увеличению характеристик жаропрочности стали.

При разработке стали ЭК181 были исключены традиционно используемые при легировании жаропрочных сталей наиболее активизируемые элементы Mo и Nb, ограничено содержание Ni, снижено допустимое содержание активизируемых примесей (Co, Cu, Ag и др.). Отсутствие в стали ЭК181 Mo и Nb в значительной степени компенсируется повышенным содержанием W, V, Ta, способствующих твердорастворному упрочнению.

Одним из важных параметров, характеризующих конструкционный материал для оболочек твэлов, является стабильность структуры при воздействии на него длительных температурных выдержек. Структурная стабильность материала обеспечивает сохранение его основных функци-

ональных характеристик в процессе эксплуатации, в частности уровня длительной прочности.

Основными процессами, протекающими при термическом старении ферритно-мартенситных сталей, являются: распад реечной структуры мартенсита, коагуляция карбидов и карбонитридов, трансформация дислокационной структуры, рост и формирование субзерен, образование новых фаз.

В данной работе представлены основные результаты исследования влияния термического старения при температурах 450–700°C с максимальной выдержкой 22000 ч на стабильность структуры сталей ЭК181 и ЧС139.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работу проводили на образцах, отобранных от труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 [4]. Образцы до термического старения находились в состоянии (далее именуемом “исходное состояние”), сформированном в результате термической обработки по следующему режиму: закалка 1080–1100°C, 10 мин + отпуск 720°C, 2 ч.

Образцы были подвергнуты термическому старению при температурах 450, 550, 650 и 700°C в интервале 1000–22000 ч.

Структурные исследования образцов проводили с использованием оптического микроскопа Olympus GX51; просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов Tescan G2 20 TWIN и Carl Zeiss NVision 40, оснащенных энергодисперсионными рентгеновскими спектрометрами для микроанализа. Фольги для электронной микроскопии готовили методом электролитического утонения на установке Struers Tenipol-5 в 10%-ном растворе HClO<sub>4</sub> в этиловом спирте.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исходное структурно-фазовое состояние сталей ЭК181 и ЧС139*

На рис. 1а–1г представлены изображения характерной исходной структуры сталей ЭК181 и ЧС139, полученные методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии.

Структура обеих сталей после закалки с последующим отпуском представляет собой сорбит (отпущенный мартенсит), рис. 1а, средний размер бывшего аустенитного зерна в стали ЭК181 составляет 23 мкм, в стали ЧС139 – 17 мкм. Сорбит унаследовал ориентацию бывших мартенситных реек (рис. 1б). В сорбите стали ЭК181 ширина мартенситных реек в пределах одного пакета находится в диапазоне 0.25–0.9 мкм, в стали ЧС139 – 0.25–0.75 мкм. В структуре стали ЭК181 содержится

**Таблица 1.** Состав рентгеновского спектра, снятого с карбида M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> в структуре сталей ЭК181 и ЧС139

Элемент	Fe	Cr	W	V	Mo
ЭК181					
Мас. %	36.1	50.8	12.4	0.7	–
ЧС139					
Мас. %	33.2	52.6	11.0	0.9	2.4

δ-феррит, объемная доля которого ~5%, в структуре стали ЧС139 δ-феррит не зафиксирован.

Основным типом выделений в обеих сталях являются карбиды типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, имеющие дискообразную или округлую формы и выделяющиеся преимущественно по границам зерен и бывших мартенситных реек (рис. 1в). Средний размер карбидов M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> составил 105–120 нм. Анализ рентгеновских спектров, снятых с карбидов этого типа, показал, что основными легирующими элементами в их составе являются Cr и Fe, кроме того в состав карбидов входят: в стали ЭК181 – W и V, в стали ЧС139 – W, V и Mo (табл. 1). Объемная доля карбидов типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> в структуре обеих сталей находится на одном уровне и составляет 5–6%.

Вторым типом выделений, образующихся при отпуске, являются дисперсные карбонитриды типа V(C,N) размером 5–10 нм, равномерно распределенные в объеме металла (рис. 1г).

### *Структурно-фазовое состояние сталей ЭК181 и ЧС139 после старения в интервале температур 450–700°C*

В данной работе для оценки термической стабильности ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 после старения были рассмотрены следующие характеристики структурно-фазового состояния:

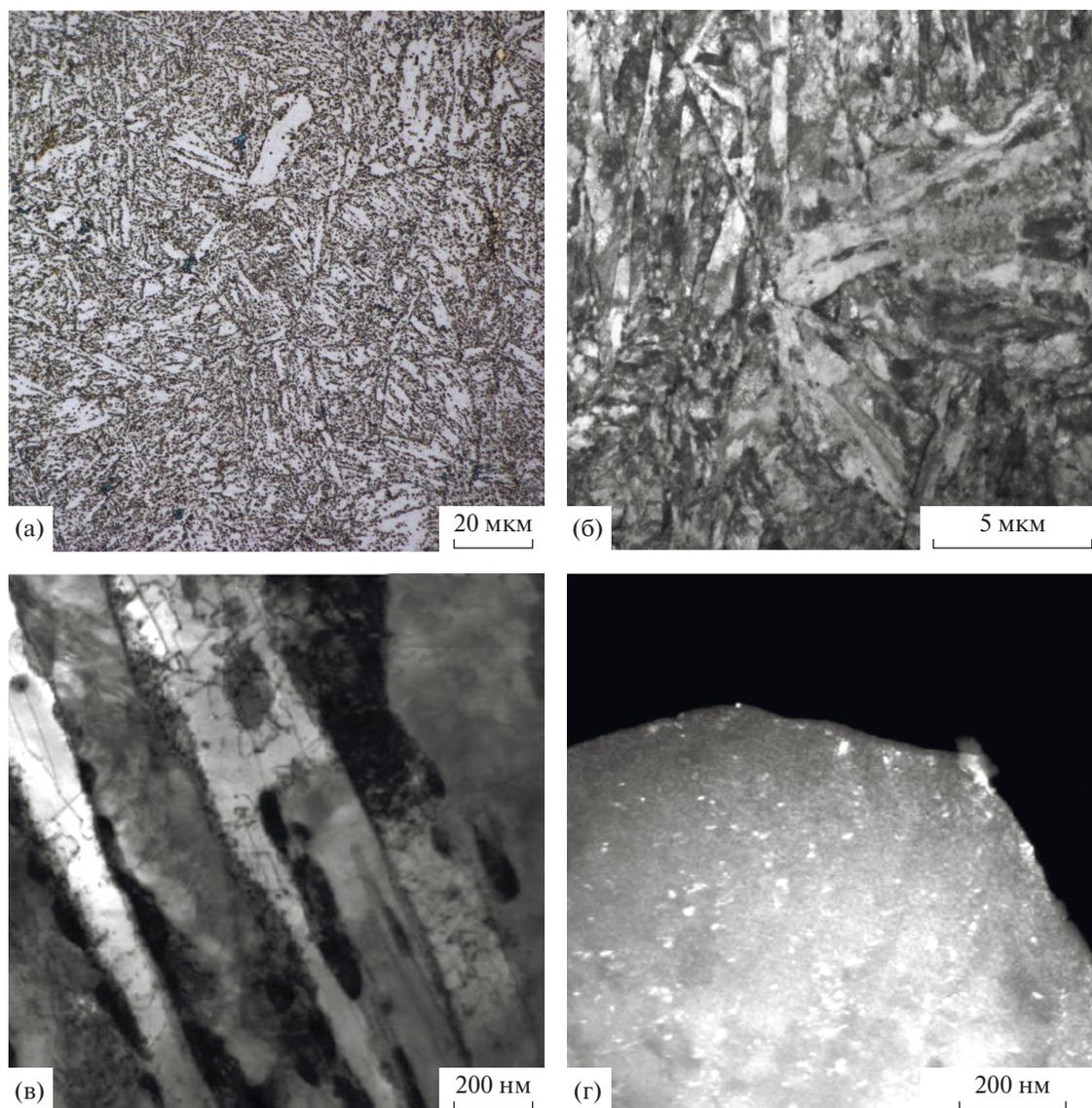
изменение распределения карбидов типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> по размерам;

выделение новых фаз;

субструктурные изменения, связанные с плотностью и перераспределением дислокаций – протекание процессов полигонизации, образование субзерен.

Кроме перечисленных характеристик существенное влияние на термическую стабильность ферритно-мартенситных сталей оказывают выделения дисперсных карбонитридов типа M<sub>X</sub>, в частности, для сталей ЭК181 и ЧС139 – это карбонитриды V(C,N).

Ранее проведенные исследования [6] структуры сталей ЭК181 и ЧС139 после старения в течение 13500 ч показали, что карбонитриды типа V(C,N) обладают высокой термической стабильностью. Размер и объемная доля V(C,N) практически



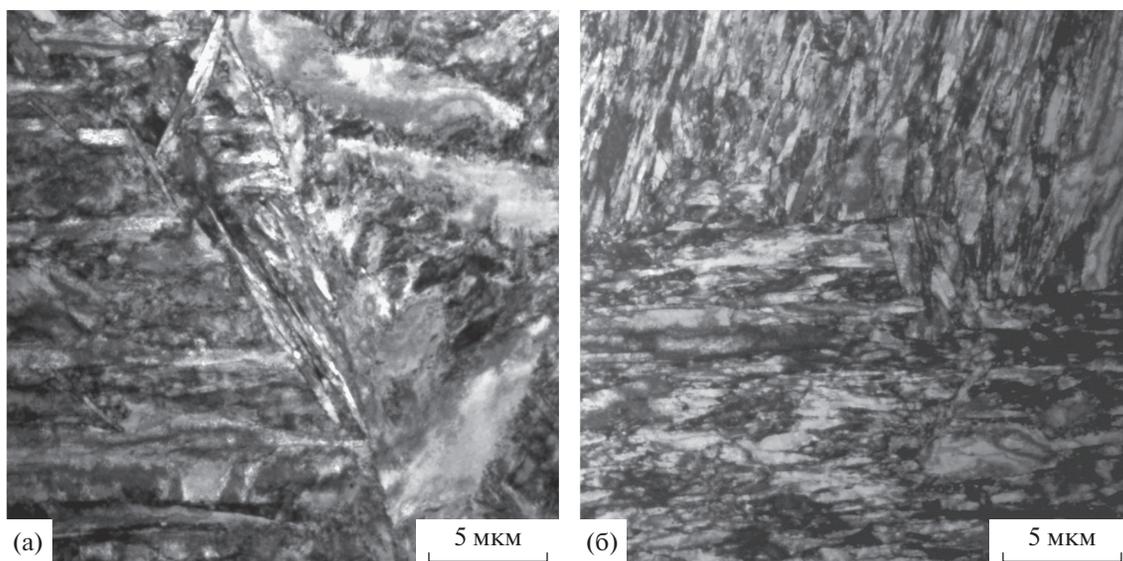
**Рис. 1.** Исходная характерная структура сталей ЭК181 и ЧС139: (а) зеренная структура; (б) отпущенный мартенсит; (в) выделения карбидов  $M_{23}C_6$ ; (г) выделение карбонитридов. а – Оптическая микроскопия, б, в, г – ПЭМ.

не изменяются при температуре старения  $450^\circ\text{C}$  по сравнению с этими параметрами в исходном состоянии. С повышением температуры старения до  $620^\circ\text{C}$  происходит коагуляция карбонитридов, и их размер увеличивается с 10 до 25 нм, что на фоне интенсивной коагуляции карбидов типа  $M_{23}C_6$  до 0,7 мкм является незначительным. Поэтому в данной работе наибольшее внимание было уделено исследованию изменений карбидной фазы  $M_{23}C_6$  в процессе длительного термического старения.

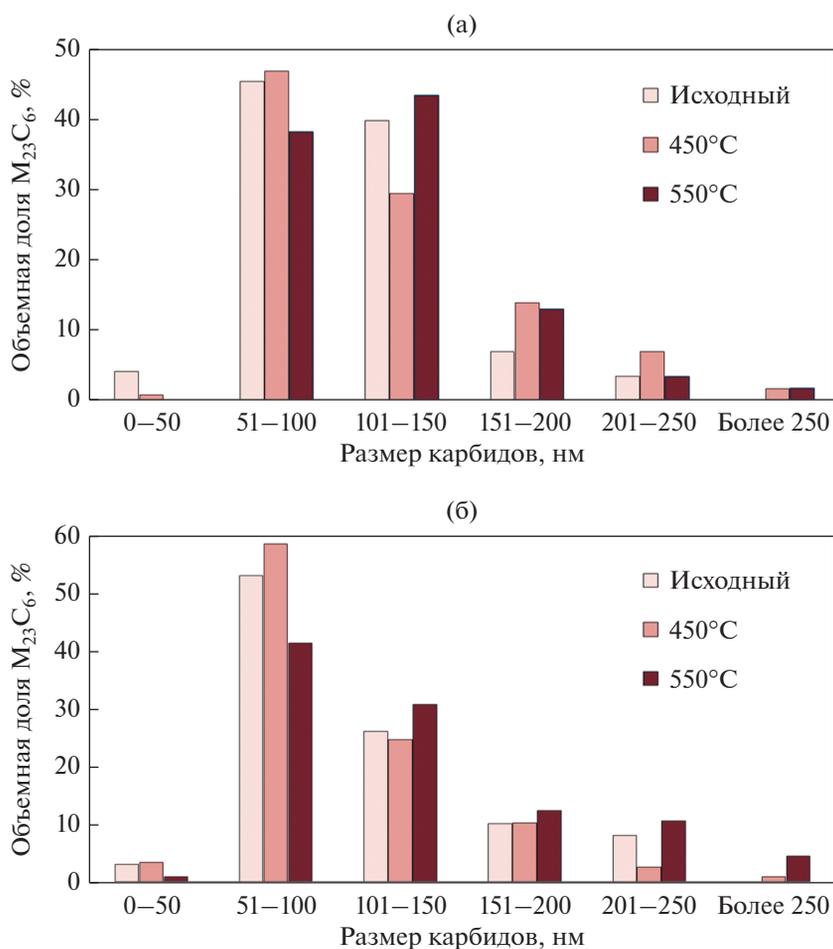
На рис. 2–4 представлены результаты структурных исследований образцов из сталей ЭК181 и ЧС139 после старения при температурах 450 и  $550^\circ\text{C}$ . Отличительная особенность тонкой структуры исследуемых сталей, характеризующая ее

стабильность, после старения при данных температурах – это сохранение ориентации сорбита по бывшим мартенситным рейкам во всем временном интервале старения (рис. 2а, 2б).

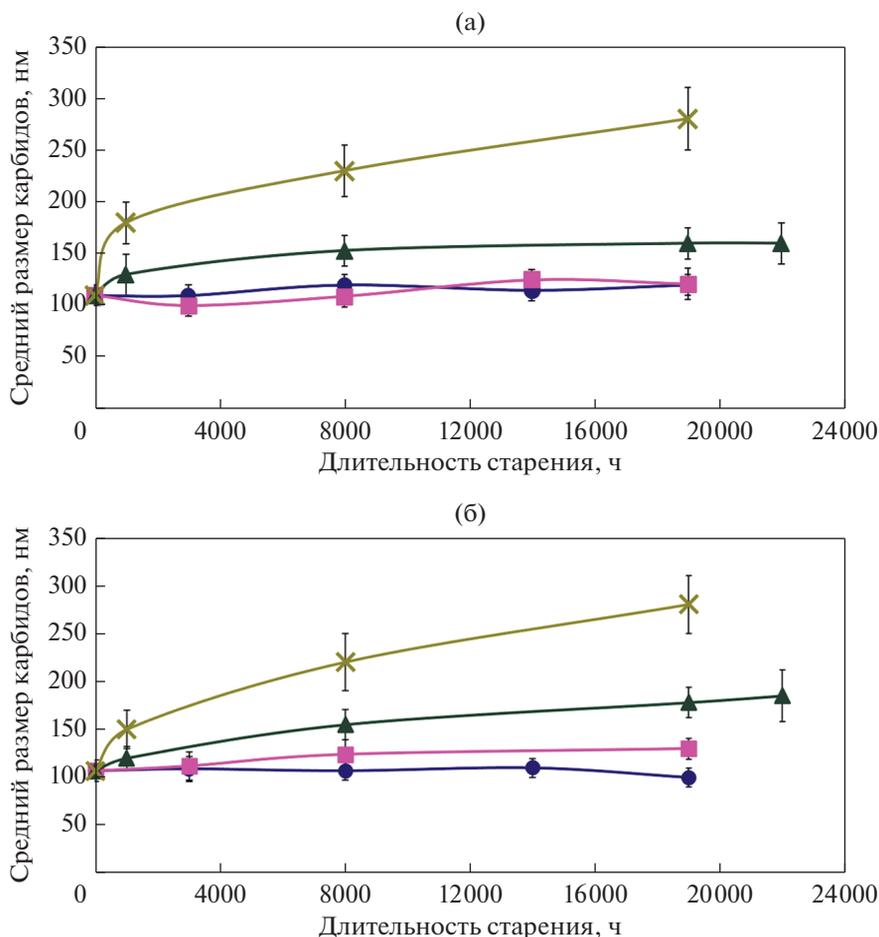
На рис. 3 и 4 представлены распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  по размерам в структуре исследуемых сталей после старения в течение 19000 ч и изменения среднего размера карбидов в зависимости от времени выдержки, соответственно. Из рис. 3 и 4 видно, что при температуре  $450^\circ\text{C}$  характер распределения карбидов и их средний размер остаются неизменными во всем временном интервале старения. Средний размер карбидов в стали ЭК181 составляет 110–120 нм, в стали ЧС139 – 100–110 нм.



**Рис. 2.** Изображения характерной тонкой структуры сталей ЭК181 и ЧС139 после термического старения при 450 (а) и 550°С (б) в течение 19000 ч.



**Рис. 3.** Распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  по размерам в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 450 и 550°С в течение 19000 ч.



**Рис. 4.** Зависимости среднего размера карбидов типа  $M_{23}C_6$  от длительности старения в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после различных температурных режимов старения: ● – 450, ■ – 550, ▲ – 650, × – 700°C.

При температуре старения 550°C в течение 14000–19000 ч зафиксирована начальная стадия процессов коагуляции карбидов типа  $M_{23}C_6$ , что в сравнении с исходным состоянием приводит к увеличению доли карбидов размером 100–150 нм на 7 и 5% в структуре сталей ЭК181 и ЧС139, соответственно (рис. 3), при этом средний размер карбидов меняется незначительно.

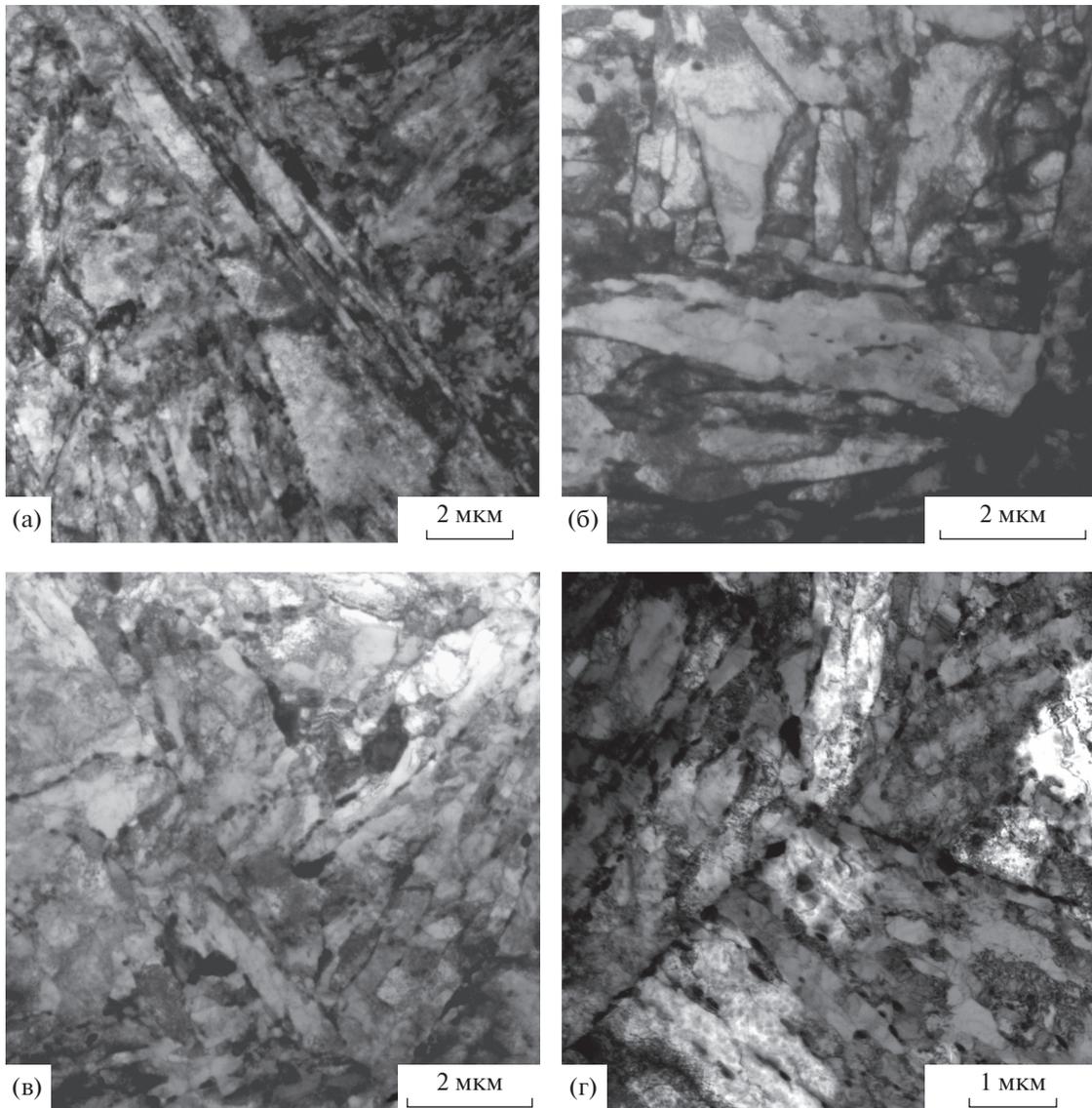
Для сталей ферритно-мартенситного класса рост скорости разупрочнения характерен при температурах старения выше 600°C [7–9]. При воздействии этих температур в ферритно-мартенситных сталях активно протекают процессы распада сорбитной структуры, которые связаны с формированием новых субзерен в результате перераспределения дислокаций внутри бывших мартенситных реек, а также коагуляцией карбидов и карбонитридов.

На рис. 5 и 6 представлены изображения структуры и гистограммы распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  по размеру в сталях ЭК181 и ЧС139 после старения при температуре 650°C и выдер-

жек 1000, 8000, 19000 и 22000 ч. После старения в течение 1000 ч отмечено начало процессов коагуляции карбидов типа  $M_{23}C_6$  (рис. 6а, 6б). При этом существенных изменений тонкой структуры сталей не наблюдается (рис. 5а).

С увеличением времени старения до 8000 ч в сталях активизируются процессы снижения плотности и перераспределения дислокаций, отмечено начало процессов полигонизации (рис. 5б). Карбиды наименьшего размера растворяются, увеличивается доля карбидов размером свыше 100 нм (рис. 6а, 6б). В результате коагуляции происходит смещение максимума распределения карбидов в сторону больших размеров.

С увеличением времени выдержки до 19000 ч (рис. 5в) тонкая структура сталей сохраняет свою ориентацию по бывшим мартенситным рейкам, в пределах которых наблюдается образование новых субзерен, а также продолжают процессы коагуляции карбидов типа  $M_{23}C_6$ , в результате которых растет доля карбидов размером более 150 нм (рис. 6а, 6б).



**Рис. 5.** Изображения характерной тонкой структуры сталей ЭК181 и ЧС139 после термического старения при 650°C в течение 1000 (а), 8000 (б), 19000 (в) и 22000 ч (г).

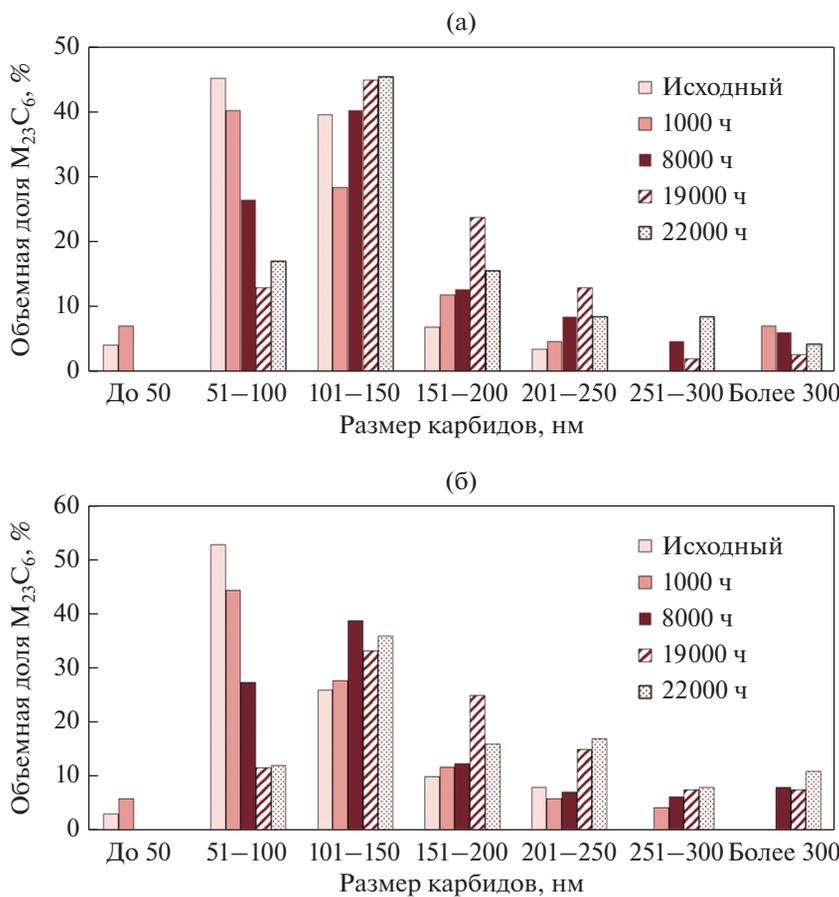
В результате выдержки до 22000 ч в обеих сталях наблюдается как наличие областей с развитой субзеренной структурой с размером субзерен от 300 нм до 1 мкм, так и участки с сохранившейся речной структурой бывшего мартенсита (рис. 5г).

Из рис. 4а видно, что в стали ЭК181 средний размер карбидов увеличивается в течение 1000–8000 ч старения при 650°C с 110 до 160 нм, далее процессы коагуляции замедляются, и в интервале 19000–22000 ч характер распределения карбидов не изменяется (рис. 6а). Наибольших размеров до ~1.5 мкм достигают карбиды, расположенные на стыке бывших аустенитных зерен.

В стали ЧС139 при 650°C в интервале 1000–22000 ч происходит увеличение среднего размера карбидов с 105 до 185 нм (рис. 4б). Анализ гисто-

грамм распределения карбидов по размеру (рис. 6б) показал, что в интервале 8000–22000 ч старения наиболее интенсивно происходит увеличение доли карбидов размером более 150 нм на ~18%.

В работах [8, 10–13] отмечено, что в структуре ферритно-мартенситных сталей в интервале температур старения 500–650°C происходит выделение частиц фазы Лавеса. Ее дисперсность определяется температурой и временем выдержки. В данной работе начало выделения фазы Лавеса не было зафиксировано. Частицы этой фазы размером 0.5–1 мкм, выделившиеся как внутри, так и по границам бывших аустенитных зерен, были обнаружены в структуре стали ЧС139 после старения при температуре 650°C в течение 3000 ч (рис. 7а). Частицы такого размера не оказывают упрочня-



**Рис. 6.** Распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  по размерам в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 650°C в течение 1000, 8000, 19000 и 22000 ч.

ющего действия, а скорее являются структурным компонентом, который приводит к снижению упрочнения. В работе [12] показано, что при длительных выдержках частицы фазы Лавеса вызывают локализацию деформации и являются концентраторами напряжений, что отрицательно сказывается на пластичности ферритно-мартенситных сталей.

Спектр, снятый с частиц фазы Лавеса в структуре стали ЧС139 (рис. 7в), показал, что в их составе содержится Fe, Mo, W. При увеличении времени выдержки до 22000 ч размеры частиц не изменяются (рис. 7б). В отличие от стали ЧС139, при старении стали ЭК181 фаза Лавеса не была обнаружена.

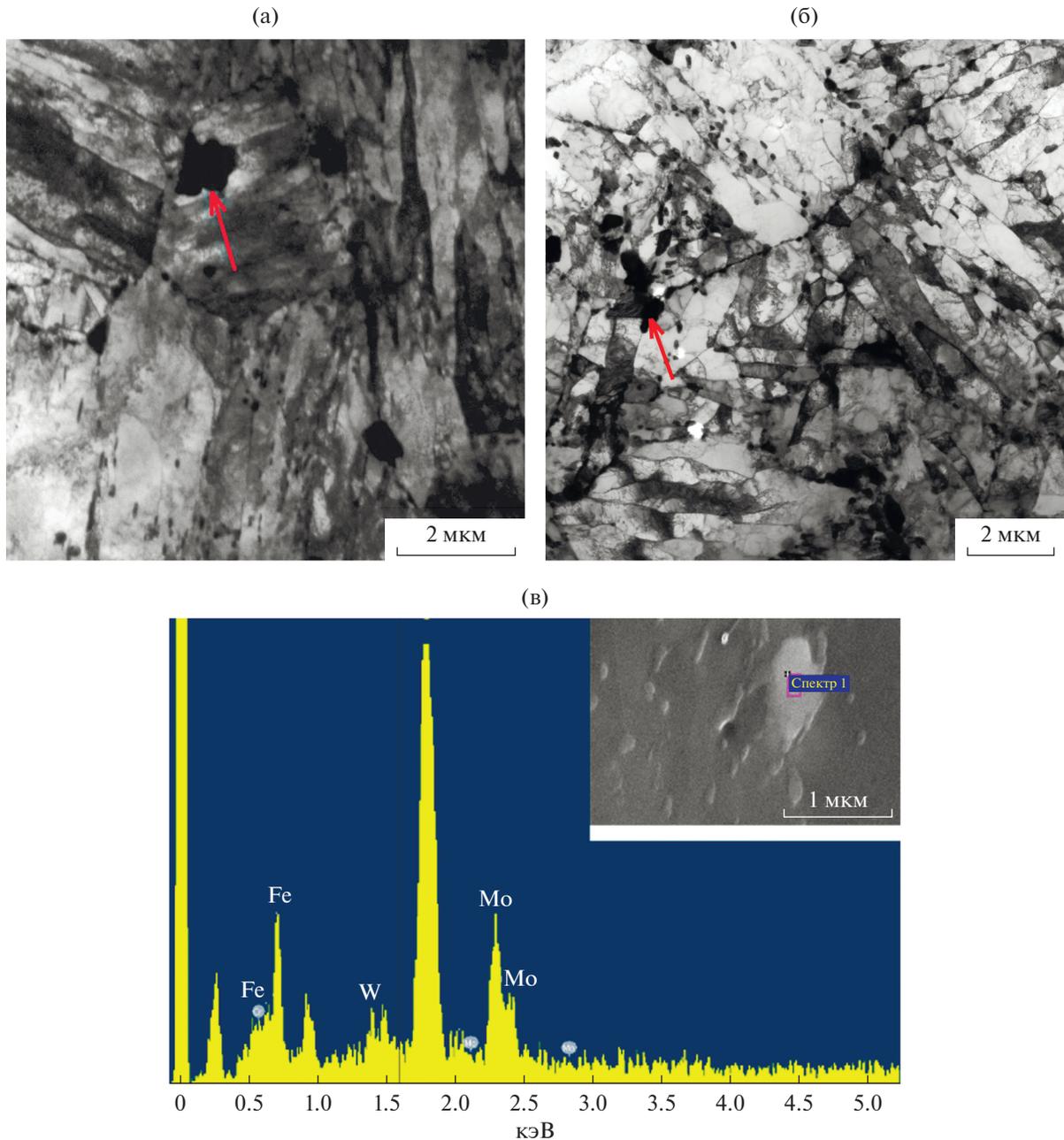
Наибольшее влияние на изменение структуры и свойств ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 оказывает старение при температуре 700°C. Начиная с 1000 ч старения, в сталях активно протекают процессы разупрочнения такие, как уменьшение плотности дислокаций, формирование субзеренной структуры и интенсивная коагуляция карбидов типа  $M_{23}C_6$ .

После 1000 ч старения размер образовавшихся субзерен ограничивается толщиной бывших мартенситных реек (рис. 8а). При этом для структуры характерно сохранение ориентации сорбита по бывшим мартенситным рейкам.

С увеличением времени выдержки до 8000 ч в структуре исследуемых сталей наблюдаются области с частичной миграцией субзеренных границ (рис. 8б), размеры образовавшихся субзерен варьируются в следующих интервалах: в стали ЭК181 – 0.5–1.2 мкм, в стали ЧС139 – 0.3–1 мкм.

В интервале старения 8000–19000 ч продолжается формирование субзеренной структуры с появлением равноосных субзерен с областями свободными от дислокаций (рис. 8в). Размер таких субзерен в стали ЭК181 ~1.5 мкм, в стали ЧС139 ~1.2 мкм.

Рост среднего размера карбидов типа  $M_{23}C_6$  в структуре сталей характерен для всего исследуемого временного интервала старения. Из графиков на рис. 4а, 4б видно, что при 700°C максимальная скорость коагуляции наблюдается в течение первых 1000 ч старения, что характеризуется наибольшим углом наклона кривой зависимости “длительность



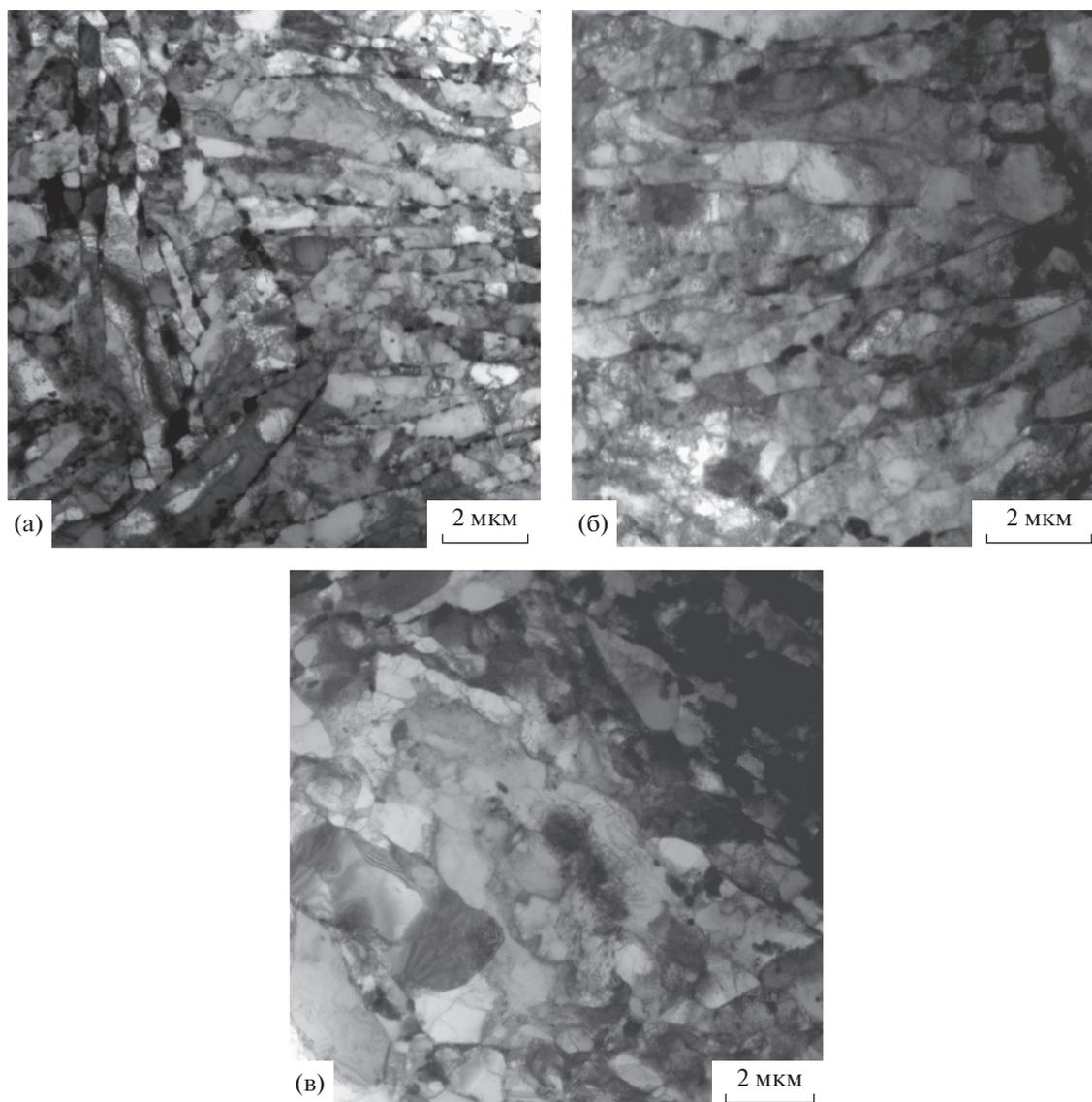
**Рис. 7.** Частицы фазы Лавеса (указаны стрелками) после термического старения при 650°С в течение 3000 (а) и 22000 ч (б) в структуре стали ЧС139 и спектр (в), снятый с частицы этого типа.

старения-средний размер карбидов” на данном участке. В результате, средний размер карбидов после 1000 ч старения в стали ЭК181 составляет ~180 нм, в стали ЧС139 ~150 нм.

Полученные данные согласуются с результатами анализа гистограмм распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  по размерам (рис. 9а, 9б) – в процессе старения обеих сталей происходит смещение максимума распределения в сторону больших размеров: после 1000 ч старения максимум наблюдается для карбидов размером 101–150 нм,

после 8000 ч – для карбидов 151–200 нм. С увеличением времени выдержки до 19000 ч в стали ЭК181 наблюдается 3 максимума в распределении карбидов по размерам.

В результате коагуляции для структуры обеих сталей в интервале 1000–19000 ч старения характерен интенсивный рост доли карбидов размером свыше 300 нм – с 7 до 30%, что приводит к росту величины среднего размера карбидов типа  $M_{23}C_6$  после 19000 ч старения более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. При выдержках



**Рис. 8.** Изображения характерной тонкой структуры сталей ЭК181 и ЧС139 после термического старения при 700°С в течение 1000 (а), 8000 (б), 19000 ч (в).

более 8000 ч часть карбидов размером более 300 нм имеют неправильную форму, а выделения вдоль границ зерен, объединяясь в строчки, достигают размеров до 1 мкм.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние длительного термического старения до 19000–22000 ч при температурах 450–700°С на структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139.

2. Показано, что старение до 19000 ч при температурах 450 и 550°С характеризуется малой скоростью распада пересыщенного твердого раствора и сохранением структурных параметров сталей

ЭК181 и ЧС139, в частности размеров карбидов, на исходном уровне.

3. Термическое старение при 650 и 700°С инициирует процессы разупрочнения и деградации структуры в сталях ЭК181 и ЧС139. Показано, что при этих температурах процессы разупрочнения, сопровождаемые преобразованием субзеренной структуры и коагуляцией карбидов типа  $M_{23}C_6$ , наблюдаются начиная с выдержки 1000 ч.

Максимальные отличия структурно-фазового состояния сталей фиксируются при температуре 650°С. Показано, что в отличие от стали ЭК181 в интервале 1000–3000 ч старения, в структуре стали ЧС139 выделяется фаза Лавеса  $Fe_2(Mo, W)$  размером 0.5–1 мкм. В результате, скорость разупрочнения стали ЧС139 выше, чем стали ЭК181.

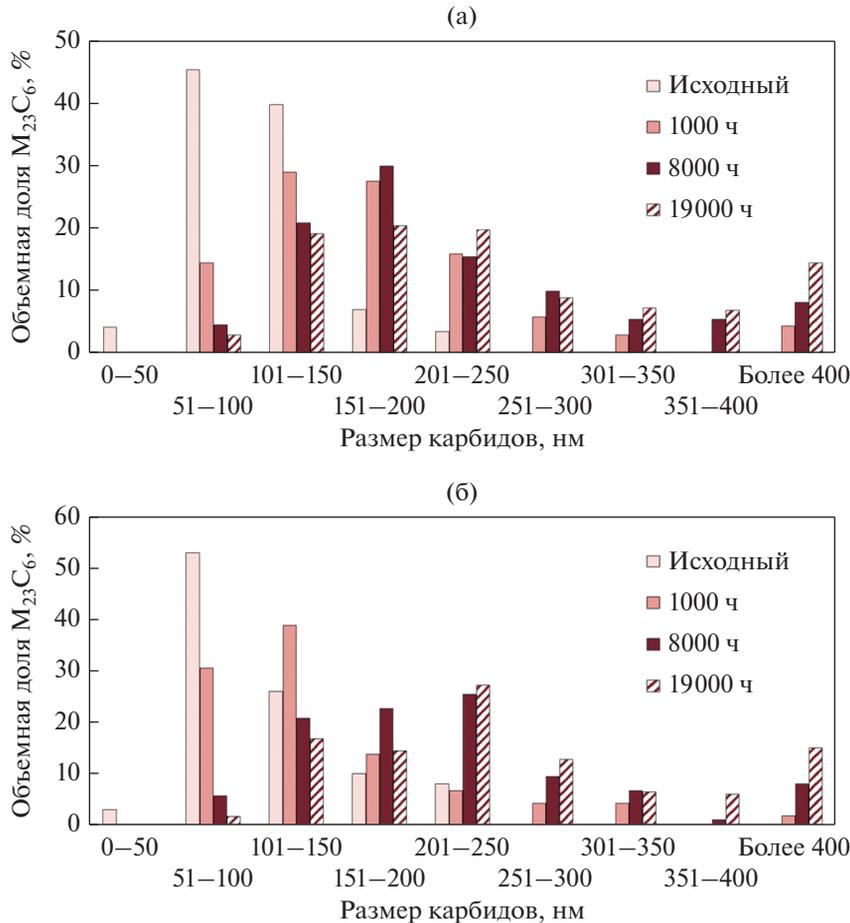


Рис. 9. Распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  по размерам в структуре сталей ЭК181 (а) и ЧС139 (б) после термического старения при 700°C в течение 1000, 8000 и 19000 ч.

Показано, что в интервале старения 19000–22000 ч при температуре старения 650°C в сталях сохраняется частичная ориентация структуры по бывшим мартенситным рейкам, и характер распределения карбидов типа  $M_{23}C_6$  меняется незначительно, что свидетельствует о стабилизации структурного состояния.

4. Наиболее интенсивно процессы распада сорбитной структуры протекают при температуре 700°C. Показано, что максимальная скорость коагуляции карбидов типа  $M_{23}C_6$  наблюдается после 1000 ч старения.

В результате коагуляции для структуры обеих сталей в интервале 1000–19000 ч старения характерен интенсивный рост доли карбидов типа  $M_{23}C_6$  размером свыше 300 нм, что приводит к росту величины их среднего размера после 19000 ч старения более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

Появление в структуре равноосных субзерен размером ~1.2–1.5 мкм в интервале 8000–19000 ч старения приводит к снижению прочности ста-

лей в результате уменьшения эффективности субструктурного механизма упрочнения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odette R., Zinkle S.* Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. Elsevier, 2019. 673 p.
2. *Klueh R.L., Nelson A.T.* Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // *J. Nuclear Mater.* 2007. V. 371. P. 37–52.
3. *Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н., Иолтуховский А.Г., Можанов Е.М., Ревизников Л.И., Цвелев В.В., Чернов В.М., Буланова Т.М., Голованов В.Н., Островский З.О., Шамардин В.К., Блохин А.И., Иванов М.Б., Козлов Э.В., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К.* Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181) // *Перспективные материалы.* 2006. № 6. С. 40–52.
4. *Николаева Н.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Чурюмова Т.А., Котов П.В., Цветкова Е.В., Митрошенков А.В., Прохоренков К.В.* Оптимизация технологии термической обработки труб из ферритно-мартенситных сталей ЭК181, ЧС139 // *ВАНТ.*

- Серия: Материаловедение и Новые Материалы. 2013. № 2. С. 45–58.
5. Сагарадзе В.В., Кочеткова Т.Н., Катаева Н.В., Козлов К.А., Завалишин В.А., Вильданова Н.Ф., Агеев В.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитина А.А. Структура и ползучесть российских реакторных сталей с ОЦК-решеткой // ФММ. 2017. Т. 118. № 5. С. 522–534.
  6. Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Николаева Н.С., Тюменцев А.Н., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Астафурова Е.Г. Термическая стабильность микроструктуры 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей в процессе длительного старения при высоких температурах // Журн. технической физики. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 53–58.
  7. Xiang Xiao, Guoquan Liu, Benfu Hu, Jinsan Wang, Wenbin Ma. Microstructure Stability of V and Ta Microalloyed 12% Cr Reduced Activation Ferrite/Martensite Steel during Long-term Aging at 650°C // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. № 3. P. 311–319.
  8. Xue Hu, Lixin Huang, Wei Yan, Wei Wang, Wei Sha, Yiyin Shan, Ke Yang. Evolution of microstructure and changes of mechanical properties of CLAM steel after long-term aging // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 586. P. 253–258.
  9. Ghassemi–Armaki H., Chen R.P., Maruyama K., Yoshizawa M., Igarashi M. Static recovery of tempered lath martensite microstructures during long-term aging in 9–12% Cr heat resistant steels // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 2423–2425.
  10. Kiyoyuki Shiba, Hiroyasu Tanigawa, Takanori Hirose, Hideo Sakasegawa, Shiro Jitsukawa. Long-term properties of reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion reactor blanket system // Fusion Engineering and Design. 2011. V. 86. P. 2895–2899.
  11. Ping Hu, Wei Yan, Wei Sha, Wei Wang, Yiyin Shan, Ke Yan. Microstructure Evolution of a 10Cr Heat-Resistant Steel during High Temperature Creep // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. № 4. P. 344–351.
  12. Yuantao Xu, Yihong Nie, Mingjia Wang, Wei Li, Xuejun Jin. The effect of microstructure evolution on the mechanical properties of martensite ferritic steel during long-term aging // Acta Mater. 2017. V. 131. P. 110–122.
  13. Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1976. 216 с.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.715:539.25

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА  
НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА Al–Si,  
ЛЕГИРОВАННОГО Mg, Mn, Fe, Ni И Cu**

© 2022 г. О. В. Гусакова<sup>а</sup>, С. В. Гусакова<sup>б</sup> \*, В. Г. Шепелевич<sup>б</sup>

<sup>а</sup>УО “Международный экологический институт им. А.Д. Сахарова БГУ”,  
ул. Долгобродская, 23, Минск, 220070 Беларусь

<sup>б</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: Husakova@bsu.by

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 23.01.2022 г.

Микроструктуру, зеренную структуру и элементный состав сплава Al–11.8Si–0.6Mg–0.4Mn–0.6Fe–0.8Ni–1.7Cu (концентрация элементов дана в массовых процентах), полученного при скоростях охлаждения расплава  $10^2$  и  $10^5$  К/с, исследовали методами растровой электронной микроскопии, дифракции обратно отраженных электронов, рентгеноспектрального микроанализа. Увеличение скорости охлаждения расплава от  $10^2$  до  $10^5$  К/с обеспечивает измельчение структурных составляющих сплава (размеров зерен, частиц интерметаллических соединений и кремния) на два порядка. Фольга, полученная при скорости охлаждения расплава  $10^5$  К/с, имеет слоистую микроструктуру в поперечном сечении. Высокоскоростное затвердевание обеспечивает постоянство концентрации элементов в слоях. Дано объяснение формирования наноразмерных включений в слое фольги, прилегающем к кристаллизатору. Определен состав субмикронных (до 200 нм) соединений локализованных по границам эвтектических зерен в слое у свободно затвердевающей стороны.

*Ключевые слова:* силумины, модифицирование, высокоскоростное затвердевание

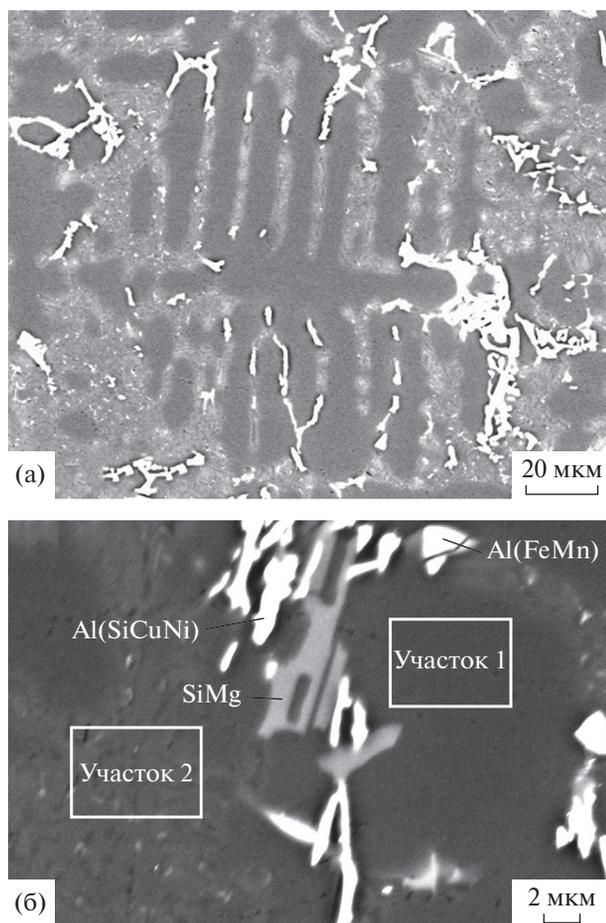
**DOI:** 10.31857/S0015323022050035

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Al–Si (силумины) относятся к высоколиквидным материалам, что объясняется совокупностью их свойств: низкой плотностью и хорошими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, сравнительно низкой стоимостью. Основными факторами, определяющими механические свойства силуминов, являются форма и размер частиц кремния. Подавляющее количество научных работ посвящено поиску способов измельчения включений кремния и изменения их формы от пластинчатой к глобулярной. С этой целью используются: различные модифицирующие добавки [1], микролегирование [2, 3], затвердевание при воздействии внешних полей [4, 5], а также повышение скорости затвердевания [6]. Высокоскоростное затвердевание реализуется при лазерной плавке [7], распылении дисперсных порошков в различные среды [8], закалке из расплава [9].

Метод закалки из расплава, позволяющий получить материалы в виде фольги, технологически легко реализуем, относится к энерго- и ресурсосберегающим и обеспечивает достижение высо-

ких и сверхвысоких скоростей охлаждения расплава до  $10^7$  К/с. Исследованию микроструктуры и свойств силуминов, посвящено большое количество работ, в том числе обзорных [9], в которых подчеркивается возможность направленно модифицировать микроструктуру силуминов и повысить их эксплуатационные характеристики при высокоскоростном затвердевании. Установлено, что высокоскоростное затвердевание обеспечивает повышение растворимости и образование наноразмерных включений Si в  $\alpha$ -Al [10, 11]. Изучено влияние многих химических элементов на фазообразование в сплавах Al–Si [12–14]. Особое внимание уделяется способам улучшения микроструктуры железосодержащих силуминов, что связано с низкой стоимостью их производства из отходов. Показано, что в сплаве АК12оч, содержащем до 0.2 ат. % Fe [15], высокоскоростное затвердевание эффективно подавляет рост крупных пластинчатых включений  $\beta$ -фазы (Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si) без дополнительного легирования. Для изменения формы и размеров  $\beta$ -фазы используется также легирование Mn, Mg или Ni [16, 17]. Подавляющее большинство работ по исследованию микроструктуры



**Рис. 1.** Микроструктура массивного образца сплава Al-11.8Si-0.6Mg-0.4Mn-0.6Fe-0.8Ni-1.7Cu: а – общий вид, б – участок, содержащий отдельные элементы.

направлено на анализ размеров частиц первичного и эвтектического кремния.

Вместе с тем в большинстве публикаций приводятся результаты исследования стороны фольги, прилегающей к кристаллизатору, и свободно затвердевающей стороны, что не дает полноценного представления о фазовом составе и микроструктуре. Только в единичных публикациях изучается микроструктура фольги в поперечном сечении. В исследованиях, использующих для анализа микроструктуры просвечивающую электронную микроскопию, рассматриваются небольшие участки без указания местоположения их в фольге. Все это приводит к неполной картине и, иногда, к неточным представлениям о структуре фольги. Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования структуры сплава Al – 11.8Si – 0.6Mg – 0.4Mn – 0.6Fe – 0.8Ni – 1.7Cu (концентрация элементов дана в мас. %) при различных условиях затвердевания, достигаемых при скоростях охлаждения расплава  $10^2$  и  $10^5$  К/с.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Массивный образец и быстрозатвердевающая фольга получали из сплава Al – 11.8 мас. % Si – 0.6 мас. % Mg – 0.4 мас. % Mn – 0.6 мас. % Fe – 0.8 мас. % Ni – 1.7 мас. % Cu (в дальнейшем Al-11.8Si-0.6Mg-0.4Mn-0.6Fe-0.8Ni-1.7Cu).

Массивный образец был отлит в графитовую изложницу толщиной 4 мм. Скорость охлаждения расплава при этом оценивалась равной  $10^2$  К/с [3]. В методе сверхбыстрой закалки из расплава фольгу получали при растекании расплава по внутренней поверхности медного полированного барабана-кристаллизатора диаметром 200 мм, вращающегося со скоростью 25 об./с. Капля расплава при падении на барабан разделяется на несколько частей различного объема, что обеспечивает образование пластин фольги разной толщины от 80 до 170 мкм. Параметры микроструктуры фольги зависят от ее толщины. В данной работе представлены результаты исследования фольги толщиной 100 мкм. Скорость охлаждения расплава при такой толщине фольги оценивается равной  $10^5$  К/с [9].

Для исследований pripravивали поперечные шлифы фольги и шлифы массивных образцов. Для приготовления шлифов образцы размещали в капсуле, заливали затвердевающей смолой, и полировали на установке TegraPol 25 по методике и с использованием реактивов фирмы Struers. Микроструктуру и зеренную структуру поверхностей фольги (прилегающей к кристаллизатору и затвердевающей на воздухе) исследовали без предварительной подготовки. Изображения микроструктуры получали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1455VP в отраженных электронах. Зеренную структуру анализировали методом дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ). Для определения элементного состава использовали метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), реализованный на энергодисперсионном беззотном спектрометре Aztec Energy Advanced X-Max 80, позволяющий получить информацию о составе с заданного участка поверхности в слое глубиной 3–4 мкм в зависимости от анализируемых элементов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Изображения микроструктуры массивного образца (скорость охлаждения расплава  $10^2$  К/с) сплава Al-11.8Si-0.6Mg-0.4Mn-0.6Fe-0.8Ni-1.7Cu при различных увеличениях приведены на рис. 1.

В микроструктуре массивного образца присутствуют крупные, с размером до 100 микрон, первичные дендриты твердого раствора на основе алюминия –  $\alpha$ -Al (темные участки на рис. 1а), эвтектическая смесь фаз Al и Si в междендритном

**Таблица 1.** Концентрация элементов  $C_M$  и среднее квадратическое отклонение  $\sigma$  в слоях фольги сплава Al–11.8Si–0.6Mg–0.4Mn–0.6Fe–0.8Ni–1.7Cu

Элемент	Слой <i>A</i>		Слой <i>C</i>		Слой <i>B</i>	
	$C_M$ , мас. %	$\sigma$	$C_M$ , мас. %	$\sigma$	$C_M$ , мас. %	$\sigma$
Al	84.2	0.3	83.4	0.3	83.9	0.3
Si	11.1	0.2	11.7	0.2	11.6	0.2
Mg	0.9	0.1	0.8	0.1	0.9	0.1
Mn	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1
Fe	0.8	0.1	0.6	0.1	0.7	0.1
Ni	0.8	0.1	1.2	0.1	0.7	0.1
Cu	1.9	0.2	2.0	0.2	1.8	0.2

пространстве (серые участки) и включения, содержащие легирующие элементы (светлые участки). Методом рентгеноспектрального микроанализа определен состав участков 1 и 2, выделенных на рис. 1б. Установлено, что в объеме дендрита  $\alpha$ -Al (участок 1) концентрация кремния составляет 1.3 мас. %, тогда как в междендритном объеме эвтектической смеси алюминия и кремния она достигает 23.7 мас. % (участок 2). В массивном образце, полученном при скорости охлаждения расплава  $10^2$  К/с, растворимость Si в  $\alpha$ -Al выше равновесной, которая равна нескольким сотым долям процента. Интересно отметить, что в нелегированном сплаве АК12оч (Al–12.6 мас. % Si–0.4 мас. % Fe) при скоростях охлаждения расплава  $10^2$  К/с содержание Si в  $\alpha$ -Al составляет 0.4 мас. %, а его концентрация в эвтектической смеси равна 14.1 мас. % [10]. Повышение концентрации Si в  $\alpha$ -Al может быть связано с тем, что в исследуемом сплаве в дендритах алюминия в небольшом количестве содержатся легирующие элементы: 0.31Mg, 0.1 Mn, 0.06Fe, 0.07Ni, 0.56Cu (в мас. %). Эти элементы могут входить в твердый раствор в виде атомов замещения, искажая кристаллическую решетку Al и способствуя повышению растворимости Si до 1.3 мас. %, а также могут образовываться наноразмерные включения или кластеры, содержащих Si, не выявляемые методом РЭМ. В любом случае, добавление металлов модифицирует состав фазы  $\alpha$ -Al, занимающей основной объем в сплаве.

На изображении микроструктуры фольги сплава Al–11.8Si–0.6Mg–0.4Mn–0.6Fe–0.8Ni–1.7Cu в поперечном сечении (рис. 2) можно выделить три слоя: слой *A*, прилегающий к поверхности кристаллизатора, средний слой *C* и слой *B* прилегающий к свободно затвердевающей стороне фольги. В слое *A*, толщиной 10 мкм, присутствуют наноразмерные включения, равномерно распределенные в объеме. Слой *C* имеет характерную для доэ-

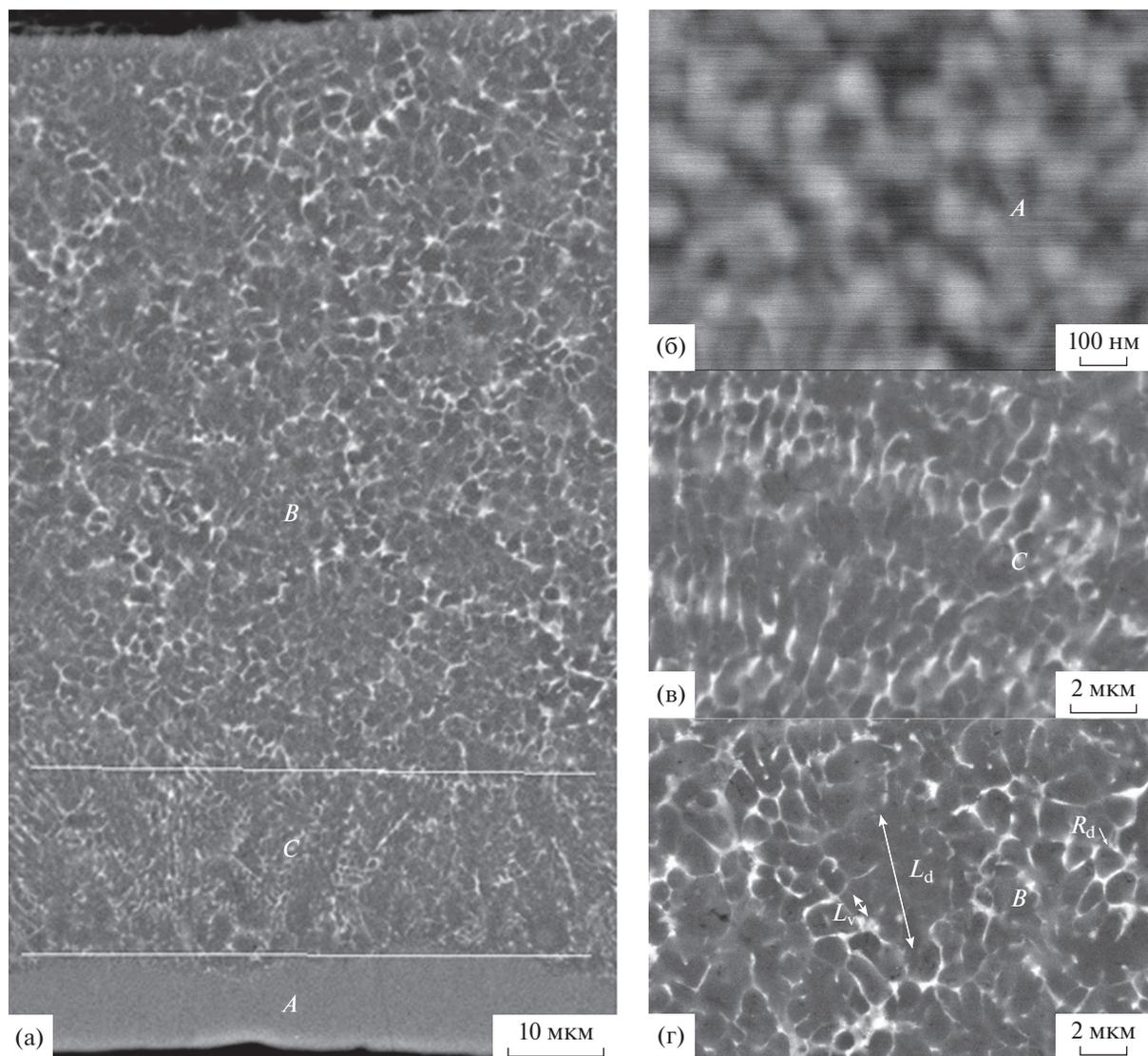
втектических силуминов ячеистую микроструктуру со средним размером ячеек 1.0 мкм [18]. На завершающей стадии (слой *B*) кристаллизация протекает с образованием дендритов  $\alpha$ -Al, как показано на рис. 2г. На свободно затвердевающей поверхности слоя *B* длина основной ветви дендрита  $L_d$  достигает 12.2 мкм, средний радиус закругления ветвей дендрита  $R_d$  равен 0,7 мкм и расстояние между ветвями дендрита  $L_v$  – 1.5 мкм.

Методом РСМА определен элементный состав в слоях фольги при сканировании участков слоев размером  $10 \times 100$  мкм. Значения концентрации элементов  $C_M$  и среднее квадратическое отклонение  $\sigma$  представлены в табл. 1.

Концентрация легирующих элементов в слоях практически одинакова. Небольшое снижение концентрации кремния наблюдается в слое *A*, прилегающем к поверхности кристаллизатора.

На рис. 3 приведены результаты исследования распределения Al и Si вдоль линии сканирования  $L-L^1$  на границе слоя *A* и слоя *C*. В слое *A* компоненты сплава распределены однородно, а концентрация кремния несколько ниже, чем в исходном сплаве и остальных слоях, как показано в табл. 1. В слое *C* выявляются максимумы в распределении Si и Al, что соответствует фазе  $\alpha$ -Al в объеме ячейки и оттеснению Si к ее границе. На границах ячеек наблюдается светлый слой, в котором локализованы Si и легирующие элементы. Определение фазового состава частиц требует дальнейших исследований. Ранее в фольге сплава Al–Si–Fe–Mn в слое *A* нами было установлено образование частиц Si и рентгеноаморфных частиц соединения Al–(FeMn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> [19].

Изображение микроструктуры свободно затвердевающей поверхности слоя *B* и распределение Mn, Fe, Ni и Cu вдоль линии сканирования  $L-L^1$  представлено на рис. 4. Микроструктура свободно затвердевающей поверхности слоя *B*



**Рис. 2.** Изображение микроструктуры фольги сплава Al–11.8Si–0.6Mg–0.4Mn–0.6Fe–0.8Ni–1.7Cu в поперечном сечении: (а) общий вид; (б, в, и г) изображения при большем увеличении микроструктуры слоев А, С и В, соответственно.

представляет собой дендриты твердого раствора на основе  $\alpha$ -Al (темные участки), а также участки эвтектики с ультрадисперсными пластинками Si (светлые участки, показанные белыми стрелками). На границах зерен и вервей дендритов располагаются интерметаллические выделения, за счет которых границы очерчены белым слоем. В отличие от внутренней микроструктуры слоя В, в микроструктуре его свободно затвердевающей поверхности присутствуют округлые включения. Образование таких включений на поверхности фольги, возможно, связано с затвердеванием в свободном пространстве, неограниченном областью затвердевших первичных дендритов  $\alpha$ -Al. В находящемся на поверхности тонком слое расплава оттесненные к краям дендрита легирующие элементы свободно затвердевают в виде частиц, при-

обретающих форму с наименьшей поверхностной энергией – шарообразную форму.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, приведенным на рис. 4б, яркие светлые участки принадлежат интерметаллическому включению, содержащему Fe, Mn и Ni в одинаковых атомных пропорциях. Ранее [19] было показано, что при высокоскоростном затвердевании сплава Al–Si–Fe–Mn наблюдается образование частиц фазы Al–(FeMn) $_3$ Si $_2$ . Можно предположить, что дополнительное легирование Ni приводит к образованию соединений Al–(FeMnNi) $_3$ Si $_2$ . Менее яркие светлые включения содержат медь и никель.

Методом дифракции обратно отраженных электронов исследована зеренная структура сплава Al–11.8Si–0.6Mg–0.4Mn–0.6Fe–0.8Ni–1.7Cu на по-

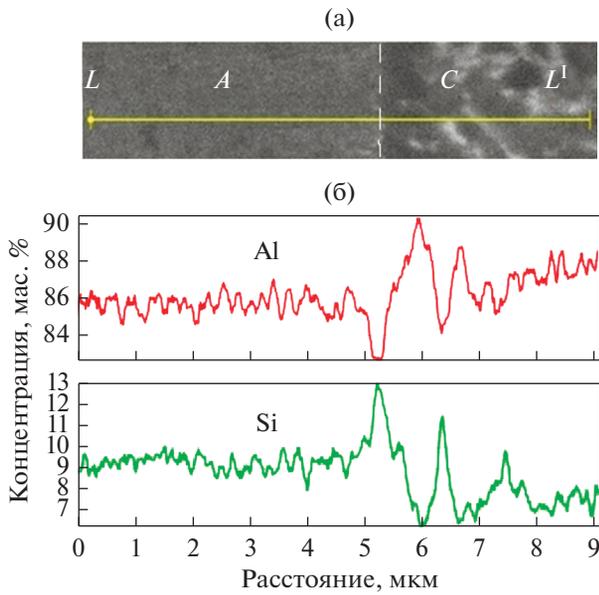


Рис. 3. Микроструктура (а) и распределение Al и Si вдоль линии сканирования  $L-L^1$  в слоях A и C (б).

верхности фольги, прилегающей к кристаллизатору (слоя A), и свободно затвердевающей поверхности слоя B. Поверхности исследовали без предварительной полировки. На рис. 5а и 5б представлены карты ориентации ДОЭ для Al с наложенными большеугловыми границами зерен ( $БУГ \geq 10$  град) и условные обозначения для карты ориентации – обратная полюсная фигура. Средний размер зерен на поверхности A составляет 3.7 мкм, на поверхности B – 4.1 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученным результатам в слоях C и B, суммарная толщина которых составляет 90% толщины фольги, содержание элементов одинаково. Это позволяет предположить, что при высокоскоростном затвердевании исследуемого сплава отсутствует постоянная сегрегация компонент, а слоистая микроструктура формируется в результате неравновесной кинетики кристаллизации. Наблюдаемая микроструктура сходна с микроструктурой доэвтектического силумина с невысоким содержанием кремния [20].

В рассматриваемом методе получения фольги высокая скорость охлаждения расплава определяется условиями теплоотдачи от тонкого слоя расплава к массивной подложке. Согласно закону Ньютона–Рихмана в случае стационарных процессов количество тепла Q, передаваемое от горячего тела с температурой T<sub>1</sub> к холодному T<sub>2</sub> через площадь S за время t, описывается выражением:

$$Q = \alpha_0 (T_1 - T_2) St, \tag{1}$$

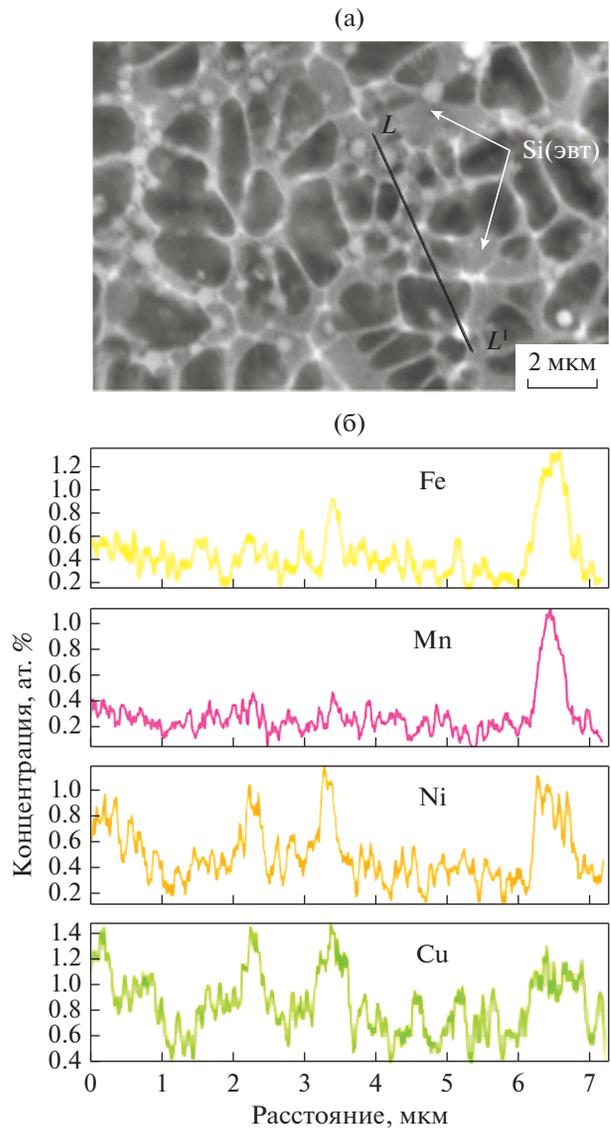
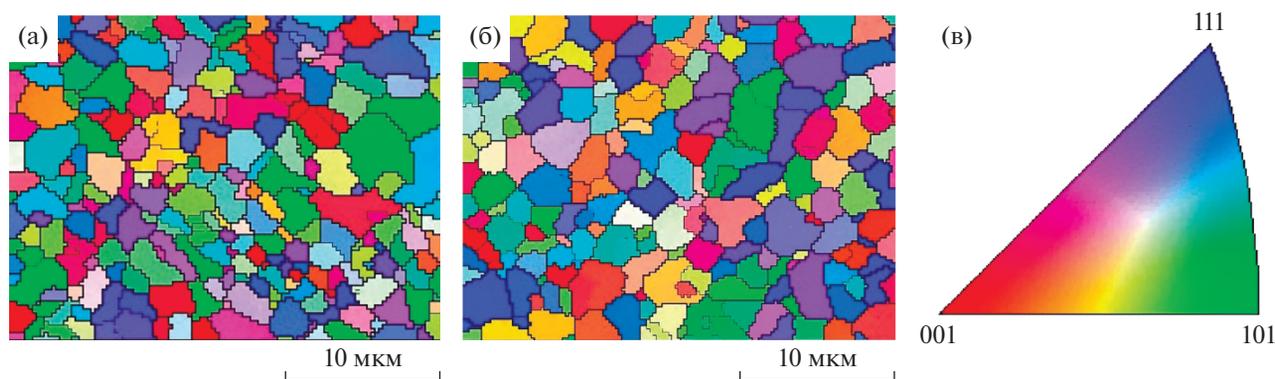


Рис. 4. Микроструктура свободно затвердевающей поверхности (а) и распределение Fe, Mn, Ni и Cu вдоль линии сканирования  $L-L^1$  (б).

где  $\alpha_0$  – коэффициент теплоотдачи на границе расплава и подложки.

Коэффициент  $\alpha_0$  в общем случае зависит от разницы температур  $T_1 - T_2$ , теплопроводности, теплоемкости и плотности тел, характера контактного взаимодействия, наличия фазовых переходов и выделяемой или поглощаемой при этом энергии и т.д. Коэффициента теплоотдачи  $\alpha_0$  является измеряемой величиной, зависящей от условий эксперимента. При высокоскоростном затвердевании измерение значения  $\alpha_0$  является сложной экспериментальной задачей. Простейший вариант оценки значения  $\alpha_0$  предложен в работе [21], в которой  $\alpha_0$  рассчитывался как отношение коэффициента теп-



**Рис. 5.** Зеренная структура фольги сплава  $\text{Al-11.8Si-0.6Mg-0.4Mn-0.6Fe-0.8Ni-1.7Cu}$ : а – поверхность, прилегающая к кристаллизатору б – свободно затвердевающая поверхность, в – условные обозначения для карты ориентации – обратная полюсная фигура.

лопроводности воздушного зазора к средней величине неровностей поверхности кристаллизатора и составлял  $1.5 \times 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup> с). Более точные значения  $\alpha_0$  получают при измерении температуры расплава в процессе затвердевания и подгонки решения задачи теплопередачи к экспериментальным результатам [22, 23]. В работе [24] учтена рекалесценция и показано, что процессы затвердевания определяются значением коэффициента теплопередачи  $\alpha_1$  на границе раздела фаз расплав–твердое тело, уменьшающимся с течением времени.

Коэффициент контактной теплопередачи на границе расплав–кристаллизатор имеет максимальное значение в начальный момент касания расплавом кристаллизатора и может достигать  $10^7$  Вт/(м<sup>2</sup> с) [23, 24]. На этом этапе могут реализоваться условия, при которых достигается критическая скорость перемещения границы раздела жидкой и твердой фаз  $V_{\text{крит}}$ , равная или превосходящая скорость диффузии примеси в расплаве. В этом случае протекает безразделительная кристаллизация [25].

Микроструктура слоя А фольги формируется в результате кристаллизации пересыщенного твердого раствора на основе Al с размерами зерен в несколько микрон. В результате непрерывного распада  $\alpha$ -Al образуются наноразмерные частицы Si и рентгеноаморфные частицы соединения  $\text{Al-(FeMn)}_3\text{Si}_2$ . [19]. Достижимая степень пересыщения твердого раствора зависит от скорости движения границы раздела твердое тело – расплав. Можно предположить, что в нашем случае скорость перемещения границы раздела фаз близка к критической. Поэтому, при высокой концентрации Si некоторая его доля оттесняется к границе, образуя на ней тонкий слой.

В процессе увеличения толщины затвердевающего слоя коэффициент теплопередачи  $\alpha_1$  на границе фаз уменьшается, поскольку теплопередача к поверхности кристаллизатора осуществляется че-

рез затвердевший слой. Одновременно продолжается выделение скрытой теплоты кристаллизации, что приводит к снижению переохлаждения перед фронтом затвердевания, а значит и уменьшению скорости перемещения границы раздела фаз, пропорциональной переохлаждению расплава. При скорости перемещения границы раздела фаз меньше  $V_{\text{крит}}$  прекращается полный захват примеси плоским фронтом. Примесные атомы не успевают диффундировать в объем расплава и не могут быть поглощены кристаллической фазой. В этом случае перестает быть устойчивым плоский фронт границы раздела фаз, и начинается ячеистая стадия кристаллизации. Часть атомов металлов, введенных в сплав, и кремний оттесняются к границам ячеек и образуют слой толщиной не более 100 нм, содержащий легирующие металлы и кремний. В слое С толщина ячеек постепенно увеличивается, а длина уменьшается, что соответствует снижению скорости кристаллизации.

Основной объем фольги (слой В) исследуемого сплава занимают первичные дендриты твердого раствора на основе алюминия. Эвтектический кремний в междендритном пространстве имеет вид ультрадисперстных пластин, толщиной 100–150 нм. Регулярная дендритная микроструктура в слое В формируется при практически постоянном градиенте температуры в условиях существенно меньшего переохлаждения, чем начальное переохлаждение расплава.

Можно предположить, что обнаруженная близость размеров зерен  $\alpha$ -Al на внешних поверхностях слоев А и В, обусловлена высокой скоростью кристаллизации первичной фазы алюминия и слабой зависимостью скорости зародышеобразования от изменения условий затвердевания по толщине фольги.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы.

При средней скорости охлаждения расплава  $10^2$  К/с легирование Mg, Mn, Fe, Ni и Cu оказывает модифицирующее действие, приводящее к повышению концентрации кремния в  $\alpha$ -Al.

Увеличение скорости охлаждения расплава от  $10^2$  до  $10^5$  К/с в силумине Al–11.8Si–0.6Mg–0.4Mn–0.6Fe–0.8Ni–1.7Cu обеспечивает:

- измельчение зерен твердого раствора на основе Al на два порядка (от ста до единиц микрон),
- изменение формы и размеров интерметаллидов на основе легирующих элементов от микронных пластинчатых до наноразмерных глобулярных,
- уменьшение размеров кристаллов эвтектического кремния от микрон до нанометров,
- формирование слоистой микроструктуры в поперечном сечении фольги.

Можно предположить, что, в результате неравновесной кинетики кристаллизации в слое фольги, прилегающем к кристаллизатору, происходит подавление эвтектической реакции, протекает безразделительная кристаллизация пересыщенного твердого раствора на основе Al, его последующий непрерывный распад и выделение наноразмерных глобулярных частиц кремния и интерметаллидов на основе тугоплавких легирующих элементов.

Рекалесценция и ухудшение теплоотвода в слоях B и C приводит к ячеисто-дендритному затвердеванию, образованию дисперсных глобулярных частиц интерметаллических соединений на границах ветвей дендритов и наноразмерных пластин кремния в междендритном пространстве.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волочко А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития // Литье и металлургия. 2015. № 4(81). С. 38–45.
2. Jiqiang Chen, Chao Liu, Feng Wen, Hongjin Zhao, Renguo Guan. Effect of micro alloying and tensile deformation on the internal structures of eutectic Si phase in Al–Si alloy // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 3. P. 4682–4691.
3. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларус. Навука, 2009. 192 с.
4. Shaodong Hu, Yanchao Dai, Annie Gagnoud, Yves Fautrelle, Rene Moreau, Zhongming Ren, Kang Deng, Chuanjun Li, Xi Li. Effect of a magnetic field on macro segregation of the primary silicon phase in hypereutectic Al–Si alloy during directional solidification // J. Alloys Compounds. 2017. V. 722. P. 108–115.
5. Mingjun Li, Naoki Omura, Yuichiro Murakami, Isao Matsui, Shuji Tada. A comparative study of the primary phase formation in Al–7 wt % Si and Al–17 wt % Si alloys solidified by electromagnetic stirring processing // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. P. 101146.
6. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Основные проблемы литья силуминов. Пути решения // Литье и металлургия. 2016. № 3(84). С. 28–30.
7. Khalil A.M., Loginova I.S., Solonin A.N., Mosleh A.O. Controlling liquation behavior and solidification cracks by continuous laser melting process of AA–7075 aluminum alloy // Materials Letters. 2020. V. 277. P. 128364.
8. Seung Chae Yoon, Soon-Jik Hong, SunIg Hong, Hyoung Seop Kim Mechanical properties of equal channel angular pressed powder extrudates of a rapidly solidified hypereutectic Al–20 wt. % Si alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 449–451. P. 966–970.
9. Jones H. Formation of phases and microstructures by rapid solidification processing: an update // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 179. P. 14180(1–7).
10. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г., Александров Д.В., Стародумов И.О. Особенности формирования структуры сплава Al–12.2Si–0.2Fe при сверхбыстрой закалке из расплава // Расплавы. 2020. № 2. С. 138–148.
11. Zhongwei Chen, Yimin Lei, Haifang Zhang. Structure and properties of nanostructured A357 alloy produced by melt spinning compared with direct chill ingot // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. P. 7473–7477.
12. Liao Hengcheng, Tang Yunyi, Suo Xiaojing, Li Guangjin, Hu Yiyun, Uday S. Dixit, Petrov Pavel. Dispersoid particles precipitated during the solute ionizing course of Al–12 wt % Si–4 wt % Cu–1.2 wt % Mn alloy and their influence on high temperature strength // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 699. P. 201–209.
13. Dong Tianshun, Cui Chunxiang, Liu Shuangjin, Yang Lijun, Sun Jibing. Influence of Rapid Solidification of Cu–P Intermediate Alloy on Wear Resistance of Al–Si alloy // Rare Metal Mater. Eng. 2008. V. 37. № 4. P. 0686–0689.
14. Shuan Liua, Xin Zhanga, He-Li Peng, Xing Han, Hong-Yu Yanga, Tao-Tao Li, Lin Zhu, Shuang Zhang, Feng Qiu, Zhi-Hao Ba, Shu-Ming Chen, Wei Zhou, Qi-Chuan Jianga. In situ nanocrystals manipulate solidification behavior and microstructures of hypereutectic Al–Si alloys by Zr-based amorphous alloys // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 3. P. 4644–4654.
15. Tong Gao, Zeng-Qiang Li, Yao-Xian Zhang, Xiang-Fa Liu. Evolution Behavior of c-Al<sub>3,5</sub>FeSi in Mg Melt and a Separation Method of Fe from Al–Si–Fe Alloys // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2018. V. 31. P. 48–54.
16. Johansen I., Roven H.J. Mechanical properties of a rapidly solidified Al–Si–Ni–Mn alloy // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 179/180. P. 605–608.
17. Zhang Z., Tezuka H., Kobayashi E., Sato T. Effects of the Mn/Fe ratio and cooling rate on the modification of Fe intermetallic compounds in cast A356 based alloy with different Fe contents // Mater. Trans. 2001. V. 54. № 8. P. 1484–1490.
18. Gusakova O., Shepelevich V., Alexandrov D.V., Starodumov I.O. Formation of the microstructure of rapidly so-

- lidied hypoeutectic Al–Si alloy // *Eur. Phys. J. Special Topics*. 2020. V. 229. P. 417–425.
19. *Шепелевич В.Г., Гусакова О.В., Гусакова С.В.* Структурно-фазовое состояние сплавов Al–Si–Fe–Mn при высокоскоростном затвердевании // *Материалы МНТК “Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии”* 21–23 апреля 2021. Могилев. Беларусь. С. 160–161.
  20. *Шепелевич В.Г., Гусакова О.В., Александров Д.В., Стародумов И.О.* Влияние скорости охлаждения расплава на микроструктуру сплава Al–Si–Mn // *Материалы 5-ой МНПК “Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния”* 15–17 мая 2019. Минск. С. 273–275.
  21. *Калиниченко А.С., Кривошеев Ю.К.* Определение глубины переохлаждения расплава и характера структурообразования при закалке из жидкого состояния // *Литье и металлургия*. 2001. № 3. С. 60–65.
  22. *Wang W., Qiu H.-H.* Interfacial thermal conductance in rapid contact solidification process // *Intern. J. Heat and Mass Transfer*. 2002. V. 45. P. 2043–2053.
  23. *Martorano M.A., Capocchi J.D.T.* Heat transfer coefficient at the metal–mould interface in the unidirectional solidification of Cu–8% Sn alloys // *Intern. J. Heat and Mass Transfer*. 2000. V. 43. P. 2541–2552.
  24. *We P.S., Yeh F.B.* Heat Transfer Coefficient in Rapid Solidification of a Liquid Layer on a Substrate // *J. Heat Transfer*. 2000. V. 122. P. 792–799.
  25. *Галенко П.К., Херлах Д.М.* Бездиффузионный рост кристаллов в эвтектической системе при высокоскоростном затвердевании // *ЖЭТФ*. 2006. Т. 130. Вып. 1(7). С. 171–180.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.295:539.25

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ  $\alpha + \alpha_2$ -СТРУКТУРЫ  
В МОДЕЛЬНЫХ ПСЕВДО  $\alpha$ -СПЛАВАХ ТИТАНА**

© 2022 г. А. А. Попов<sup>a, b</sup>, Е. Н. Попова<sup>a, b</sup>, М. С. Карабаналов<sup>a</sup>, Н. А. Попов<sup>a, b, \*</sup>,  
К. И. Луговая<sup>a</sup>, Д. И. Давыдов<sup>a, b</sup>, А. В. Корелин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

\*e-mail: n.a.popov@urfu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Изучено влияние исходной структуры, созданной закалкой из различных фазовых областей, в сплавах титана с 10 мас. % алюминия, дополнительно легированных молибденом, ниобием, цирконием и/или оловом, на формирование структуры в процессе длительной изотермической выдержки при 650°C. Показано, что в сплавах, закаленных из  $\beta$ -области на  $\alpha'$ -мартенсит, в процессе отпуска происходит распад мартенсита с образованием в пределах исходных мартенситных пластин смеси  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз. При этом образование  $\alpha_2$ -фазы осуществляется по механизму зарождения и роста. В сплавах, закаленных из двухфазной области, в кристаллитах первичной  $\alpha$ -фазы происходит спинодальный распад и формируется  $\alpha + \alpha_2$ -структура с большим количеством антифазных границ.

*Ключевые слова:* титановые сплавы, электронная микроскопия, интерметаллиды, фазовые превращения

**DOI:** 10.31857/S0015323022050138

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов повышения служебных свойств жаропрочных сплавов титана является создание термически стабильной структуры за счет управления процессами образования атомно-упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы [14]. При этом в работе [4] установлено, что в титановых сплавах  $\alpha_2$ -фаза всегда выделяется из  $\alpha$ -фазы, причем, в зависимости от состава сплава и термокинетических условий, это превращение может протекать как по механизму зарождения и роста, так и по гомогенному механизму, характерному для фазовых превращений 2-го рода. При этом в первом случае когерентность межфазной  $\alpha_2/\alpha$  границы либо сохраняется до комнатной температуры, либо при достаточно медленном охлаждении и многокомпонентном легировании нарушается частично или полностью. Упрочняющие частицы  $Ti_3Al$  равномерно распределены по телу зерна, что значительно снижает подвижность дислокаций, особенно при повышенных температурах, но способствует проявлению хрупкости при пониженных температурах [5–7].

Можно полагать, что в случае фазового превращения второго рода, когерентность границ должна сохраняться достаточно длительное время. В этом

случае при относительно крупных размерах упорядоченных областей можно избежать эффекта охрупчивания и, тем самым, создать сплав с термически стабильной двухфазной  $\alpha + \alpha_2$ -структурой. Для реализации различных механизмов формирования  $\alpha + \alpha_2$ -структуры необходимо сформировать разные исходные структурные состояния и исследовать процессы, которые обеспечивают распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора с образованием упорядоченной фазы. Как было показано в работе [8], различные структурные состояния, полученные закалкой с разных температур, способствуют протеканию разных механизмов распада метастабильного  $\alpha$ -твердого раствора. Кроме того, на наш взгляд, повысить термическую стабильность двухфазной структуры можно, снизив несоответствие решеток  $\alpha$ - и  $\alpha_2$ -фаз за счет легирования. Создание сплава с минимальным несоответствием позволит обеспечить пониженную удельную поверхностную энергию и, следовательно, дополнительную термическую стабильность структуры.

В работе [9] установлено, что в сплавах  $Ti-10$  мас. %  $Al$ , дополнительно легированных молибденом, ниобием, цирконием и/или оловом, после закалки из  $\beta$ -области формируется  $\alpha'$ -мар-

**Таблица 1.** Химический состав исследуемых сплавов

Обозначение сплава	Химический состав, мас. %						
	Al	Mo	Nb	Zr	Sn	O	Ti
Ti10Al	9.60	–	–	–	–	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb	9.58	1.20	1.41	–	–	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	9.60	1.21	1.39	4.34	–	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	9.62	1.20	1.40	–	3.20	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	9.61	1.19	1.42	4.35	3.22	0.18	Остальное

тенсит с пакетной морфологией. Легирование способствует увеличению дисперсности структуры. В сплавах, закаленных из двухфазной области, формируется  $\alpha + \alpha'$ -структура с небольшим количеством  $\alpha_2$ -фазы. Целью данной работы является изучение процесса формирования  $\alpha + \alpha_2$ -структуры в зависимости от исходной структуры, полученной закалкой с температур 1200 ( $\beta$ -область) и 950°C ( $\alpha + \beta$ )-область, при изотермической выдержке.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

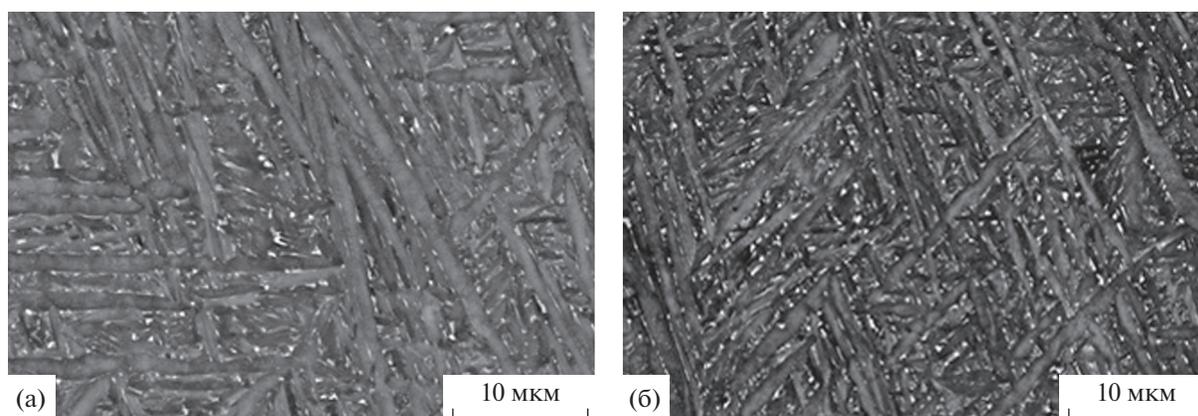
Материалом исследования служили слитки из титановых сплавов, массой по 40 г., полученные в дуговой электрической печи Heraeus L200d, химический состав которых представлен в табл. 1. Слитки гомогенизировали в вакуумной печи при температуре 1200°C в течение 3-х ч с последующим медленным охлаждением. Термическую обработку осуществляли закалкой в воде от температур 1200 ( $\beta$ -область) и 950°C ( $\alpha + \beta$ )-область. Последующую изотермическую выдержку осуществляли при температуре 650°C с выдержками до 300 ч в муфельной печи. Выбор температуры обусловлен как максимально возможной темпе-

ратурой эксплуатации сплавов титана, так и наибольшей полнотой  $\alpha \rightarrow \alpha_2$ -превращения [10].

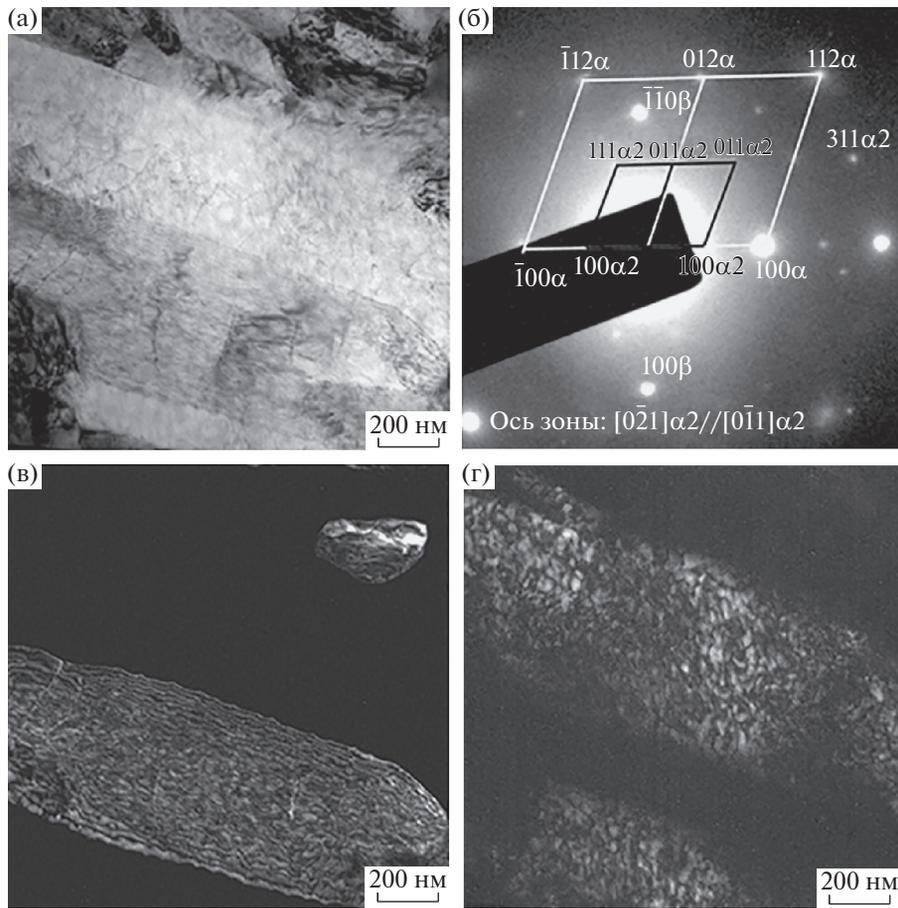
Основными методами исследования служили растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия, выполненные на микроскопах AURIGA CrossBeam и JEM2100 соответственно, и рентгеноструктурный анализ, проведенный на дифрактометре Bruker D8-Advance в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta = 20^\circ - 75^\circ$ . Погрешность в определении периода фаз не превышала  $\pm 0.0001$  нм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

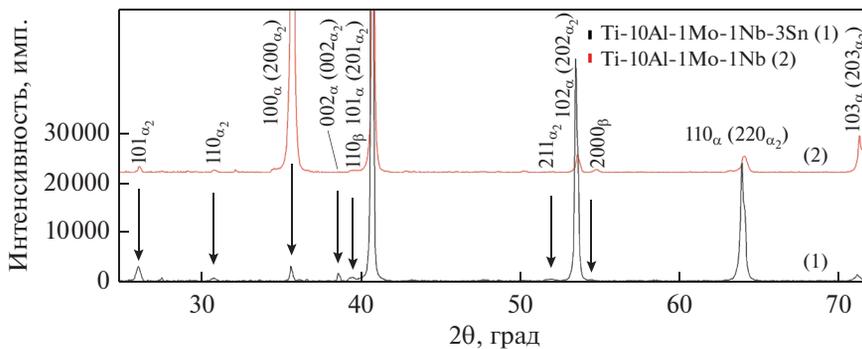
Как следует из результатов исследований для сплавов, закаленных из  $\beta$ -области на мартенсит, проведение отпуска при 650°C привело к распаду мартенсита с образованием высокодисперсной смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Кроме того, в отпущенном состоянии во всех изученных сплавах  $\beta$ -фаза присутствует в межпластинчатых стыках (рис. 1). Последнее можно подтвердить контрастом на снимках, полученных в отраженных электронах в растровом микроскопе, она выглядит светлой за счет легирования более “тяжелыми” элементами: молибденом и ниобием.



**Рис. 1.** Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr (б) после закалки с температуры 1200°C и отпуска при 650°C в течение 300 ч (РЭМ).



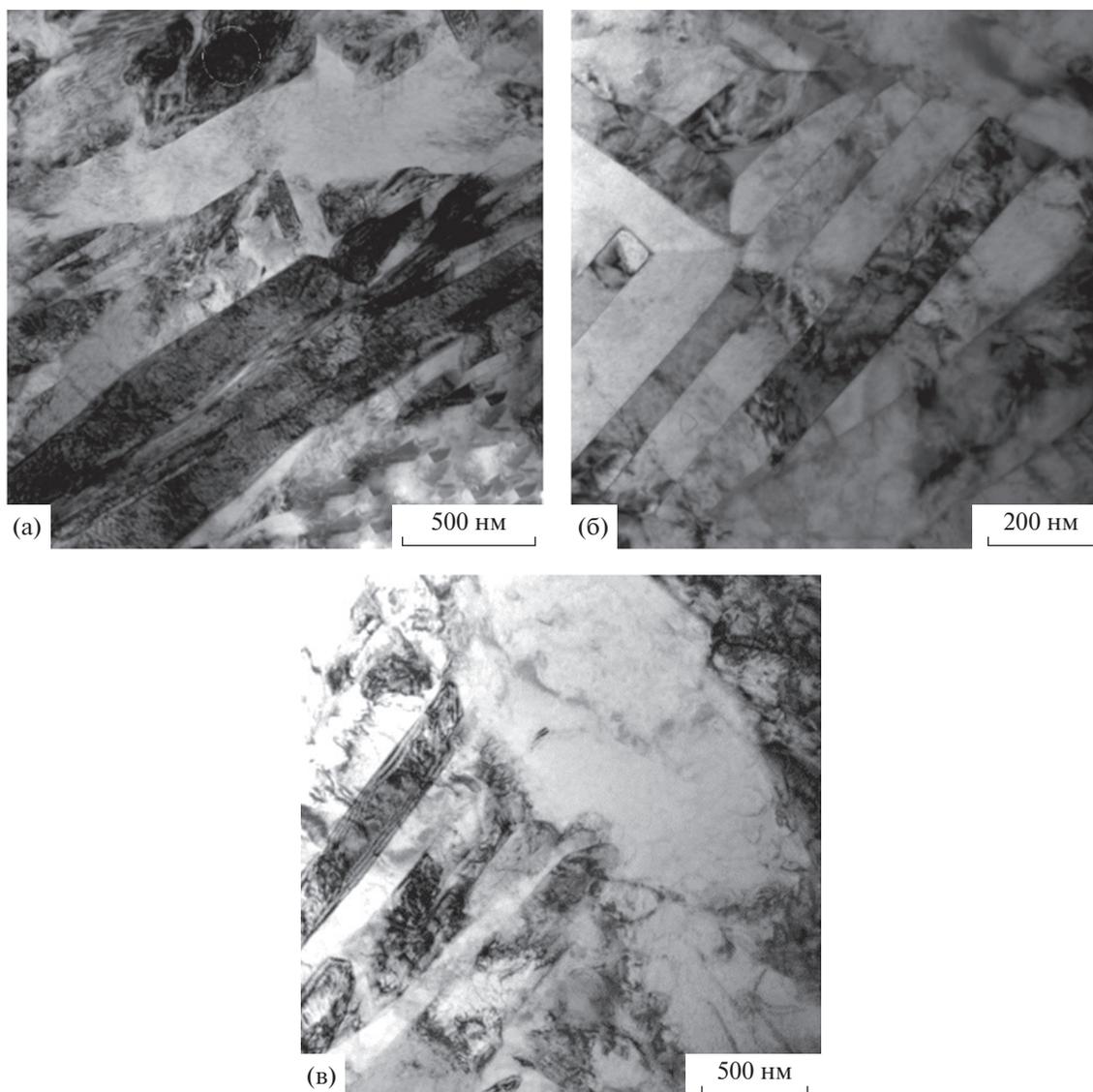
**Рис. 2.** Микроструктура сплава  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb$  после закалки с  $1200^{\circ}C$  и отпуска при  $650^{\circ}C$  в течение 300 ч: а – светлое поле, б – электронограмма, соответствующая изображению “а”, в – темное поле, в рефлексе  $110\beta$ , г – темное поле в рефлексе  $311\alpha_2$ .



**Рис. 3.** Дифрактограммы сплавов после закалки с  $1200^{\circ}C$  и отпуска при  $650^{\circ}C$  в течение 300 ч: 1 –  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_3Sn$ ; 2 –  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb$ .

В процессе отпуска исходная пластинчатая морфология сохраняется (рис. 2), и распад идет в каждой отдельной мартенситной пластине. С увеличением времени выдержки происходит  $\alpha \rightarrow \alpha_2$  превращение. В результате в структуре наблюдается смесь  $\beta$ - и  $\alpha_2$ -фаз, видимо, при сохранении

небольшого количества  $\alpha$ -фазы, что следует из анализа дифрактограмм (рис. 3). Судя по темнопольным (ПЭМ) изображениям структуры частицы атомно упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы относительно равноосны, в то время как в сплаве  $Ti_{10}Al$  [8] они вытягиваются с увеличением времени старения.



**Рис. 4** Микроструктура сплавов  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr$  (а),  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_3Sn$  (б) и  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr_3Sn$  (в) после закалки с температуры  $1200^{\circ}C$  и длительного отпуска при  $650^{\circ}C$  в течение 300 ч (ПЭМ).

После 300-часовой выдержки их средний размер составил 15–20 нм.

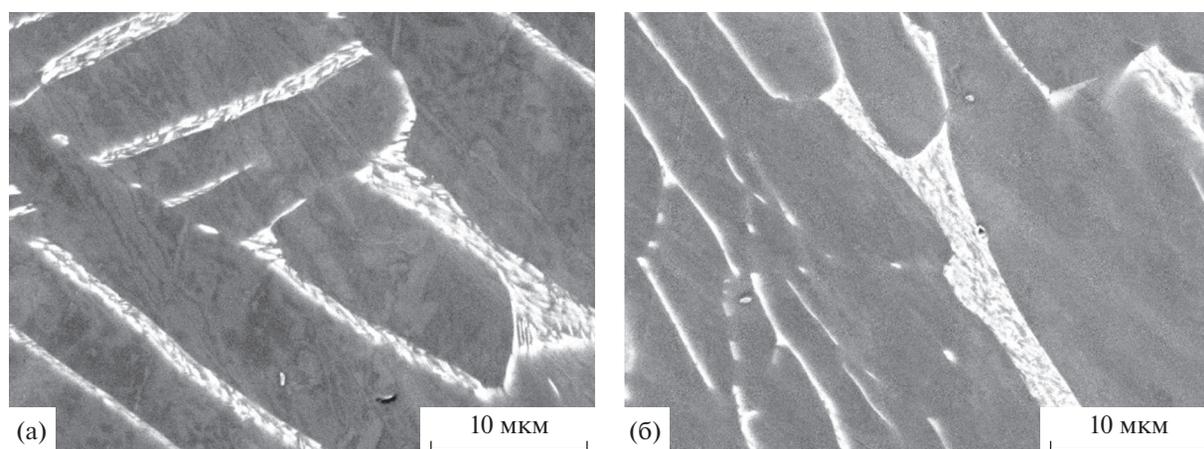
Введение в сплав циркония не оказывает существенного влияния на микроструктуру. В целом сохраняется пластинчатая морфология первичной мартенситной структуры, внутри пластин мартенсита формируется смесь  $\beta$ -,  $\alpha_2$ - и  $\alpha$ -фаз (рис. 4а).

В случае введения 3% олова вместо циркония морфология структуры также сохраняется, но количество образующейся  $\alpha_2$ -фазы, судя по темнопольным изображениям, несколько больше, чем в первых двух случаях (рис. 4б). Об этом же свидетельствует увеличение интенсивности отражений от  $\alpha_2$ -фазы на дифрактограммах (рис. 3). В комплексно легированном сплаве морфология струк-

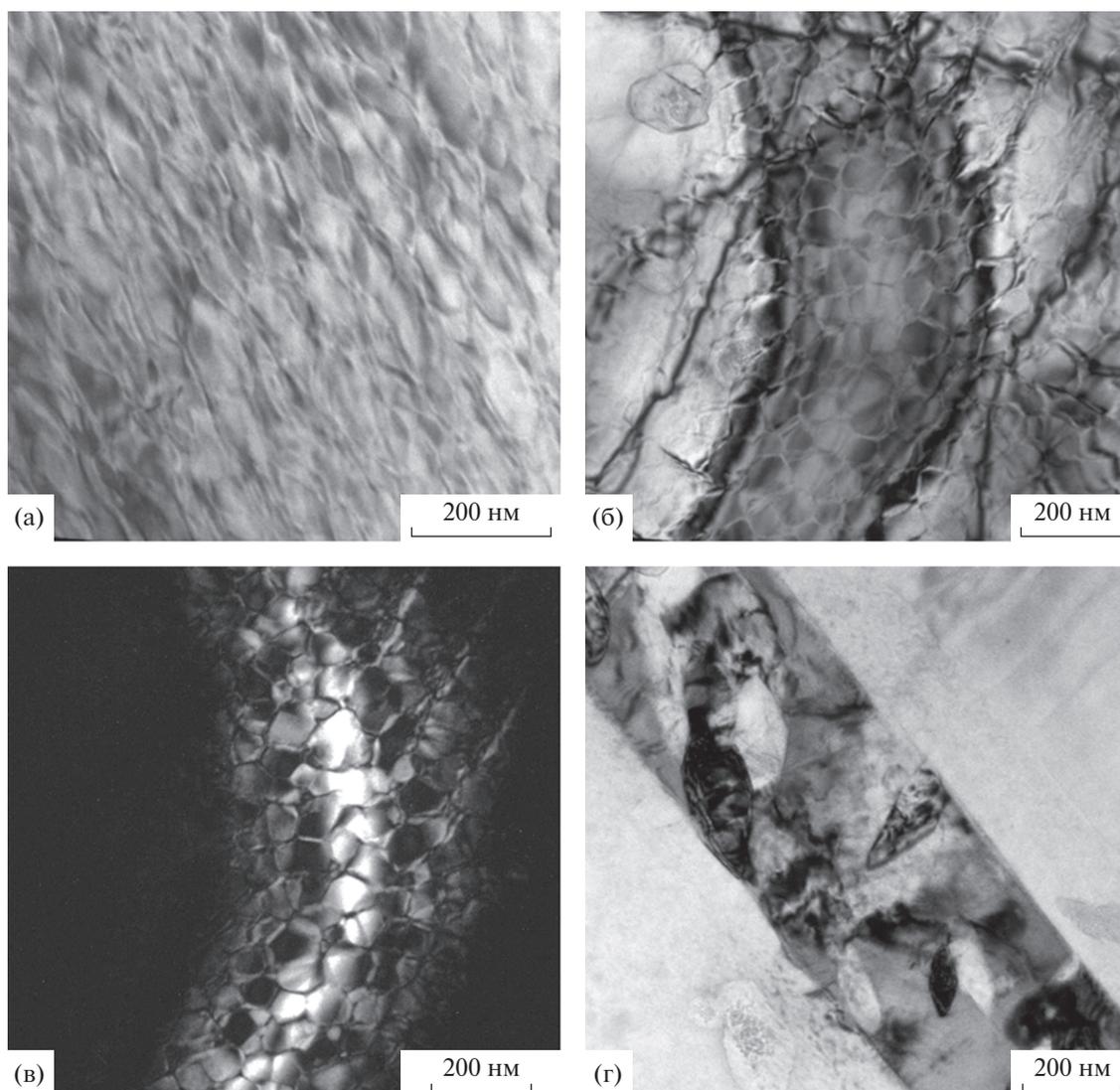
туры подобна выше описанной (рис. 4в). Комплексно легированный сплав по количеству и размеру  $\alpha_2$ -фазы примерно соответствует сплаву с оловом после аналогичных обработок, а по дисперсности исходных мартенситных пластин аналогичен сплаву, легированному цирконием.

На РЭМ-снимках (рис. 5) хорошо видно, что после закалки с  $950^{\circ}C$  и старения при  $650^{\circ}C$  в теле первичных  $\alpha$ -пластин формируется  $\alpha + \alpha_2$  двухфазная структура, а в пластинах  $\beta$ -превращенной фазы происходит дисперсный распад мартенсита, видимо, аналогично описанному для образцов, закаленных с  $1200^{\circ}C$  на мартенсит.

Как показали ПЭМ-исследования тонких фольг в процессе старения при  $650^{\circ}C$  сплавов, закаленных с  $950^{\circ}C$ , внутри пластин  $\alpha$ -фазы формирует-



**Рис. 5.** Микроструктура сплавов  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr$  (а) и  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_3Sn$  (б) после закалки с  $950^\circ C$  и старения при  $650^\circ C$  в течение 300 ч (РЭМ).



**Рис. 6.** Микроструктура сплавов  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb$  (а)  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr$  (б, в) и  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr_3Sn$  (г) после закалки с  $950^\circ C$  и старения при  $650^\circ C$  в течение 300 ч, в – темное поле в рефлекс  $\bar{1}11 \alpha_2$  (ПЭМ).

ся характерный “ячеисто подобный” контраст (рис. 6). На электронограммах присутствуют четкие отражения от  $\alpha_2$ -фазы, что свидетельствует о формировании  $\alpha + \alpha_2$ -структуры. Размер этих ячеек после старения в течение 300 ч, судя по темнопольным изображениям, в сплавах  $Ti_{10}Al_{11}Mo_1Nb$  и  $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr$  составляет 30–40 нм, а при добавлении олова (сплавы  $Ti_{10}Al_{11}Mo_1Nb_3Sn$  и  $Ti_{10}Al_{11}Mo_1Nb_4Zr_3Sn$ ) увеличивается до 50–70 нм. Наблюдаемые при этом внутри  $\alpha$ -фазы границы являются антифазными, что свидетельствует о спинодальном механизме превращения. Таким образом, в отличие от распада мартенситной структуры с образованием дисперсных упорядоченных частиц  $\alpha_2$ -фазы, в данном случае наблюдается гомогенное превращение. Внутри исходных мартенситных пластин формируется субзернистая структура, состоящая из смеси  $\alpha$  ( $\alpha_2$ )- и  $\beta$ -фаз (рис. 6г).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены процессы распада метастабильных фаз в сплавах системы  $Ti-10\% Al$ , дополнительно легированных молибденом, ниобием и/или цирконием и оловом в процессе длительного отпуска/старения при  $650^\circ C$ . Установлено, что легирование оловом увеличивает количество формирующейся  $\alpha_2$ -фазы при изотермической выдержке, в то время как цирконий не оказывает существенного влияния на этот процесс.

2. Показано, что, если при закалке в сплавах формируется  $\alpha'$ -мартенсит, то в процессе его последующего распада при отпуске образование  $\alpha + \alpha_2$ -структуры осуществляется путем зарождения и роста частиц упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы. Распад мартенсита происходит в пределах первичных мартенситных пластин с образованием смеси  $\alpha$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta$ -фаз и областей  $\beta$ -фазы в межпластинчатых стыках.

3. Установлено, что если исходной структурой сплавов является двухфазная  $\alpha + \alpha'$ -структура, полученная закалкой из двухфазной  $\alpha + \beta$ -области, то в первичных пластинах  $\alpha$ -фазы формируется  $\alpha + \alpha_2$ -структура по механизму, близкому к спинодальному.

“Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0836-2020-0020)”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang W.-J., Song X.-Y., Hui S.-X., Ye W.-J., Wang W.-Q. Phase precipitation behavior and tensile property of a Ti–Al–Sn–Zr–Mo–Nb–W–Si titanium alloy // *Rare Metals*. 2018. V. 37. № 12. P. 1064–1069.
2. Madsen A., Andrieu E., Ghonem H., Microstructural changes during aging of a near- $\alpha$  titanium alloy // *Materials Science and Engineering A*. 1993. V. 171. № 1–2. P. 191–197.
3. Попов А.А., Ледер М.О., Попова М.А., Россина Н.Г., Нарыгина И.В. Влияние легирования на выделение интерметаллидных фаз в жаропрочных титановых сплавах // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 3. С. 275–281.
4. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988. 224 с.
5. Корнилов И.И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. М.: Наука, 1975. 310 с.
6. Wu H., Fan G., Geng L., Cui X., Huang M. Nanoscale origins of the oriented precipitation of  $Ti_3Al$  in  $TiAl$  systems // *Scripta Mater*. 2016. V. 125. P. 34–38.
7. Wei D., Koizumi Y., Nagasako M., Kubota Y., Aoyagi T., Nakagawa Y., Yoshino M., Chiba A., Kato H. Introducing dislocations locally in Al-supersaturated  $\alpha_2$ - $Ti_3Al$  single crystal via nanoscale wedge indentation // *Intermetallics*. 2019. V. 113. P. 106557.
8. Попов А.А., Луговая К.И., Попова Е.Н., Макаров В.В., Жиликова М.А. Особенности формирования двухфазной ( $\alpha + \alpha_2$ )-структуры в сплаве  $Ti-17$  ат. %  $Al$  // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 8. С. 870–876.
9. Попов А.А., Попова Е.Н., Карабанов М.С., Попов Н.А., Луговая К.И., Давыдов Д.И. Влияние легирования и исходной обработки на процессы формирования структуры в закаленных сплавах  $Ti-10\% Al$  // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 12. С. 1317–1323.
10. Ночовная Н.А., Анташев В.Г., Ширяев А.А., Алексеев Е.Б. Исследование влияния режимов изотермического деформирования и термической обработки на структуру и механические свойства опытного жаропрочного  $Ti$ -сплава // *Технология легких сплавов*. 2012. № 4. С. 92–98.

---

---

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.295:539.26

**ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА  
И ДЮРОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ  
ТИТАНА Ti–6.4Al–3.5Zr–2.6Sn–1Nb–0.6Mo–0.2Si ПРИ СТАРЕНИИ**© 2022 г. А. Г. Илларионов<sup>a, b, \*</sup>, Д. В. Гадеев<sup>a</sup>, С. М. Илларионова<sup>a</sup>, С. Л. Демаков<sup>a</sup><sup>a</sup>ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия<sup>b</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Поступила в редакцию 18.10.2021 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

Методами оптической, растровой, просвечивающей электронной микроскопии, полнопрофильного рентгеноструктурного фазового анализа, дюрометрии изучена эволюция фазового состава и твердости в жаропрочном титановом сплаве VT18U (Ti–6.4Al–3.5Zr–2.6Sn–1Nb–0.6Mo–0.2Si) в процессе старения в течение 1 ч в диапазоне температур 550–700°C. Дано объяснение особенностей изменения рассчитанных с использованием полнопрофильного анализа периодов (параметров) кристаллических решеток фаз ( $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha_{II}$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ), образующихся при высокотемпературной обработке при 915°C и последующем старении сплава VT18U. Показано, что максимум твердости при 650°C у состаренного сплава VT18U связан с максимальным при этой температуре количеством  $\alpha_2$ -выделений, фиксируемым полнопрофильным анализом. В опытном сплаве на основе VT18U с повышенным содержанием циркония (7 мас. %) и олова (4 мас. %) установлены морфологические особенности выделения  $\alpha_{II}$  и  $\alpha_2$ -фаз и закономерности изменения легирования алюминием, цирконием, оловом фаз ( $\beta$ ,  $\alpha_{II}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ), формирующихся в ходе старения при 700°C в течение 100 ч.

**Ключевые слова:** титановый сплав VT18U, старение, структура, фазовый состав, твердость**DOI:** 10.31857/S0015323022050047**ВВЕДЕНИЕ**

Титановый сплав VT18U (средний марочный состав, мас. % – Ti–6.8Al–4Zr–2.5Sn–1Nb–0.7Mo–0.15Si [1]) за счет комплексного многокомпонентного легирования ( $\alpha$ -стабилизатором алюминием, нейтральными упрочнителями цирконием и оловом, вблизи предела растворимости в  $\alpha$ -фазе тугоплавкими  $\beta$ -изоморфными стабилизаторами молибденом, ниобием,  $\beta$ -эвтектоидо-образующим стабилизатором кремнием) обладает высокими жаропрочными свойствами и используется для изготовления деталей компрессора высокого давления газотурбинных двигателей с рабочими температурами до 550–600°C [2]. В настоящее время ведутся исследования по созданию на базе VT18U композитов, упрочненных TiB, TiC, для повышения жаропрочных характеристик до температур работы 700°C [3, 4], по получению качественных сварных соединений [5], в том числе за счет микролегирования [6], по влиянию окисления [7] и текстуры [8] на его структуру и свойства.

Окончательный комплекс свойств сплава VT18U обычно формируется при двойном отжи-

ге, включающем высокотемпературный нагрев сплава в двухфазную  $\alpha + \beta$ -область в интервал 900–950°C, охлаждение на воздухе и низкотемпературную обработку в диапазоне 550–650°C [1, 2]. При низкотемпературной обработке в сплаве VT18U возможно образование не только частиц вторичной  $\alpha_{II}$ -фазы, но и интерметаллидных соединений, включая упорядоченную  $\alpha_2$ -фазу [9].

В монографии [10] отмечается, что в результате двойного отжига в сплаве IM1685, относящемся, как и VT18U к псевдо- $\alpha$ -сплавам, фиксируется минимальная ползучесть, если после высокотемпературной обработки скорость охлаждения в используемой среде составляет 1–10°/с. В работе [11] показано, что близкая к верхнему пределу этого диапазона скорость охлаждения (9–13°/с) реализуется при охлаждении в воду полуфабриката толщиной 25 мм из титанового сплава VT23 (Ti–4.7Al–2Mo–4.5V–1.1Cr–0.7Fe), имеющего сходное со сплавом VT18U суммарное содержание легирующих элементов (в пределах 13–15 мас. %).

В работе [12] установлено, что при охлаждении в воде сплава VT18U с температуры вблизи ниж-

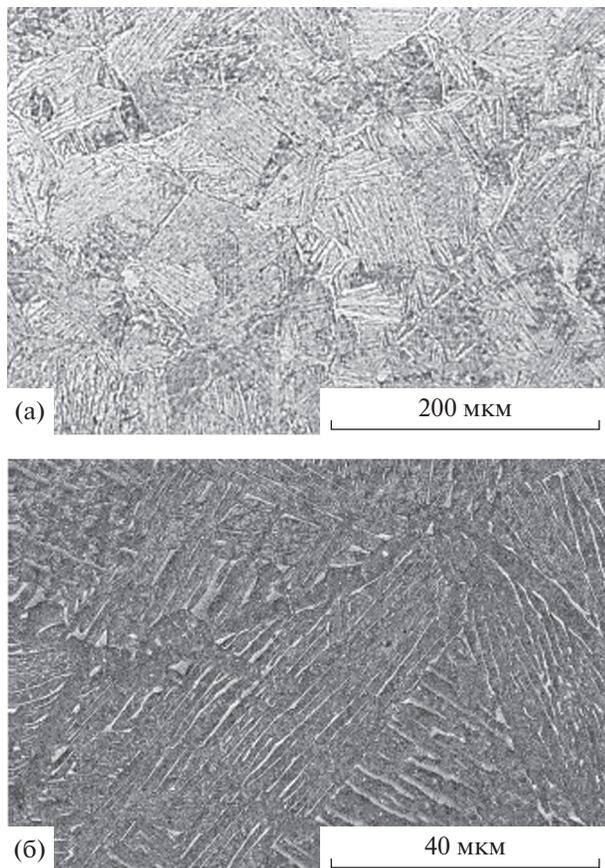


Рис. 1. Структура сплава VT18У после высокотемпературной обработки при 915°C: а – ОМ, б – РЭМ.

него предела рекомендованного высокотемпературного нагрева 900°C наряду с первичной  $\alpha_1$ -фазой ( $\alpha_1$ ) фиксируется метастабильный  $\beta$ -твердый раствор и незначительное количество  $\alpha_2$ -фазы. При более высоких температурах нагрева (915°C и выше) вплоть до температуры полного полиморфного  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -превращения ( $T_{\text{пп}}$ ) высокотемпературный  $\beta$ -твердый раствор частично претерпевает мартенситное  $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение. Но в работе [12] не рассмотрена эволюция полученного при охлаждении в воде структурно-фазового состояния сплава VT18У при последующем нагреве в диапазоне температур низкотемпературной обработки, хотя это важно с научной и практической точки зрения. Такое исследование проведено в настоящей работе с использованием методики полнопрофильного рентгеноструктурного фазового анализа, нашедшей применение при изучении процессов распада метастабильных фаз в сплавах титана [13].

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом для исследования служили полученные деформацией в  $\beta$ -области в промышлен-

ных условиях прутки диаметром 21 мм из псевдо- $\alpha$ -сплава VT18У и опытного сплава, отличающегося от VT18У повышенным содержанием циркония (7 мас. %) и олова (4 мас. %). Сплав VT18У, по данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), имел следующий химический состав (в мас. %) – Ti–6.4Al–3.5Zr–2.6Sn–1Nb–0.6Mo–0.2Si. Сплав VT18У прошел двухступенчатую обработку: высокотемпературный нагрев в воздушной атмосфере до 915°C, выдержка 1 ч, охлаждение в воде, последующее старение при 550, 600, 650, 700°C в течение 1 ч, охлаждение на воздухе. Опытный сплав подвергали высокотемпературной обработке при 1150°C с последующим охлаждением на воздухе, затем старению при 700°C в течение 100 ч, охлаждение на воздухе.

Методами исследования служили оптическая микроскопия (ОМ), растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА), измерение твердости по Роквеллу. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Olympus JX51. Для МРСА использовали микроскоп РЭМ “JSM 6490LV” с приставкой для микроанализа Oxford Inca. МРСА тонких фольг из опытного сплава осуществляли на ПЭМ “JEM-210”, оснащенным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. РСФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{CuK}\beta$ -излучении. Для полнопрофильного анализа дифрактограмм использовали программу Bruker Topas (версия 4.2). Измерение твердости по Роквеллу осуществляли при нагрузке 1500 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура псевдо- $\alpha$ -сплава VT18У после охлаждения в воде с температуры 915°C (рис. 1) характеризуется наличием полиэдрических со средним размером около 75 мкм  $\beta$ -превращенных зерен, имеющих  $\alpha$ -оторочку. Внутри  $\beta$ -зерен фиксируются по несколько пакетов (от 2-х до 5-ти) первичных  $\alpha_1$ -пластин (рис. 1а).  $\alpha_1$ -пластины в пакетах разделены тонкими прослойками  $\beta$ -фазы, видимыми на рис. 1б как более светлые области.

В соответствии с данными РСФА (рис. 2), в структуре также присутствует  $\alpha'$ -мартенсит и  $\alpha_2$ -фаза. Из этого следует, что  $\beta$ -прослойки частично претерпели превращение в  $\alpha'$ -мартенсит, а  $\alpha_2$ -фаза могла образоваться в  $\alpha_1$ -пластинах, но в микроструктуре сплава  $\alpha'$  и  $\alpha_2$ -фазы не выявляются при исследовании ОМ и РЭМ из-за высокой дисперсности.

Фиксируемая пакетная структура  $\alpha_1$ -фазы унаследована от исходного полуфабриката, а образование  $\alpha'$ -мартенсита связано с частичным растворением первичных  $\alpha_1$ -пластин в  $\beta$ -матрице в ходе выдержки при 915°C, сопровождающимся умень-

шением количества  $\beta$ -стабилизаторов (Mo, Nb) в  $\beta$ -твердом растворе. Это снижает стабильность  $\beta$ -матрицы к мартенситному  $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращению при охлаждении в воде. Твердость сплава после высокотемпературной обработки составила 36 HRC.

Полнопрофильный анализ дифрактограммы (рис. 2б) позволил рассчитать периоды (параметры) решетки фиксируемых в VT18Y структурных составляющих:  $a_\beta = 0.3264$  нм,  $a_{\alpha_1} = 0.2932$  нм,  $c_{\alpha_1} = 0.4684$  нм,  $c/a_{\alpha_1} = 1.598$ ,  $a_{\alpha'} = 0.2970$  нм,  $c_{\alpha'} = 0.4744$  нм,  $c/a_{\alpha'} = 1.597$ ,  $a_{\alpha_2} = 0.5797$  нм,  $c_{\alpha_2} = 0.4643$  нм,  $(c/a)_{\alpha_2} = 0.801$ . Сравнительный анализ периодов (параметров) решеток фаз  $\alpha_1$  и  $\alpha'$ , имеющих однотипную ГПУ-решетку, показал, что у  $\alpha'$ -мартенсита периоды  $a$  и  $c$  выше, а параметр  $c/a$  ниже, чем у  $\alpha_1$ -фазы. Это связано с тем, что  $\alpha'$ -мартенсит, образующийся при охлаждении по бездиффузионному механизму из  $\beta$ -матрицы, имеет состав, близкий к  $\beta$ -твердому раствору, который при нагреве в двухфазную  $\alpha + \beta$ -область содержит, исходя из диаграмм состояния титана с легирующими элементами [14], большее количество  $\beta$ -стабилизаторов (Mo, Nb, Si), нейтральных упрочнителей (Zr, Sn) и меньшее –  $\alpha$ -стабилизатора (Al), чем  $\alpha_1$ -фаза. При этом радиус атомов Sn (162 пм), Zr (160.25 пм), больше, а атомов Mo (136.26 пм), Nb (142.9 пм), Si (115.3 пм), Al (143.17 пм) меньше, чем размер атома титана (146.15 пм) [15, 16]. Учитывая небольшое содержание Mo, Nb, Si в сплаве VT18Y, это способствует получению более высоких периодов решетки  $a$ ,  $c$  и, согласно данным монографии [17], более низкого параметра  $c/a$  у  $\alpha'$ -мартенсита.

Дифрактограммы, полученные с состаренного при различных температурах сплава VT18Y, приведены на рис. 3. Повышение температуры старения от 550 до 700°C способствует изменению интенсивности и положения дифракционных линий от фаз, зафиксированных после высокотемпературной обработки при 915°C, а также появлению вместо линий  $\alpha'$ -мартенсита линий вторичной  $\alpha_{II}$ -фазы (рис. 3). Это указывает на развитие в сплаве VT18Y процессов распада неравновесных фаз.

Изменение с температурой старения периода решетки  $\beta$ -фазы и параметра  $c/a$   $\alpha_1$ ,  $\alpha_{II}$ ,  $\alpha_2$ -фаз, дано на рис. 4.

Параметр  $c/a$  служит индикатором уровня легирования указанных фаз [17]. Следует отметить, что у  $\alpha_2$ -фазы с упорядоченной ГПУ решеткой период  $a$  вдвое больше, чем период  $a$  у  $\alpha$ -фазы с неупорядоченной ГПУ решеткой. Поэтому для удобства сравнительного анализа изменения параметра  $c/a$  фиксируемых  $\alpha_1$ ,  $\alpha_{II}$ ,  $\alpha_2$ -фаз на рис. 4б для  $\alpha_2$ -фазы приведены значения параметра  $2*(c/a)$ . Из рис. 4б видно, что с увеличением температуры старения происходит “зеркальное” изменение параметров  $c/a$   $\alpha_1$ -фазы и  $2*(c/a)$   $\alpha_2$ -фазы: при сниже-

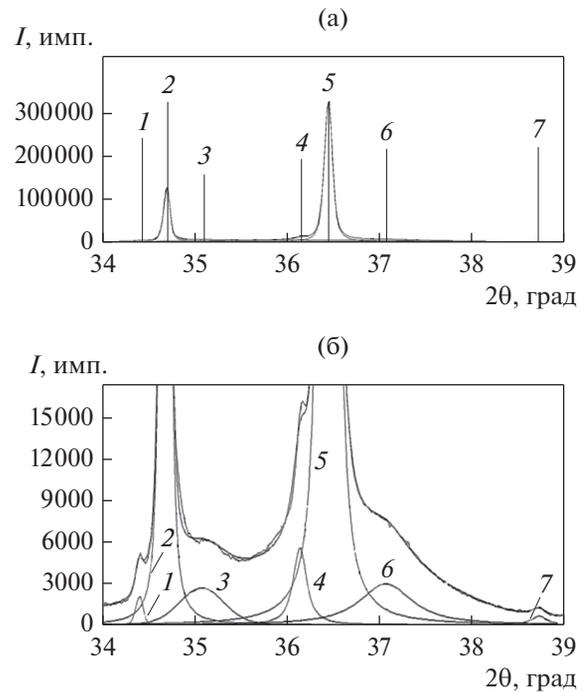
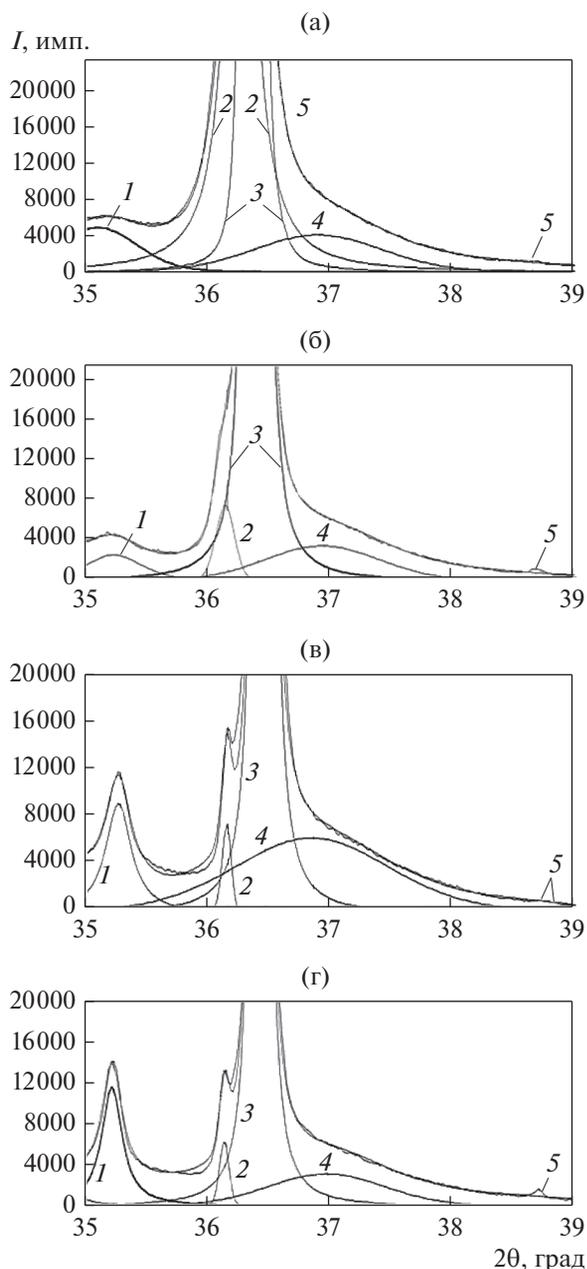


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и данные ее полнопрофильного анализа (б) сплава VT18Y после высокотемпературной обработки при 915°C: 1 – линия  $\{002\}\alpha'$ , 2 – линия  $\{002\}\alpha_1$ , 3 – линия  $\{110\}\beta$ , 4 – линия  $\{101\}\alpha_1$ , 5 – линия  $\{101\}\alpha'$ , 6 – линия  $\{201\}\alpha_2$ , 7 – линия  $\{102\}\alpha_2$ .

нии параметра  $c/a$   $\alpha_1$ -фазы увеличивается параметр  $2*(c/a)$   $\alpha_2$ -фазы и наоборот.

Учитывая это и более высокий, чем у  $\alpha'$ -мартенсита, параметр  $c/a$   $\alpha_1$ -фазы, можно заключить, что в ходе старения из  $\alpha_1$ -фазы происходит выделение  $\alpha_2$ -фазы. Максимальное ее количество образуется при 650°C, исходя из среднего относительного изменения интенсивности линий  $\alpha_2$  фазы на дифрактограммах (рис. 5), рассчитанного по данным полнопрофильного анализа (рис. 3). Как известно [2],  $\alpha_2$ -фаза представляет собой интерметаллид на основе алюминиды титана  $Ti_3Al$ , ее выделение в ходе старения приводит к обеднению  $\alpha_1$ -фазы по алюминию, а, в соответствии с данными из [16], это способствует снижению параметра  $c/a$   $\alpha_1$ - фазы. И наоборот, повышение содержания алюминия в  $\alpha_2$ -фазе при старении способствует росту этого параметра.

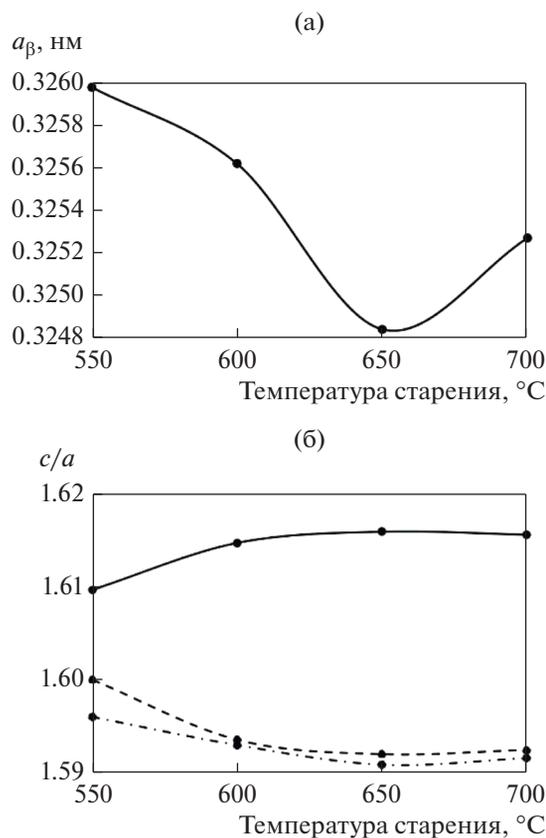
Уменьшение интенсивности линий  $\alpha_2$ -фазы при повышении температуры старения с 650 до 700°C (рис. 5), по нашему мнению, связано с близостью температуры 700°C к температурной границе существования этой фазы, которая, согласно данным работы [9], в сплаве VT18Y лежит в районе 750°C. В целом можно отметить, что приведенный параметр  $2*(c/a)$   $\alpha_2$ -фазы выше, чем



**Рис. 3.** Участки дифрактограмм с данными полнопрофильного анализа сплава VT18У, состаренного при 550 (а); 600 (б); 650 (в); 700°C (г): 1 – линия  $\{110\}\beta$ , 2 – линия  $\{101\}\alpha_I$ , 3 – линия  $\{101\}\alpha_{II}$ , 4 – линия  $\{201\}\alpha_2$ , 5 – линия  $\{102\}\alpha_2$ .

параметр  $c/a$   $\alpha_I$ -фазы, очевидно, из-за более высокого содержания в  $\alpha_2$ -фазе алюминия, который способствует росту  $c/a$  [17].

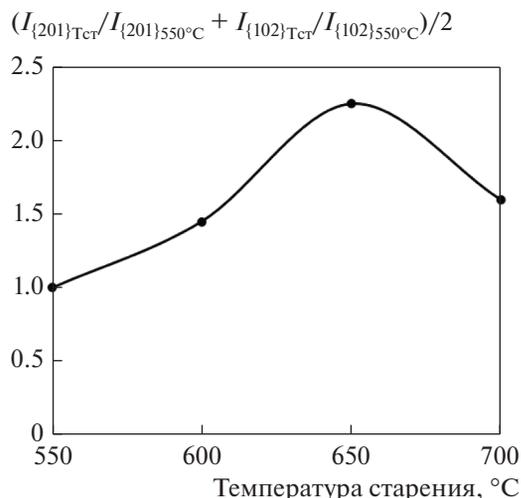
Период решетки  $\beta$ -фазы меняется через минимум при 650°C. В работе [9] было показано, что минимальный инкубационный период распада  $\beta$ -фазы с образованием  $\alpha$ -фазы в жаропрочных титановых сплавах типа VT18У соответствует именно 650°C.  $\alpha_{II}$ -фаза выделяется в ходе старе-



**Рис. 4.** Зависимость периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы  $a_{\beta}$  (а), параметров  $c/a$   $\alpha_I$ -фазы (пунктирная линия),  $\alpha_{II}$ -фазы (штрихпунктирная линия) и  $2*(c/a)$   $\alpha_2$ - фазы (сплошная линия) (б) от температуры старения сплава VT18У.

ния из метастабильных  $\beta$ -фазы и  $\alpha'$ -мартенсита с формированием смеси из  $\alpha_{II}$  и вновь образованной  $\beta$ -фазы. Образование  $\alpha_{II}$ -фазы, согласно [17], сопровождается обогащением  $\beta$ -твердого раствора  $\beta$ -стабилизаторами, в нашем случае молибденом, ниобием, кремнием, которые в  $\beta$ -фазе имеют атомный радиус сопоставимый (ниобий) и меньший (молибден, кремний) чем расчетный атомный радиус  $\beta$ -титана (142.11 пм [18]). Это приводит, в целом, к снижению при старении по сравнению с высокотемпературной обработкой ( $a_{\beta} = 0.3264$  нм) периода решетки  $\beta$ -фазы (рис. 4а).

Увеличение периода решетки  $\beta$ -фазы при повышении температуры старения с 650 до 700°C связано с ростом объемной доли присутствующего  $\beta$ -твердого раствора в сплаве, и, соответственно, снижения относительного содержания  $\beta$ -стабилизаторов в нем. Рост объемной доли  $\beta$ -фазы в структуре в данном случае вытекает из повышения интенсивности линий  $\beta$ -фазы на дифрактограммах, в частности, расчет по данным полнопрофильного анализа (рис. 3в, 3г) показал, что интенсивность линии  $\{110\}\beta$  увеличивается в 1.25 раза.

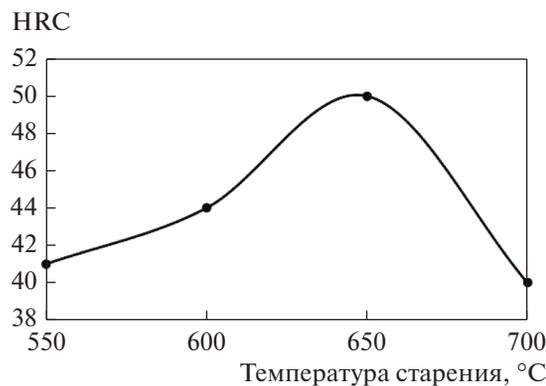


**Рис. 5.** Изменение с температурой старения по данным полнопрофильного анализа дифрактограмм среднего значения суммы относительной интенсивности линий {201}α<sub>2</sub> и {102}α<sub>2</sub>, нормированных к интенсивности этих линий при температуре старения 550°C.

Рост параметра *c/a* α<sub>11</sub>-фазы при повышении температуры старения с 650 до 700°C связан с увеличением содержания в ней α-стабилизатора алюминия, нейтральных упрочнителей олова и циркония и снижением содержания β-стабилизаторов. Последнее происходит за счет их более активного перераспределения с формируемым при распаде β-твердым раствором в результате увеличения диффузионной подвижности легирующих элементов с ростом температуры старения.

Необходимо отметить, что параметр *c/a* α<sub>11</sub>-фазы при всех температурах старения ниже параметра *c/a* α<sub>1</sub>-фазы (рис. 4б). Это свидетельствует о различии химического состава формирующихся в ходе старения α<sub>1</sub> и α<sub>11</sub>-фаз. Как будет показано ниже на примере длительно состаренного опытного сплава (табл. 1), α<sub>11</sub>-фаза по сравнению с α<sub>1</sub> фазой обеднена по α-стабилизатору алюминию и нейтральному упрочнителю цирконию, обогащена по нейтральному упрочнителю олову. По данным [16] это создает условия получения более низкого параметра *c/a* у α<sub>11</sub>-фазы по сравнению с α<sub>1</sub>.

Изменение твердости сплава ВТ18У в состаренном состоянии показано на рис. 6. Полученная зависимость хорошо коррелирует с количеством упрочняющей упорядоченной α<sub>2</sub>-фазы в сплаве после старения, которое качественно можно оценить по отношению интенсивности ее линий на дифрактограммах (рис. 5). Максимум количества α<sub>2</sub>-фазы в ходе старения при температуре 650°C способствует получению и максимума твердости.



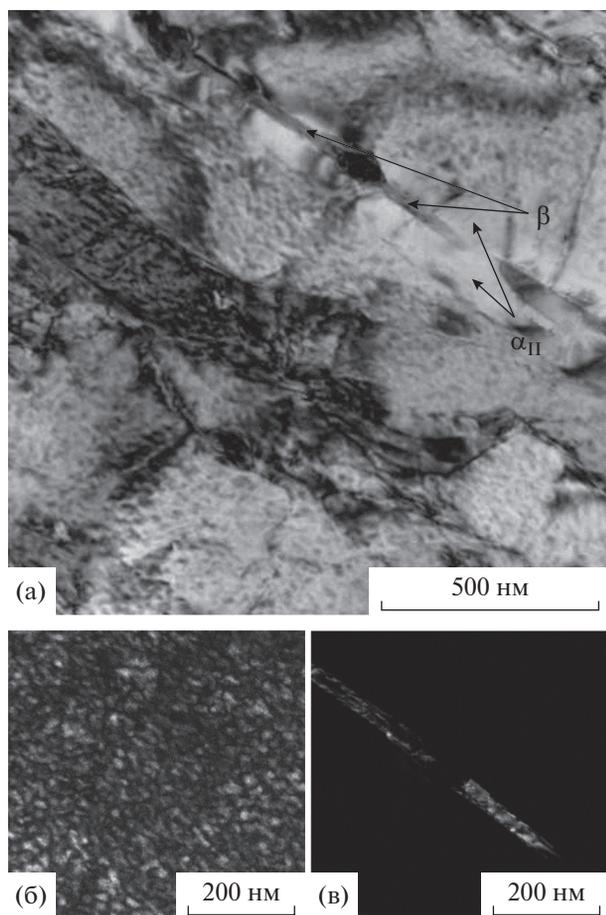
**Рис. 6.** Твердость сплава ВТ18У при различных температурах старения.

Дополнительный вклад в упрочнение возможен за счет выделения вторичной α<sub>11</sub>-фазы, но он гораздо менее существенный по двум причинам. Во-первых, из-за малой объемной доли в структуре метастабильных фаз – β, α' (суммарно менее 10% – [12]), из которых она выделяется, по сравнению с первичной α<sub>1</sub>-фазой (около 90%), из которой образуется α<sub>2</sub>-фаза. Во-вторых, из-за различия морфологии образующихся при старении α<sub>11</sub> и α<sub>2</sub>-фаз, как показано ниже на опытном сплаве (рис. 7).

Экспериментальное подтверждение различия в морфологии и химическом составе фаз, образующихся при старении в сплавах типа ВТ18У, проведено на опытном сплаве с повышенным содержанием циркония (до 7 мас. %) и олова (до 4 мас. %), состаренном при 700°C в течение 100 ч. Использование опытного сплава вместо ВТ18У и увеличение времени старения с 1 до 100 часов обусловлено необходимостью получить достоверные данные о перераспределении легирующих элементов в различных структурных составляющих в ходе старения. Во-первых, опытный сплав более легирован нейтральными упрочнителями (Zr, Sn) по сравнению с промышленным сплавом ВТ18У, что, исходя из данных литературы [2], способствует образованию большего количества α<sub>2</sub>-фазы при старении без существенного роста *T<sub>пн</sub>*. Во-

**Таблица 1.** Содержание Al, Zr, Sn в структурных составляющих состаренного опытного сплава

Структурная составляющая	Содержание элемента, мас. %		
	Al	Zr	Sn
β	4.1	7.1	4.3
α <sub>11</sub>	6.0	6.4	4.8
α <sub>1</sub>	6.6	6.6	3.3
α <sub>2</sub>	9.1	7.9	6.3



**Рис. 7.** Структура состаренного при 700°C в течение 100 ч опытного сплава: а – светлое поле, б – темное поле в рефлексе  $[220]_{\beta}$ , в – темное поле в рефлексе  $[101]_{\alpha_2}$ .

вторых, значительное увеличение времени выдержки при максимальной из использованных в работе температуре старения 700°C обеспечивает получение выделений необходимого размера, достаточного для достоверного определения в них химического состава при ПЭМ исследовании.

Структура состаренного при 700°C в течение 100 ч опытного сплава (рис. 7) состоит из крупных пластин  $\alpha_1$ -фазы, имеющих относительно невысокую плотность дислокаций (рис. 7а), разделенных тонкими  $\beta$ -прослойками (рис. 7б), к которым прилегают области типа “пластин”  $\alpha_{II}$ -фаз (рис. 7а), образующиеся при старении, очевидно, за счет движения межфазной  $\beta/\alpha_1$ -границы.

Темнопольный анализ показал, что в  $\alpha_1$ -пластинах при старении происходит равномерное выделение дисперсных частиц  $\alpha_2$ -фазы (рис. 7в).  $\alpha_{II}$ -пластины свободны от  $\alpha_2$ -выделений. Т.е., в состаренном состоянии опытный сплав состоит из упрочненных  $\alpha_2$ -фазой  $\alpha_1$ -пластин и относительно мягких прослоек из смеси  $\beta + \alpha_{II}$ -фаз.

Различия в морфологии выделяющихся при старении  $\alpha_2$ ,  $\alpha_{II}$ -фаз в опытном сплаве согласуются с приведенными выше данными об определяющей роли  $\alpha_2$ -фазы, а не  $\alpha_{II}$  в упрочнении при старении промышленного сплава ВТ18У.

Данные локального МРСА, полученные при ПЭМ исследовании, по содержанию основных легирующих элементов (Al, Zr, Sn) в структурных составляющих, фиксируемых в опытном сплаве после старения, приведены в табл. 1.

Представленные в таблице результаты хорошо согласуются с данными литературы, использованными в первой части работы при анализе влияния химического состава образующихся в ходе старения фаз на изменение параметров их кристаллических решеток в промышленном сплаве ВТ18У. Необходимо еще обратить внимание на более высокое содержание циркония и олова в упорядоченной  $\alpha_2$ -фазе по сравнению с  $\beta$ -твердым раствором, что, в целом, не характерно для неупорядоченных  $\alpha_{II}$  и  $\alpha_1$ -фаз (табл. 1). Последнее, очевидно, связано с повышением стабильности  $\alpha_2$ -фазы при введении в нее Zr, Sn [2].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из выполненных исследований, получены следующие результаты:

РСФА, проводимый в  $\text{CuK}_{\beta}$ -излучении в сочетании с полнопрофильным анализом линий, позволяет после старения сплава ВТ18У надежно разделить накладываются линии  $\alpha_1$ ,  $\alpha_{II}$ ,  $\alpha_2$ -фаз.

Дано объяснение особенностей изменения рассчитанных периодов (параметров) кристаллических решеток фаз ( $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha_{II}$  и  $\alpha_2$ ), образующихся при высокотемпературной обработке и последующем старении в промышленном сплаве ВТ18У.

Показано, что максимум твердости при 650°C состаренного промышленного сплава ВТ18У связан с наибольшим фиксируемым количеством  $\alpha_2$ -выделений при этой температуре старения.

На опытном сплаве на основе ВТ18У с повышенным содержанием циркония (7 мас. %) и олова (4 мас. %) установлены морфологические особенности выделения  $\alpha_2$ - и  $\alpha_{II}$ -фаз и характер перераспределения легирующих элементов (алюминия, циркония, олова) в фазовых структурных составляющих ( $\beta$ ,  $\alpha_{II}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ), формирующихся в ходе старения при 700°C в течение 100 ч.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moiseev V.* Titanium alloys russian aircraft and aerospace applications. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. 214 p.

2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. 520 с.
3. Гайсин Р.А., Имаев В.М., Имаев Р.М. Микроструктура и механические свойства композита псевдо  $\alpha$ -титановый сплав/TiB, полученного in situ с помощью литья и подвергнутого деформационной и термической обработке // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 961–970.
4. Imayev V.M., Gaisin R.A., Imayev R.M. Microstructure and mechanical properties of near  $\alpha$  titanium alloy based composites prepared in situ by casting and subjected to multiple hot forging // J. Alloys Compd. 2018. V. 762. P. 555–564.
5. Панин В.Е., Панин С.В., Почивалов Ю.И., Смирнова А.С., Еремин А.В. Структурно-масштабные уровни пластической деформации и разрушения сварных соединений высокопрочных титановых сплавов // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 4. С. 33–44. [Panin V.E., Panin S.V., Pochivalov Y.I., Smirnova A.S., Eremin A.V. Structural scale levels of plastic deformation and fracture of high-strength titanium alloy welds // Phys. Mesomech. 2018. V. 21. № 5. P. 464–474].
6. Илларионов А.Г., Попов А.А., Илларионова С.М., Гадеев Д.В., Елкина О.А. Влияние микродобавок хрома, гафния и иттрия на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава VT18U // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2017. № 3. С. 15–22.
7. Калиенко М.С., Ледер М.О., Волков А.В., Желнина А.В., Панфилов П.Е. Исследование деформационного поведения титанового сплава VT18u в окисленном состоянии // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 9. С. 36–41. [Kalienko M.S., Leder M.O., Volkov A.V., Zhelnina A.V., Panfilov P.E. Deformation behavior of a VT18U titanium alloy in the oxidized state // Russian Metallurgy (Metally) 2020. №4. P. 325–329.]
8. Исаенкова М.Г., Крымская О.А., Бабич Я.А., Медведев П.Н. Влияние кристаллографической текстуры  $\alpha$ -фазы на анизотропию свойств листов из псевдо- $\alpha$ - и ( $\alpha + \beta$ )-сплавов титана // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 7. С. 20–25. [Isaenkova M.G., Krymskaya O.A., Babich Y.A., Medvedev P.N. Effect of the crystallographic texture in the  $\alpha$  phase on the anisotropy of the properties of pseudo- $\alpha$  and ( $\alpha + \beta$ ) titanium alloy sheets // Russian Metallurgy (Metally) 2021. № 4. P. 430–436.]
9. Попов А.А., Попова М.А. Изотермические диаграммы выделения силицидных и алюминидных фаз в жаропрочных титановых сплавах // МиТОМ. 2016. № 11. С. 23–28. [Popov A.A., Popova M.A. Isothermal diagrams of precipitation of silicide and aluminide phases in refractory titanium alloys // Metal Science and Heat Treatment, 2017. V. 58. № 11–12. P. 662–666.]
10. Polmear I.J. Light alloys from traditional alloys to nanocrystals. Elsevier, 2006. 436 p.
11. Федулов В.Н. Прогнозирование эффективности термического упрочнения титановых сплавов // Литье и металлургия. 2006. № 1. С. 130–135.
12. Гадеев Д.В., Илларионов А.Г., Демаков С.Л. Формирование структуры, фазового состава и свойств в жаропрочном титановом сплаве при закалке // МиТОМ. 2015. № 8. С. 17–22. [Gadeev D.V., Illarionov A.G., Demakov S.L. Formation of structure, phase composition and properties in refractory titanium alloy under quenching // Metal Sci. Heat Treatment. 2015. V. 57. № 7–8. P. 463–468.]
13. Желнина А.В., Калиенко М.С., Илларионов А.Г., Щетников Н.В. Трансформация структуры, параметров фаз при старении сплава титана Ti–10V–2Fe–3Al и их связь упрочнением // ФММ. 2020. Т. 121. № 12. С. 1324–1330.
14. Phase diagrams of binary titanium alloys (Monograph series on alloy phase diagrams) / By ed. Joanne L. Murray. ASM International, 1987. 345 p.
15. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mat. 2017. V. 122. P. 448–511.
16. Illarionov A.G., Vodolazskiy F.V., Barannikova N.A., Kosmatskiy Ya.I., Khudorozhkova Yu.V. Influence of phase composition on thermal expansion of Ti–0.4Al, Ti–2.2Al–2.5Zr and Ti–3Al–2.5V alloys // J. Alloys Compd. 2020. V. 857. P. 158049.
17. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир. 1979. 512 с.
18. Khrunyk Y.Y., Ehnert S., Grib S.V., Illarionov A.G., Stepanov S.I., Popov A.A., Ryzhkov M.A., Belikov S.V., Xu Z., Rupp F., Nüssler A.K. Synthesis and characterization of a novel biocompatible alloy, Ti–Nb–Zr–Ta–Sn // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 10611. <https://doi.org/10.3390/ijms221910611>

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 669.27:539.4

**УДАРНО-ВОЛНОВОЕ НАГРУЖЕНИЕ И ОТКОЛЬНОЕ РАЗРУШЕНИЕ  
ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ ОБРАЗЦОВ:  
ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ****© 2022 г. А. М. Молодец<sup>а</sup>\*, А. С. Савиных<sup>а</sup>, А. А. Гольшев<sup>а</sup>, Г. В. Гаркушин<sup>а</sup>,  
Г. В. Шилов<sup>а</sup>, А. Н. Некрасов<sup>б</sup>**<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, 1142432 Россия<sup>б</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, ул. академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 28.07.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

Проведена аттестация микроструктурных характеристик исходных текстурированных образцов вольфрама. Выполнены ударно-волновые эксперименты по измерению скорости свободной поверхности образцов. Определены значения динамического предела текучести и откольной прочности образцов различной толщины. Проведено математическое моделирование выполненных экспериментов в рамках гидрокода, использующего авторские уравнения состояния, упругопластическую модель и приближение мгновенного откола. Обсуждена достоверность и прогностические возможности расчетов физико-механического поведения текстурированного вольфрама при ударно-волновом сжатии и высокоскоростном растяжении.

*Ключевые слова:* вольфрам, текстура, динамический предел текучести, откольное разрушение, ударные волны, математическое моделирование, гидрокод

**DOI:** 10.31857/S0015323022050096**ВВЕДЕНИЕ**

Среди металлических материалов вольфрам обладает рядом экстремальных физико-механических свойств, таких как наивысшая температура плавления, высокая плотность, малая сжимаемость (см. [1]). Эти свойства обусловили применение вольфрама и его сплавов в ряде важных отраслей промышленности, в частности, военной (см. [2]), атомной (см. [3]) и др.

При исследовании реологических и прочностных свойств вольфрама в условиях высокоскоростного нагружения обычно предпочитают гомогенные образцы этого металла, как, например, в [2]. Вместе с этим функциональные вольфрамовые детали зачастую имеют заранее заданную неоднородную микроструктуру, например, преимущественную ориентацию зерен поликристаллического вольфрама для дивертора токамака [3].

Хорошо известно, что физико-механические свойства гомогенных образцов могут отличаться от свойств анизотропных образцов как в статических, так и в динамических условиях нагружения. Это положение детально проиллюстрировано в [4], где исследовано поведение ударно-сжатых образцов вольфрама в деформированном состоянии и

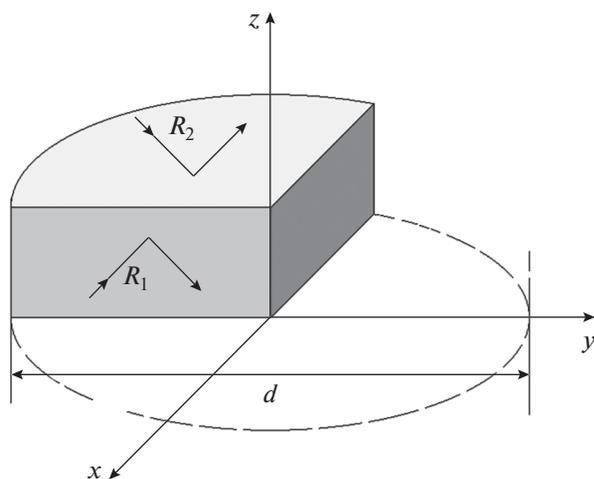
после высокотемпературного отжига. Цель данной работы заключалась в определении пластических и прочностных свойств образцов вольфрама с заданной текстурой в условиях динамического нагружения ударными волнами амплитудой в диапазоне 10–16 ГПа и последующего моделирования результатов проведенных экспериментов.

**МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ**

Исследуемые образцы вольфрама в состоянии поставки представляли собой диски толщиной  $h_0 = 1.45 \pm 0.05$  мм и диаметром  $d = 24.10 \pm 0.05$  мм.

Начальные микроструктурные характеристики образцов были определены на произвольно выбранном диске. Из этого диска на электроискровом станке был вырезан сегмент с тремя плоскими гранями  $z_y$ ,  $z_x$ ,  $z_u$  (см. рис. 1).

Грани сегмента после полировки были протравлены 3%-ной перекисью водорода в течение 15 ч, и затем участки этих граней были исследованы с помощью оптического микроскопа, рентгеноструктурного дифрактометра ARL X'TRA с твердотельным детектором, в  $\theta$ – $\theta$ -геометрии, с



**Рис. 1.** Сегмент (затушеванная область) образца для анализов:  $x, y, z$  – координатные оси для идентификации исследуемых граней сегмента,  $d$  – диаметр диска,  $R_1$  – зондирующий рентгеновский луч грани сегмента  $zy$ ,  $R_2$  – зондирующий рентгеновский луч грани сегмента  $xu$ .

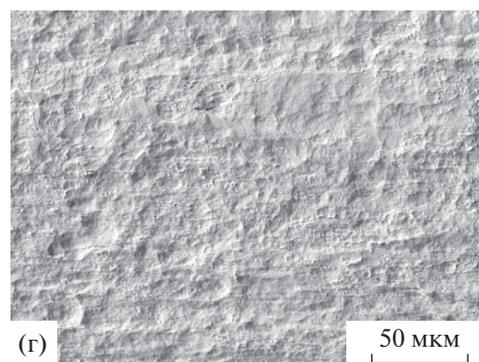
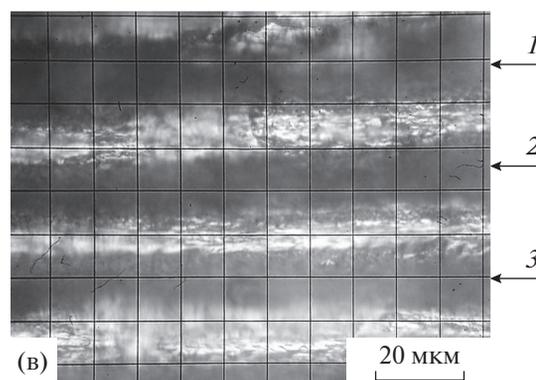
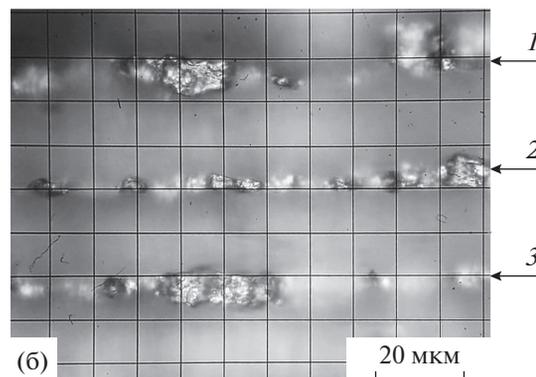
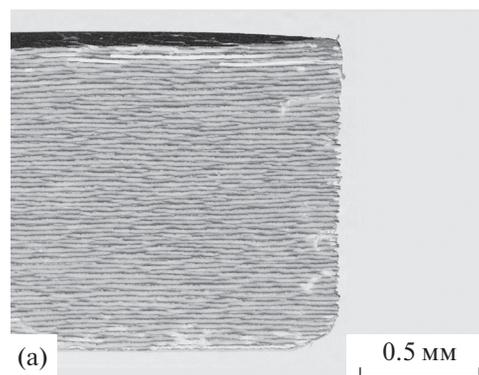
использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, цифрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega II XMU, оборудованного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA x-sight.

Травление образца приводит к образованию рельефа на грани  $zy$  в виде протяженных гребней и впадин одинаковой глубины и, тем самым, выявляет на грани  $zy$  слоистую неоднородность металла. Так, на рис. 2а показан микрошлиф грани  $zy$  вместе с ребром  $z00$  при небольшом увеличении.

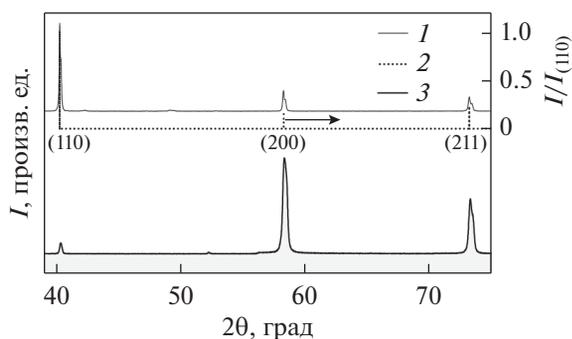
Отметим особенности этого микрошлифа. Белые участки соответствуют микротрещинам. Видно, что микротрещины сосредоточены вблизи поверхностей диска. Однако основное поле микрошлифа оказывается свободным от микротрещин и на микрометровом масштабном уровне демонстрирует слоистую рельефную структуру. Оценка глубины впадин, сделанная по неровностям ребра  $z00$  на рис. 2, находится на уровне 25 мкм.

Этот вывод подтверждается фотографией при большем увеличении. Так, на рис. 2б представлена фотография участка грани  $zy$ , когда в фокусе оптического микроскопа находятся вершины гребней. Как видно, гребни чередуются через 25 мкм. Рисунок 2в представляет фотографию этого же участка микрошлифа, но при наведении фокуса микроскопа на дно впадин. Как видно, донные поверхности впадин представляют собой квазиплоские поверхности шириной 10 мкм. Аналогичный результат получен и для грани  $xz$ .

Таким образом, дискообразный вольфрамовый образец в направлении нормали к плоскости диска имеет регулярную слоистую микроструктуру.



**Рис. 2.** Рельефы граней  $zy$  и  $xu$ . а – Рельеф грани  $zy$  вместе с ребром  $z00$ ; б – микрошлиф грани  $zy$  при фокусировке микроскопа на гребни; в – микрошлиф грани  $zy$  при фокусировке микроскопа на впадины (пронумерованными стрелками на рис. (б) и (в) отмечены одни и те же участки); г – грань  $xu$ .



**Рис. 3.** Дифрактограммы с граней сегмента (см. рис. 1) после травления в перекиси водорода; 1 – дифрактограмма с грани  $z\eta$  при направлении зондирующего рентгеновского луча  $R_1$ , 2 – дифрактограмма вольфрама из базы данных ICDD (PDF2 card № 040806), 3 – дифрактограмма с грани  $x\eta$  при направлении зондирующего рентгеновского луча  $R_2$ . В скобках указаны справочные индексы плоскостей вольфрама с объемно-центрированной кубической решеткой.

ру с периодом  $\sim 25$  мкм. В отличие от граней  $z\eta$  и  $z\chi$  на грани  $x\eta$  выявляется иной рельеф (см. рис. 2г). На этом рисунке видно, что травление грани  $x\eta$  выявляет хаотический (не регулярный) рельеф поверхности.

Рассмотрим теперь результаты рентгеноструктурного анализа плоскостей  $z\eta$  и  $x\eta$ , представленные на рис. 3 в виде дифрактограмм. При зондировании грани  $z\eta$  рентгеновским лучом  $R_1$  (см. рис. 1), были получены две дифрактограммы. Первая соответствовала случаю, когда падающий и отраженный рентгеновские лучи лежали в плоскости параллельной плоскости  $x\eta$ . Во втором случае падающий и отраженный рентгеновские лучи лежали в плоскости параллельной плоскости  $z\chi$ . Полученные дифрактограммы практически не отличались друг от друга. Одна из этих дифрактограмм приведена на рис. 3 и обозначена цифрой 1. На этом же рисунке приведена справочная дифрактограмма 2 вольфрама из базы данных ICDD (PDF2 card № 040806). Как видно, для обеих дифрактограмм 1 и 2 местоположение рефлексов на оси  $2\theta$  и соотношение их интенсивностей оказываются одинаковыми. Предполагая, что 2 характеризует не текстурированный образец вольфрама, можно сделать вывод об отсутствии текстуры и на грани  $z\eta$  исследуемого вольфрамового сегмента.

С использованием аналогичного приема проведено зондирование грани  $x\eta$  рентгеновским лучом  $R_2$  (см. рис. 1). Были получены две совпадающие дифрактограммы, одна из которых приведена на рис. 3 и обозначена цифрой 3. Как видно, местоположение рефлексов одинаково для всех трех дифрактограмм 1, 2, 3. Однако соотношение интенсивностей рефлексов дифрактограммы 3 карди-

нально отличается от такового для дифрактограмм 1 и 2, что означает текстурированность образца.

Отметим, что аномально большая амплитуда рефлекса (200) дифрактограммы 3 сохраняется по всей толщине образца. Это свидетельствует о такой текстуре образца, при которой кристаллографические плоскости (200) большинства кристаллитов дискообразного вольфрамового образца расположены параллельно его плоской поверхности.

Отметим, как факт, что размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Селякова–Шерера для рефлекса (200), составил 43 нм. Отметим также, что электронно-зондовый микроанализ граней, микрошлифы которых были рассмотрены выше, показывает, что пластинчатые образцы не содержат посторонних примесей и на 100% состоят из вольфрама.

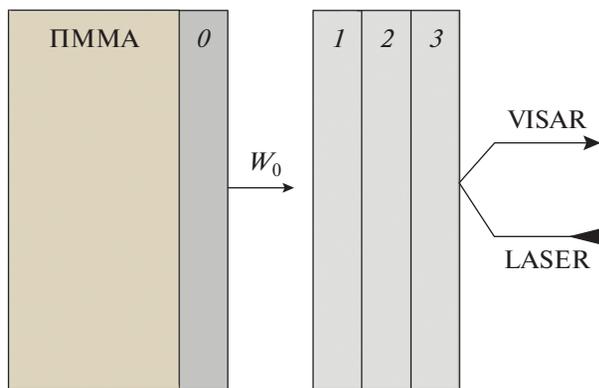
Таким образом, рассмотренные характеристики образца позволяют заключить, что вольфрамовые диски состоят из чистого поликристаллического вольфрама, обладающего регулярной слоистой структурой с периодом  $\sim 25$  мкм и текстурой, при которой кристаллические плоскости (200) большинства кристаллитов в объеме дискообразного вольфрамового образца расположены параллельно его плоским поверхностям.

#### СХЕМА УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Прочностные свойства образцов текстурированного вольфрама при ударно-волновом нагружении изучали с использованием типичной (см. [4, 5]) схемы ударно-волновых экспериментов по регистрации скорости свободной поверхности образца.

Эксперименты выполнены с применением пневматической пушки в качестве генератора импульсов ударного сжатия. Перед экспериментом давление воздуха в стволе пушки и в пространстве, окружающем образец, понижали до 2 кПа. Непосредственно перед ударно-волновым нагружением температура образцов примерно равнялась комнатной температуре  $T_0 \approx 300$  К.

Во время эксперимента сжатый воздух разогнал снаряд, состоящий из пустотелого алюминиевого цилиндра и наклеенных на его фронтальную плоскую поверхность диска толщиной 5 мм из полиметилметакрилата (ПММА) и металлического (медного или вольфрамового) диска-ударника  $\theta$  (см. рис. 4). Скорость  $W_0$  составного ударника ПММА –  $\theta$  в момент удара по образцу составляла  $W_0 = 365 \pm 7$  м/с. Были проведены эксперименты с составными образцами, состоящими из одного, двух и трех вольфрамовых дисков толщиной  $h_{01}$ ,  $h_{02}$ ,  $h_{03}$  соответственно. Поверхности контакта дисков 1–2 и 2–3 шлифовали



**Рис. 4.** Схема ударно-волнового нагружения вольфрамового образца и регистрации скорости его свободной поверхности. ПММА – диск из полиметилметакрилата толщиной 5 мм;  $O$  – металлический диск-ударник толщиной  $H_0$ ;  $W_0$  – скорость ударника; 1, 2, 3 – образец, состоящий из текстурированных вольфрамовых дисков толщиной  $h_{01}$ ,  $h_{02}$ ,  $h_{03}$  соответственно

так, что воздушный зазор между дисками был меньше одного микрометра.

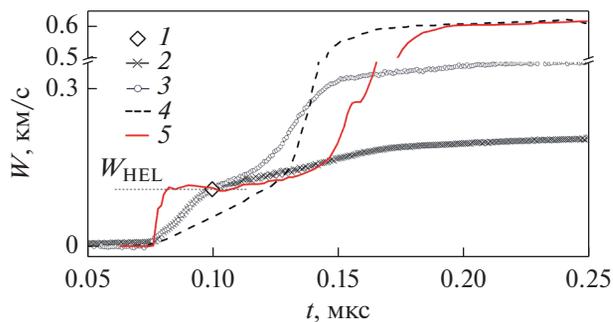
Максимальное напряжение сжатия в вольфрамовом образце при скорости удара  $W_0$  составляло в зависимости от металла ударника  $\approx 10$  ГПа или  $\approx 16$  ГПа.

В каждом эксперименте регистрировали зависимость скорости  $W$  тыльной поверхности составного образца от времени  $t$  (профиль  $W(t)$ ). Измерения  $W(t)$  проводили с помощью лазерного Допплеровского интерферометра VISAR [5]. Используемый интерферометрический комплекс позволял регистрировать профили  $W(t)$  с точностью 2% с временным разрешением около 1 нс. Соотношение диаметра и толщин образцов и ударников обеспечивало одноосное напряженное состояние образца в течение полезного времени регистрации  $W(t)$ .

В табл. 1 приведены значения толщин ударников  $H_0$  и суммарной толщины образцов  $h_0 = h_{01} + h_{02} + h_{03}$  в экспериментах, выполненных по схеме рис. 4.

**Таблица 1.** Толщины ударников, образцов, а также параметры  $W_{HEL}$  и  $Y_0$  упругопластического перехода текстурированного вольфрама в опытах №№ 1–4

№ опыта	Ударник/Образец	$H_0$ , мм	$h_0$ , мм	$W_{HEL}$ , м/с	$Y_0$ , ГПа
1	Cu/W	0.8	1.463	$112 \pm 5$	$3.43 \pm 0.15$
2	W/W	1.468	1.474	$106 \pm 5$	$3.26 \pm 0.15$
3	W/2W	1.464	2.867	$87 \pm 3$	$2.70 \pm 0.10$
4	W/3W	1.449	4.338	$90 \pm 3$	$2.75 \pm 0.10$



**Рис. 5.** Фронтальная часть профилей  $W(t)$ , полученных в данной работе в сравнении с профилями из [4]. 1 – точка резкого уменьшения производной  $W(t)$ , ассоциируемая с динамическим пределом упругости  $\sigma_{HEL}$ ; 2 – опыт № 1, толщина вольфрамового образца  $h_0 = h_{01} \approx 1.463$  мм, 3 – опыт № 2 толщина вольфрамового образца  $h_0 = h_{01} \approx 1.474$  мм, 4 – образец вольфрама толщиной 2 мм в состоянии поставки [4], 5 – отожженный образец вольфрама толщиной 2 мм [4].

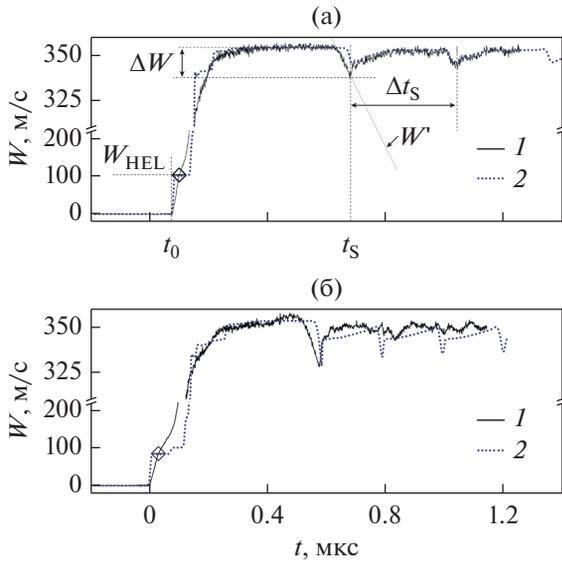
Некоторые экспериментальные профили  $W(t)$ , показаны на рис. 5 и 6.

Отметим, что при подготовке эксперимента плоские поверхности дисков шлифовали с использованием мелкозернистой (10М–5М) наждачной бумаги. Поэтому там, где в контексте статьи необходимо указать точный замер толщины подготовленных к эксперименту дисков (например, в табл. 1), приводятся значения с точностью до тысячных мм. В иных случаях толщины указываются с меньшей точностью.

Отметим также, что смысл содержащихся в таблице параметров  $Y_0$  и  $W_{HEL}$  детально поясняется в следующем разделе статьи.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, форма профилей  $W(t)$  и значения скорости в особых точках этих профилей используются для характеристики реологических и прочностных свойств материала. Так, значение



**Рис. 6.** Профили  $W(t)$  образцов вольфрама различной толщины  $h_0$ . (а) 1 – опыт № 2, толщина ударника  $H_0 = 1.468 \pm 0.003$  мм, толщина образца  $h_0 = h_{01} = 1.474 \pm 0.003$  мм,  $\Delta W$  – разница между максимальным и минимальным значениями  $W(t)$ ,  $t_0$  – момент выхода упругой волны сжатия,  $t_s$  – момент выхода откольного импульса в откольной пластине, 2 – модельный профиль  $W(t)$ ; (б) 1 – опыт № 3, толщина ударника  $H_0 = 1.464 \pm 0.003$  мм, толщина образца  $h_0 = h_{01} + h_{02}$ ,  $h_{01} = 1.483 \pm 0.003$  мм,  $h_{02} = 1.384 \pm 0.003$  мм, 2 – модельный профиль  $W(t)$ .

$W_{\text{HEL}}$  используется для расчета динамического предела упругости  $\sigma_{\text{HEL}}$  и динамического предела текучести  $Y_0$  по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\sigma_{\text{HEL}} = \frac{1}{2} W_{\text{HEL}} \rho_0 C_{0l}, \quad (1)$$

$$Y_0 = 2\sigma_{\text{HEL}} \left( \frac{C_{0s}}{C_{0l}} \right)^2. \quad (2)$$

При анализе экспериментальных профилей, полученных в данной работе, в качестве значения  $W_{\text{HEL}}$  принимали точку резкого уменьшения производной  $W(t)$  (см. точку 1 на рис. 5). Вычисления по формулам (1) и (2) проводили с использованием значений плотности вольфрама  $\rho_0$ , продольной скорости звука  $C_{0l}$ , сдвиговой скорости звука  $C_{0s}$  в вольфраме из [4]. Здесь и далее нулевой индекс означает свойство при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Результаты расчета для четырех экспериментов, приведенные в табл. 1, свидетельствуют об уменьшении динамического предела текучести исследуемых образцов текстурованного вольфрама с увеличением толщины образца. Эта закономерность в качественном отношении согласуется с аналогичным эффектом, обнаруженным в [4].

На рис. 5 представлены фронтальные участки профилей  $W(t)$ , полученных в опытах, соответствующих нумерации табл. 1. Для сравнения здесь же приведены результаты работы [4] для образцов толщиной  $\sim 2$  мм.

Как видно, “упругая” часть профилей текстурованного вольфрама (2 и 3) до значений  $W_{\text{HEL}}$  располагается между профилями [4] образцов в состоянии поставки (4) и отожженного образцов вольфрама (5) [4]. При этом форма начального участка профилей 2 и 3 ближе к ступенчатой форме профиля 5, характерного для упругопластического материала с динамическим пределом текучести  $Y_0$ .

Обсудим теперь оценки прочностных характеристик исследуемого материала с учетом особенностей профилей  $W(t)$  (см. рис. 6а).

Как известно, набор таких характеристик как величина  $\Delta W$  (разница между максимальным и минимальным значениями  $W(t)$ ), производная по времени  $W'$  и время  $\Delta t_s$  используется (см. [4, 6]) для расчета максимального растягивающего напряжения (откольной прочности)  $\sigma_{\text{sp}}$  исследуемого упругопластического материала. Согласно [6] величина  $\sigma_{\text{sp}}$  определяется соотношением:

$$\sigma_{\text{sp}} = 0.5\rho_0 C_{0b} (\Delta W + W' \Delta \tau), \quad (3)$$

где  $C_{0b}$  – объемная скорость звука,  $\Delta \tau = h_s(1/C_{0b} - 1/C_{0l})$ ,  $h_s = 0.5C_{0l}\Delta t_s$  – толщина откольной пластины.

Применение соотношений (3) для профилей, полученных в опыте № 2, дает значение  $\sigma_{\text{sp}} = -1.3 \pm 0.1$  ГПа. Для опыта № 3 с составным образцом расчет по (3) дает  $\sigma_{\text{sp}} = -1.5 \pm 0.1$  ГПа.

Заметим, что значения  $\Delta W$ ,  $W'$ ,  $\Delta t_s$  для профилей, полученных в опытах №№ 2 и 3, существенно различны. Так  $\Delta W$  и времена  $\Delta t_s$  различаются в полтора раза, а производные  $W'$  различаются почти в 5 раз.

Таким образом, текстурованный вольфрам при ударно-волновом нагружении проявляет упругопластическое поведение с уменьшением динамического предела текучести по мере увеличением толщины образца. В терминах [6] согласно (3) откольная прочность текстурованного вольфрама находится на уровне  $-1.4 \pm 0.1$  ГПа.

Отметим, что полученные базовые экспериментальные результаты в форме профилей  $W(t)$  могут быть истолкованы в рамках модели упругопластического твердого тела, испытывающего мгновенное откольное разрушение (см. следующий раздел).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Математическое моделирование выполненных экспериментов осуществляли в рамках программы

**Таблица 2.** Параметры упругопластической модели и мгновенного откола, а также скорости ударника, используемые при моделировании опытов №№ 2 и 3

№ опыта	№ слоя	$Y_0$ , ГПа	$G$ , ГПа	$\sigma_{xS}$ , ГПа	$W_0$ , м/с
2	1	3.26	172.5	-3.16	369.0
3	1	3.26	172.5	-3.16	364.0
	2	2.7	172.5	-3.16	364.0

СТАГ для ЭВМ [7]. Эта программа позволяет рассчитывать волновые взаимодействия и термодинамические состояния для ударника и каждого слоя многослойных мишеней при одномерном ударном нагружении с использованием модели упругопластической деформации в терминах [8] и модели мгновенного откольного разрушения материалов. При моделировании экспериментов, описанных в предыдущем разделе, предполагали, что в качестве полуэмпирических уравнений состояния текстурированного вольфрама могут быть использованы уравнения состояния изотропного вольфрама из [9]. Предполагали также, что специфика текстурированного вольфрама может быть отражена посредством определенных выше параметров упругопластического перехода этого материала. Для полиметилметакрилата использовали гидродинамическое приближение с уравнением состояния из [10].

Параметры упругопластической модели  $Y_0$  (предел текучести) и  $G$  (модуль сдвига) для каждой пластины вольфрама на схеме рис. 1 в обозначениях [8] приведены в табл. 2. В качестве  $Y_0$  для каждого слоя принято значение динамического предела текучести из табл. 1.

Модель мгновенного откола в программе СТАГ функционирует следующим образом. В процессе счета в каждой лагранжевой частице при растяжении производится сравнение текущего значения напряжения  $\sigma_x = P + (2/3)Y_0$ , где  $P$  давление, с заранее заданным постоянным числом  $\sigma_{xS}$ . Когда в

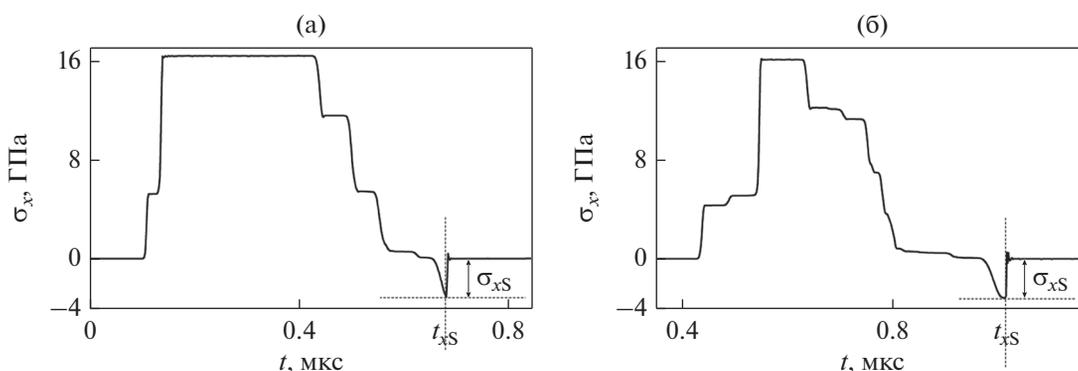
некоторый момент времени  $t_{xS}$  абсолютная величина  $\sigma_x$  становится равной абсолютной величине  $\sigma_{xS}$ , в отслеживаемой лагранжевой частице образуются две свободные поверхности, напряжение  $\sigma_x$  на которых скачком достигает нулевого значения. На рис. 7 показана расчетная история напряжения в лагранжевой частице, испытавшей мгновенное разрушение.

Фактически значение  $\sigma_{xS}$  является подгоночным параметром обсуждаемой математической модели. Оптимальной величиной  $\sigma_{xS}$  принято значение  $\sigma_{xS} = -3.16$  ГПа, при котором расчетная скорость свободной поверхности вольфрамовой пластины (см. штриховые профили на рис. 6) становится максимально близкой к экспериментальной.

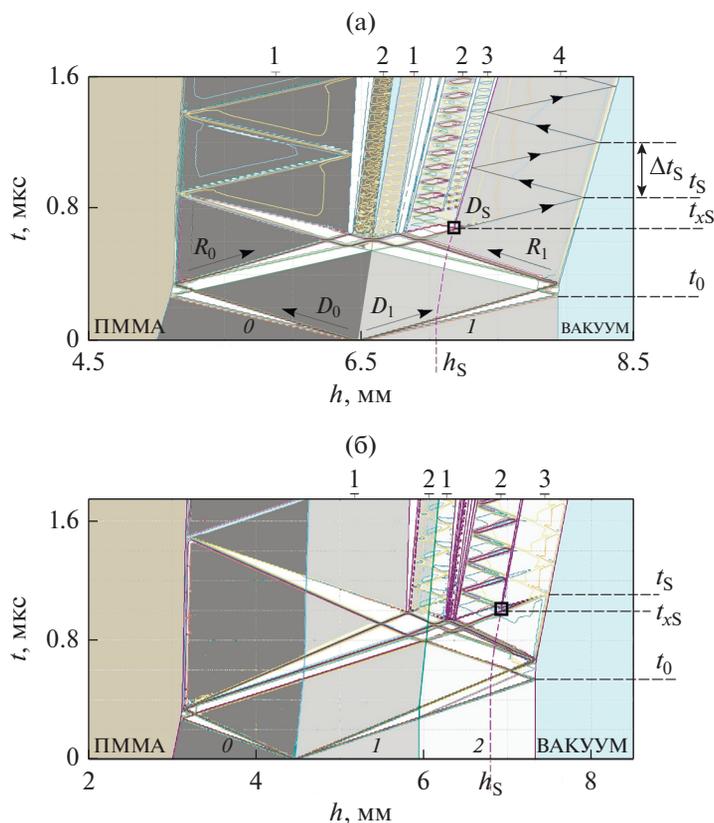
Представляется, что соответствие расчетных и экспериментальных профилей  $W(t)$  на рис. 6 можно признать удовлетворительным как в качественном, так и в количественном отношении. Отметим, что значение  $\sigma_{xS} = -3.16$  ГПа согласуется с величиной откольной прочности поликристаллического вольфрама  $-2.7 \pm 0.2 \dots -3.1 \pm 0.3$  ГПа из [2].

Таким образом, разработанная математическая модель позволяет детально реконструировать “упругопластическую” и “откольную” части экспериментальных профилей  $W(t)$  с помощью трех определяющих параметров:  $Y_0$ ,  $G$  и  $\sigma_{xS}$ .

Сопутствующим результатом реконструкции  $W(t)$  является прогноз развития и распределения поврежденности в образцах. Этот прогноз пред-



**Рис. 7.** Расчетная история напряжения в лагранжевой частице  $h_S$ , испытавшей мгновенное разрушение в момент  $t_{xS}$  при достижении напряжением критерия  $\sigma_{xS}$ . а – Моделирование опыта № 2; б – моделирование опыта № 3.



**Рис. 8.** Моделирование волновых взаимодействий и откольного разрушения текстурированного вольфрама в опытах № 2 – (а) и № 3 – (б). Обозначения, их смысл расшифрованы в тексте и являются одинаковыми для обоих рисунков.

ставлен на рис. 8 в виде расчетных диаграмм расстояние( $h$ )–время( $t$ ) для моделируемых экспериментов. Здесь наклонными линиям изображены расчетные уровни равной плотности, которые позволяют анализировать траектории волн сжатия и разгрузки, их взаимодействие, а также откольное разрушение. Обсудим полученный прогноз и развитие откольной поврежденности. На рис. 8а нулевой момент времени соответствует моменту соударения составного ударника ПММА- $\theta$  с вольфрамовой пластиной  $I$ . Затем от поверхностей соударения по ударнику  $\theta$  и пластине  $I$  распространяются упругопластические волны сжатия  $D_0$  и  $D_1$  соответственно. Эти волны сжатия отражаются от ПММА и свободной поверхности образца  $I$  волнами упругопластических разгрузок  $R_0$  и  $R_1$ . Момент отражения  $D_1$  соответствует моменту  $t_0$  на расчетных профилях  $W(t)$  рис. 6.

В дальнейшем взаимодействии  $R_0$  и  $R_1$  приводит к образованию многочисленных отколов в ударнике и образце. Так, на рис. 8а вольфрамовый ударник  $\theta$  раскалывается на две пластины 1 и 2, а вольфрамовый образец  $I$  раскалывается на четыре пластины 1, 2, 3 и 4 (см. верхнюю часть рисунка). Ближайший к свободной поверхности откол

происходит в точке, отмеченной квадратом, т.е. на координате  $h_S$  в момент  $t_{XS}$ .

Из точки  $(h_S; t_{XS})$  к свободной поверхности образца распространяется откольный импульс  $D_S$ , который выходит на свободную поверхность образца  $I$  в момент  $t_S$  и в дальнейшем циркулирует в откольной пластине 4 с периодом  $\Delta t_S$ . Расчетные значения скорости свободной поверхности вольфрамовых образцов в моменты  $t_S$  и  $t_S + \Delta t_S$  лежат на пунктирных линиях  $W(t)$  на рис. 6. Таким образом, согласно расчету, на свободную поверхность выходит информация только о ближайшем к свободной поверхности отколе. Информация об остальных четырех отколах экранируется образующимися пространствами между пластинами 1, 2, 3 и 4.

Отметим, что в программе предусмотрено отсутствие сопротивления растяжению на границе контакта ударника  $\theta$  и образца  $I$ . Поэтому при появлении растягивающих напряжений контактирующие поверхности ударника и образца удаляются друг от друга, а пространство между ними “заполняется” вакуумом. Что же касается внутренних слоев образца  $I$ , то согласно расчету, возможно выполнение критерия откола одновременно в протяженной области. Поэтому, напри-

мер, “дно” пространства между пластинами 1 и 2 выглядит квазиплоским, а само пространство оказывается заполненным смесью пустот и частиц разгруженного образца.

Таким образом, расчеты прогнозируют обширное разрушение образцов. В пользу этого прогноза отчасти свидетельствует тот факт, что сохранить после ударно-волнового нагружения крупные фрагменты текстурированных образцов вольфрама приемлемых размеров для исследования внутренней поврежденности не удается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены ударно-волновые эксперименты с дискообразными образцами чистого поликристаллического вольфрама, обладающими регулярной слоистой структурой и текстурой, при которой кристаллические плоскости (200) большинства кристаллитов в объеме дискообразного образца расположены параллельно его плоским поверхностям.

Ударно-волновое нагружение составных образцов текстурированного вольфрама толщиной 1.4–4.3 мм осуществляли плоскими металлическими ударниками толщиной 0.8–1.4 мм, генерирующими в образцах ударные волны амплитудой 10–16 ГПа. Измерены профили скорости свободной поверхности образцов в течение времени выхода на нее упругопластических волн сжатия и разгрузки. Путем стандартной обработки профилей определены величины динамического предела текучести от 2.7 до 3.26 ГПа и откольной прочности от  $-1.3 \pm 0.1$  до  $-1.5 \pm 0.1$  ГПа образцов в зависимости от их толщины.

Выполнено математическое моделирование проведенных экспериментов в рамках гидродинамики, использующего полученные результаты, авторские уравнения состояния и общепринятые модели упругопластического твердого тела и мгновенного откола. Показаны достоверность и прогностические возможности выполненных расчетов физико-механического поведения тек-

стированного вольфрама при ударно-волновом сжатии и высокоскоростном растяжении.

Работа выполнена по теме Госзадания № АААА-А19-119071190040-5 и № АААА-А19-119092390076-7 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савицкий Е.М., Поваров К.Б., Макаров П.В.* Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1978. 223 с.
2. *Hu L., Miller P., Wang J.* High strain-rate spallation and fracture of tungsten by laser-induced stress waves // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. V. 504. P. 73–80.
3. *Будаев В.П.* Результаты испытаний вольфрамовых мишеней дивертора при мощных плазменно-тепловых нагрузках, ожидаемых в итер и токамаках реакторного масштаба // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2015. Т. 38. Вып. 4. С. 5–33.
4. *Zaretsky R., Kanel G.I.* The high temperature impact response of tungsten and chromium // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. P. 115901-1–115901-11.
5. *Barker L.M., Hollenbach R.E.* Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. № 11. P. 4669–4675.
6. *Романченко В.И., Степанов Г.В.* Зависимость критических напряжений от временных параметров нагрузки при отколе в меди, алюминии и стали // *ПМТФ.* 1980. № 4. С. 141–147.
7. *Ким В.В., Молодец А.М.* Программа для расчета волновых взаимодействий и термодинамического состояния многослойных мишеней при одномерном ударном нагружении СТАГ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016616914. 22 июня 2016.
8. *Уилкинс М.Л.* Вычислительные методы в гидродинамике М.: Мир, 1967. С. 212–263.
9. *Гольшев А.А., Ким В.В., Емельянов А.Н., Молодец А.М.* Модель для расчета параметров ударного сжатия пластинчатой градиентной смеси // *ПМТФ.* 2015. Т. 56. № 4. С. 92–100.
10. *Молодец А.М., Гольшев А.А.* Откольная прочность ударно-разогретого гафния и уравнения состояния его полиморфных модификаций // *ФТТ.* 2019. Т. 61. Вып. 8. С. 1492–1498.

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 621.039.53

**РАЗВИТИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОРИСТОСТИ В МАТЕРИАЛЕ ОБОЛОЧЕК  
РАЗЛИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЭЛОВ РЕАКТОРОВ  
НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РЕСУРС  
ЭКСПЛУАТАЦИИ ТВС В РЕАКТОРЕ БН-600**© 2022 г. А. Р. Исинбаев<sup>a, b, \*</sup>, И. А. Портных<sup>a</sup>, А. В. Козлов<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт реакторных материалов, а/я 29, г. Заречный, Свердловская обл., 624250 Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: isinbaev.artur@urfu.ru

Поступила в редакцию 08.08.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 18.01.2022 г.

В рамках статистической модели миграции точечных дефектов исследована зависимость концентрации точечных дефектов в аустенитной коррозионностойкой хромоникелевой стали (ЧС68) от характеристик радиационной пористости при нейтронном облучении. Полученные результаты использованы для анализа данных экспериментального определения характеристик радиационной пористости в образцах из стали ЧС68, облученных при различных дозово-температурных параметрах. Рассчитаны значения критических диаметров вакансионных зародышей пор, показано, что с ростом интегральной площади поверхности пор концентрация точечных дефектов уменьшается, а значение критического диаметра увеличивается. Это приводит к мультимодальному распределению пор по размерам. На основании полученных экспериментальных результатов в рамках модели завершающего этапа стадии нестационарного распухания рассчитан остаточный ресурс по критерию предельно допустимого распухания оболочек исследуемых твэлов.

*Ключевые слова:* аустенитная сталь, нейтронное облучение, распухание, точечные дефекты, миграция вакансий, критический диаметр пор, реактор БН-600, оболочка твэла, прогнозирование распухания

DOI: 10.31857/S0015323022050059

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время, в реакторах на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем (БН), в качестве материалов оболочек твэлов, используются аустенитные стали. Они обладают достаточной жаропрочностью, однако под действием нейтронного облучения и образующихся в сталях при трансмутационных реакциях атомов водорода и гелия, в материале происходит образование и рост радиационных пор. Накопление пор в структуре материала приводит к радиационному распуханию, а также к изменению его механических свойств, в частности, к существенному уменьшению пластичности [1]. Эти изменения ограничивают ресурс эксплуатации тепловыделяющих сборок (ТВС) [2]. Предельная допустимая величина распухания оболочек твэлов в реакторе БН-600, обусловленная уменьшением технологического проходного сечения теплоносителя (жидкого натрия), установлена на уровне 15% [3].

Для увеличения длительности эксплуатации твэлов совершенствуются существующие и разрабатываются новые материалы оболочек, а также совершенствуются технологии их изготовления [4]. Завершающим этапом внедрения усовершенствованных материалов является опытная эксплуатация экспериментальных ТВС, после чего выборочно проводится послереакторные материаловедческие исследования твэлов. Выявление различий изменений микроструктуры, в частности характеристик радиационной пористости, в материале оболочек с различной технологией изготовления и прогнозирование развития пористости является актуальной задачей для обеспечения безопасности и повышения ресурса эксплуатации ТВС реакторов на быстрых нейтронах.

Целью работы являлось определение характеристик радиационной пористости по результатам микроструктурных исследований оболочек из стали ЧС68, изготовленных по двум технологическим режимам, описание развития пористости с использованием статистической модели миграции точеч-

ных дефектов и прогнозирование остаточного ресурса оболочек исследуемых твэлов в рамках модели завершающего этапа стадии нестационарного распухания [5].

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ПОРИСТОСТИ В АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ

При эксплуатации ТВС оболочка твэла подвергается радиационному воздействию, которое, в основном, зависит от температуры облучения и скорости радиационных повреждений (атомных смещений, сна/с) [6].

При этом образуется большое количество точечных дефектов (междоузлий и вакансий), которые мигрируют по кристаллу, попадая на различные стоки (дислокации, двойники, границы зерен), а также рекомбинируют между собой. Кроме того, происходят другие изменения микроструктуры, в частности, образуются радиационные поры, которые растут за счет несбалансированного потока в них вакансий [7].

Количественно описать этот процесс, включающий образование зародышей пор, их переход в класс пор, рост и коалесценцию, на фоне других структурных изменений достаточно сложно. В настоящее время разработана модель завершающей стадии нестационарного распухания [5], позволяющая прогнозировать изменение характеристик пористости, в частности распухание, по результатам исследования микроструктуры материала на этой стадии.

Модель используется для расчета потоков вакансий и междоузлий в поры, которые выражаются через размер пор, характеристики подвижности точечных дефектов и их концентрации [7]. Расчеты проводили с использованием статистической модели миграции точечных дефектов [5], с учетом параметров облучения и особенностей микроструктуры, в частности характеристик пористости. Расчет реализуется с помощью программы, при задании такого временного шага, в течение которого характеристики микроструктуры считаются неизменными. По окончании шага характеристики микроструктуры корректировали на рассчитанную величину изменений, и процесс вычисления повторялся. Предельная, допускаемая технологическими документами, величина распухания материала оболочки, составляет 15%, что соответствует пористости 13% [3]. Расчетное время достижения такого распухания у прошедшего эксплуатацию твэла определяет остаточный ресурс, что в сумме с уже отработанным временем составляет предельный ресурс этого твэла.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе была исследована микроструктура оболочек твэлов из аустенитной стали ЧС68, изготовленных с использованием двух различных технологий. Основное отличие состояло в режимах термообработки оболочек на подготовительном этапе перед финальной холодной деформацией. В технологии № 1, применявшейся ранее, как стандартная, отжиг проводили в погружной печи “VSQ”, где температура составляла около  $\sim 1060^\circ\text{C}$ . В (улучшенном) другом варианте для термообработки (технология № 2) использовали проходную печь “АТОН”, и температура отжига составляла  $\sim 1180^\circ\text{C}$ , что, в частности, должно было улучшить однородность микроструктуры по длине оболочечной трубы и гомогенность распределения легирующих элементов в стали [4]. Опытные тепловыделяющие сборки (ОТВС), куда входили твэлы с изготовленными по этим двум технологиям оболочками, были облучены в реакторе БН-600. Базовый состав стали приведен в работе [8].

После эксплуатации на Белоярской АЭС ОТВС была разобрана, и ее твэлы прошли после эксплуатационный контроль, по результатам которого были отобраны и переданы в АО “ИРМ” твэлы для послереакторных исследований. По результатам неразрушающих исследований и характеристикам условий облучения были выбраны участки для проведения микроструктурных и других видов материаловедческих исследований. После вырезки в защитной камере и освобождения от топлива образцы оболочки извлекали в лабораторные помещения, где их подвергали механической шлифовке с доведением толщины образца до 130 мкм, а затем проводили их электролитическую полировку.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ JEM-2000 EX II) были получены изображения микроструктуры стали, которые обрабатывали в программе “SIAMS PhotoLab”, для получения данных о распределении пор по размерам (для пор размером от 1 нм).

Для определения структурных характеристик (плотность дислокаций, двойников деформации, размер зерна) применяли комбинирование методов ПЭМ и СЭМ.

Для расчета потоков точечных дефектов на различные стоки была использована статистическая модель миграции точечных дефектов [9], которая базируется на основных положениях статистической термодинамики твердого тела [8].

Характеристики облучения исследованных образцов и их распухания приведены в табл. 1. Первая буква обозначения образцов показывает, что использовали сталь ЧС68, вторая буква обозначает технологию, использованную при изготов-

**Таблица 1.** Характеристики облучения и набухания образцов

Номер образца	Температура $T$ , К	Скорость набора дозы $G$ , $10^{-6}$ сна/с	Повреждающая доза $D$ , сна	Распухание, %
Ч-у-1	686	0.97	48	0.5
Ч-у-2	762	0.95	47	3.0
Ч-у-3	790	1.61	80	3.5
Ч-с-1	688	0.99	49	0.01
Ч-с-2	762	1.56	77	10.5
Ч-с-3	785	1.62	80	8.9

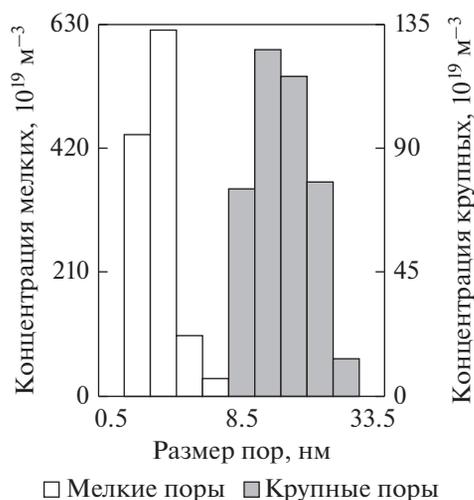
лении оболочки ( $y$  – улучшенная,  $s$  – стандартная), цифра – условный номер образца.

Как видно из табл. 1, набухание зависит от температуры и дозы облучения и различается у образцов с одинаковыми условиями облучения, но с разной технологией изготовления [10].

В процессе эксплуатации, с увеличением выгорания характеристики облучения в ТВС изменяются со временем. Для изучения зависимости набухания от характеристик облучения были использованы средневзвешенные значения этих характеристик, определяемые с учетом распределения температур по оболочке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате ПЭМ-исследований были получены распределения пор по размерам, представленные в виде гистограмм (рис. 1–6).



**Рис. 1.** Гистограммы распределения пор по размерам для оболочки твэла из стали ЧС68, изготовленного по стандартной технологии.  $T = 688$  К,  $D = 49$  сна; шаг гистограммы: для мелких пор – 1 нм; для крупных пор – 5 нм.

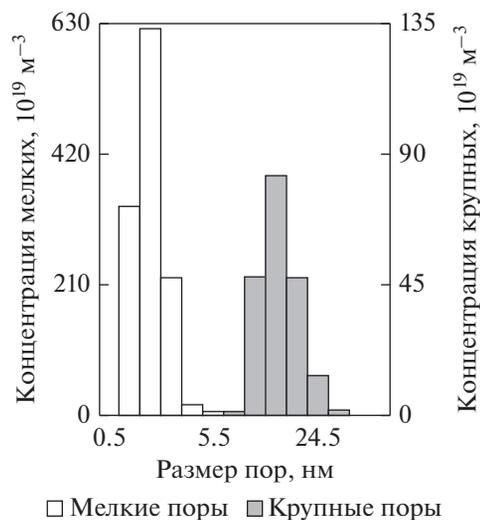
На рис. 1, 2 на гистограммах для образцов, облученных при температуре 686–688 К, прослеживаются два максимума распределения (“малых” и “крупных”) пор.

Пик в области размеров меньше 5 нм, вероятно, соответствует гелий-вакансионным зародышам пор (пузырькам) [11] с высокой концентрацией. Распределение пор по размерам на участке от 5 до 35 нм, с малой концентрацией, описывает поры диаметром больше критического значения [12].

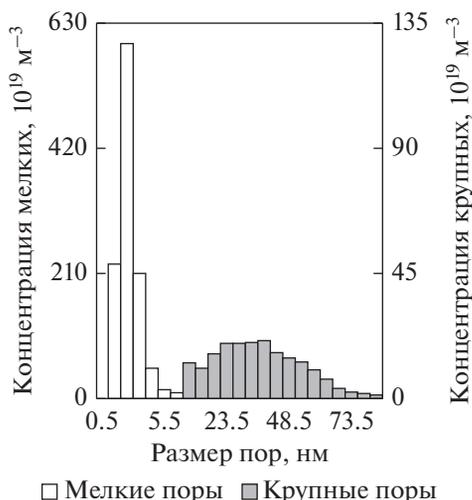
Для расчетов потоков точечных дефектов на различные стоки была использована статистическая модель миграции точечных дефектов [7], которая использует вероятностное описание перескоков точечных дефектов с учетом различия энергий дефекта в близлежащих положениях.

Основные формулы для расчетов приведены в работах [5, 7]. Изменение пористости описывается следующим уравнением:

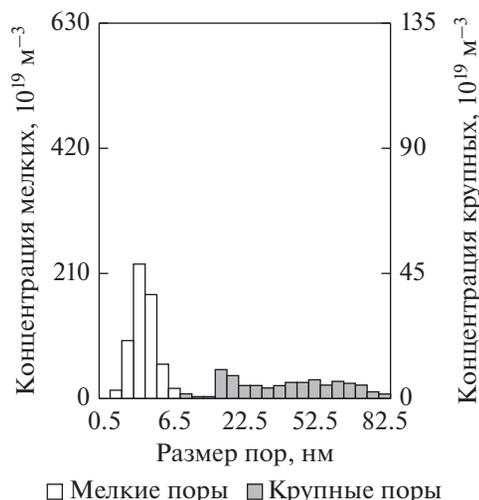
$$\Delta P = ajF_v \Delta t, \quad (1)$$



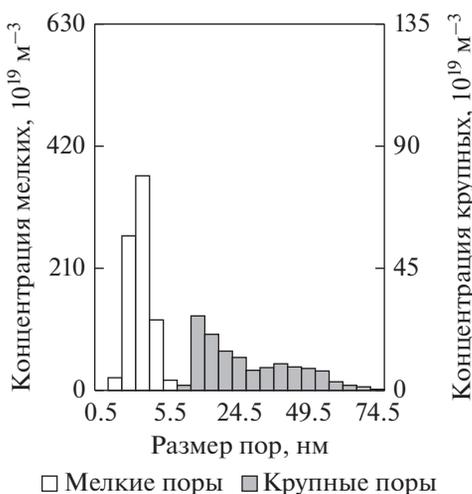
**Рис. 2.** Гистограммы распределения пор по размерам для оболочки твэла из стали ЧС68, изготовленного по усовершенствованной технологии.  $T = 686$  К,  $D = 48$  сна; шаг гистограммы: для мелких пор – 1 нм; для крупных пор – 5 нм.



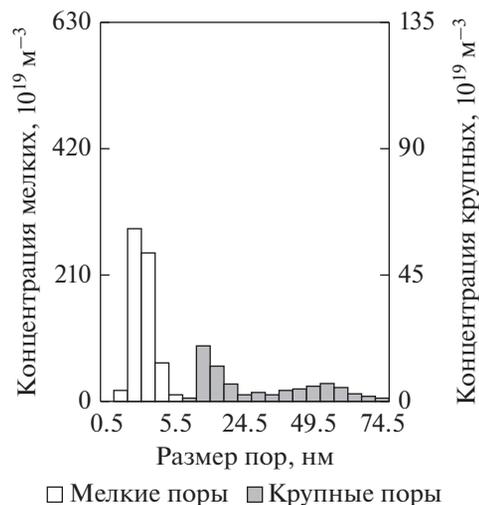
**Рис. 3.** Гистограммы распределения пор по размерам для оболочки твэла из стали ЧС68, изготовленного по стандартной технологии.  $T = 762$  К,  $D = 77$  сна; шаг гистограммы: для мелких пор – 1 нм; для крупных пор – 5 нм.



**Рис. 4.** Гистограммы распределения пор по размерам для оболочки твэла из стали ЧС68, изготовленного по усовершенствованной технологии.  $T = 762$  К,  $D = 47$  сна; шаг гистограммы: для мелких пор – 1 нм; для крупных пор – 5 нм.



**Рис. 5.** Гистограммы распределения пор по размерам для оболочки твэла из стали ЧС68, изготовленного по стандартной технологии.  $T = 785$  К,  $D = 80$  сна; шаг гистограммы: для мелких пор – 1 нм; для крупных пор – 5 нм.



**Рис. 6.** Гистограммы распределения пор по размерам для оболочки твэла из стали ЧС68, изготовленного по усовершенствованной технологии.  $T = 790$  К,  $D = 80$  сна; шаг гистограммы: для мелких пор – 1 нм; для крупных пор – 5 нм.

где  $a$  – параметр решетки,  $j$  – несбалансированная плотность потока вакансий,  $F_v$  – интегральная площадь поверхности пор,  $\Delta t$  – изменение времени. Значения констант, используемые в уравнениях для расчетов, приведены в табл. 2. Где  $\eta$  – радиус спонтанной рекомбинации, выраженный в параметрах решетки,  $E_v$  – энергия образования вакансии,  $E_{mv}$  – энергия миграции вакансии,  $E_{mi}$  – энергия миграции междоузлия,  $a$  – параметр кристаллической решетки,  $\nu$  – частота Дебая,  $R_g$  – средний

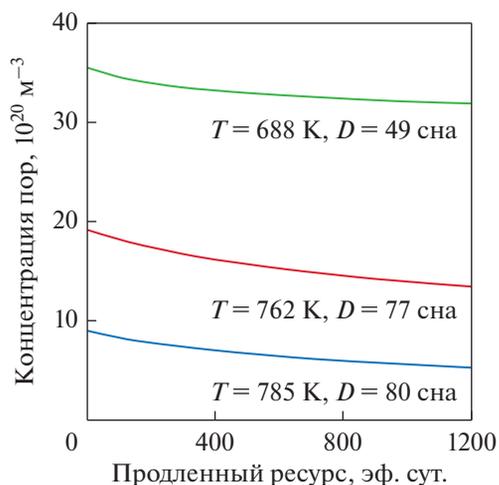
размер зерна,  $\rho_d$  – плотность дислокаций,  $\delta_v$  – доля поступивших в матрицу вакансий от общего количества, генерированных облучением,  $\Delta\delta$  – разность относительного количества вакансий и междоузлий, поступающих в кристаллическую матрицу при облучении.

По их результатам рассчитывали потоки точечных дефектов в поры, что использовали, аналогично [13], для описания роста пор.

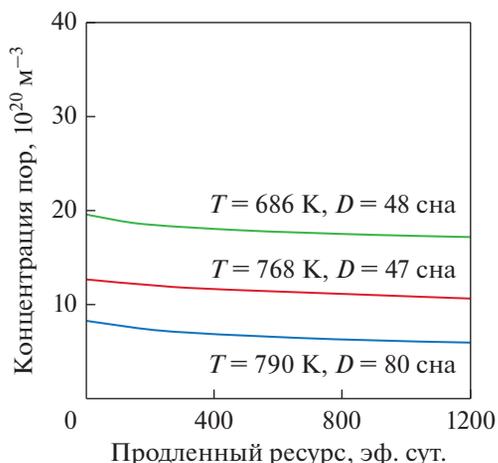
**Таблица 2.** Набор параметров, использованных при вычислениях, для стали ЧС68

$\eta$	$E_v, \text{эВ}$	$E_{mv}, \text{эВ}$	$E_{mi}, \text{эВ}$	$a, \text{нм}$	$\nu, \text{с}^{-1}$	$\rho_d, \text{м}^{-2}$	$\delta_v$	$\Delta\delta$
2.5	1.8	1.09–1.1	0.27	0.36	$10^{13}$	$2.5 \times 10^{14}$	0.136	0.01

Для расчета остаточного ресурса участков оболочки твэла, в качестве “отправной точки” расчетов был принят момент окончания облучения (извлечение твэлов из реактора). В этот момент поры являлись доминирующим стоком, характеристики которого (удельная площадь поверхности пор) существенно влияли на концентрацию



**Рис. 7.** Зависимость концентрации пор от времени для оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по стандартной технологии. Начало отсчета времени соответствует – 572 эф. сут.



**Рис. 8.** Зависимость концентрации пор от времени для оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по усовершенствованной технологии. Начало отсчета времени соответствует – 572 эф. сут.

вакансий и междоузельных атомов в кристаллической матрице.

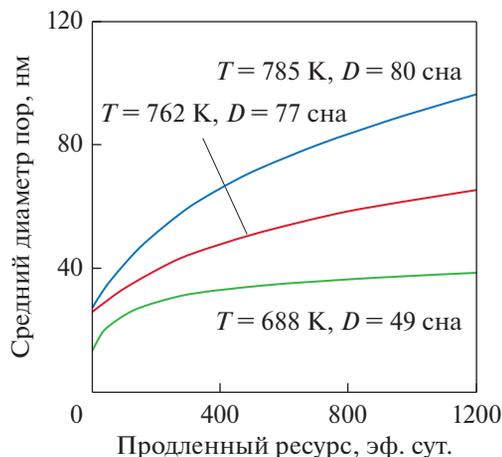
С использованием начальных параметров рассчитывали эволюцию ансамбля пор для случая продолжения облучения с теми же параметрами. Она управляется двумя процессами: ростом пор из-за поступления в них несбалансированного потока вакансий и коалесценцией пор (слиянием при касании растущих пор) [14]. Выражения для расчета изменений характеристик ансамбля пор за выбранный промежуток времени приведены в работе [5].

В качестве начальных параметров для расчета были приняты характеристики пористости, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (см. табл. 2).

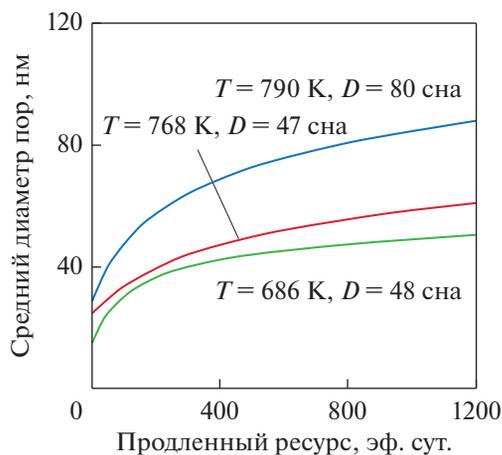
Были рассчитаны изменения концентрации и среднего диаметра пор. При этом расчеты были проведены только для тех пор, диаметр которых больше критического значения [12].

На рис. 7, 8 видно, что концентрация пор падает со временем. Это связано с коалесценцией пор, интенсивность которой увеличивается с ростом распухания, что характерно для переходной стадии от нестационарного распухания к стационарному.

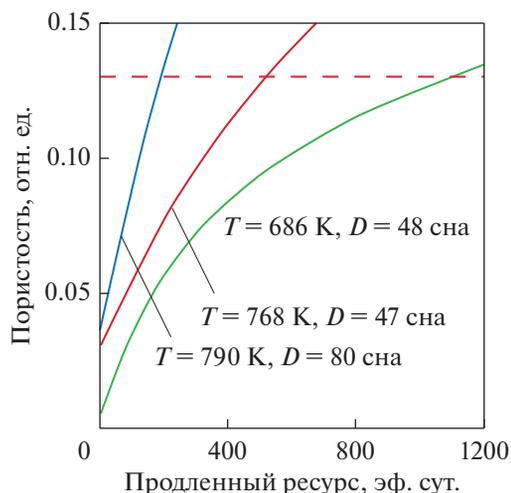
Из рис. 9, 10 видно, что со временем средний диаметр пор увеличивается (за счет роста имеющихся пор из-за поступающего в них несбалансированного потока вакансий и коалесценции).



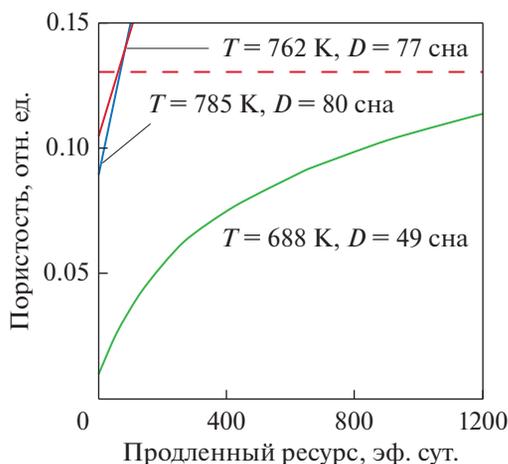
**Рис. 9.** Зависимость среднего диаметра пор от времени для оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по стандартной технологии. Начало отсчета времени соответствует – 572 эф. сут.



**Рис. 10.** Зависимость среднего диаметра пор от времени для оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по усовершенствованной технологии. Начало отсчета времени соответствует – 572 эфф. сут.



**Рис. 12.** Зависимость пористости от времени для оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по усовершенствованной технологии. Начало отсчета времени соответствует – 572 эфф. сут.



**Рис. 11.** Зависимость пористости от времени для оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по стандартной технологии. Начало отсчета времени соответствует – 572 эфф. сут.

На рис. 11, 12 показаны временные зависимости пористости для всех образцов. Сплошные линии (пористости) пересекают прерывистую линию

(порог пористости) в значении 0.13 отн. ед., что соответствует достижению максимального распухания в 15% и определяет предельный ресурс эксплуатации.

Расчет остаточного дозового ресурса, при котором пористость участка оболочки достигнет предельного значения в 13%, был проведен для всех исследованных образцов. Эти результаты, вместе с соответствующими остаточными временными ресурсами, приведены в табл. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием модели завершающего этапа стадии нестационарного распухания проанализировано структурное состояние оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных на основе различных технологий и прошедших эксплуатацию в реакторе БН-600.

Выявлено влияние исходной структуры оболочек твэлов на стойкость к радиационному распуханию. Отжиг в проходной печи “АТОН” при

**Таблица 3.** Расчет остаточного ресурса и допустимого набора дозы для образцов, вырезанных из оболочек твэлов из стали ЧС68, изготовленных по стандартной и усовершенствованной технологии

Образец	Набранная доза, сна	Доза достижения $S = 15\%$ , сна	Остаточный ресурс, эфф. сут.
Ч-с-1	49	204	1809
Ч-с-2	77	86	67
Ч-с-3	80	89	64
Ч-у-1	48	140	1096
Ч-у-2	47	89	511
Ч-у-3	80	107	193

температуре  $\sim 1180^\circ\text{C}$  приводит к формированию более однородной структуры с гомогенным распределением компонентов стали. Вероятно, это влияет на баланс вакансий и междоузлий в матрице, что приводит к уменьшению избыточного потока вакансий в поры, увеличивая радиационную стойкость.

Оболочка твэла из стали ЧС68, изготовленная по стандартной технологии, имеет расчетный предельный ресурс эксплуатации 636 эф. сут, оценка максимального значения повреждающей дозы на твэле [15] при таком времени эксплуатации составляет 86 сна. Для оболочки твэла, изготовленной по усовершенствованной технологии, расчетный предельный ресурс эксплуатации составляет 765 эф. сут, что соответствует максимальному значению повреждающей дозы на твэле в 107 сна.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что улучшение технологии изготовления оболочек твэлов приводит к значительному увеличению предельного ресурса по критерию максимально допустимого распухания 15%.

Скорость распухания участка оболочки зависит от сочетания температуры и скорости генерации атомных смещений. При температурах 760–790 К скорость смещений в 1.6 раза выше, чем в участках оболочки с температурами облучения 686 и 688 К, поэтому первые близки к исчерпанию ресурса, а вторые еще имеют по нему запас.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников И.И., Овчинников И.Г., Богина М.Ю., Матора А.В. Влияние радиационных сред на механические характеристики материалов и поведение конструкций (обзор) // Интернет-журн. "Науковедение". 2012. № 4(13). С. 110ТВН412.
2. Griffiths M. Effect of neutron irradiation on the mechanical properties, swelling and creep of austenitic stainless steels // Materials. 2021. V. 14. № 10. P. 1–14.
3. Баканов М.В., Мальцев В.В., Ошканов Н.Н., Чуев В.В. Основные результаты контроля работоспособности твэлов с оболочками из аустенитных сталей нового поколения // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2011. № 1. С. 187–195.
4. Спицын Е.В., Целищев А.В., Буданов Ю.П. Исследование влияния режимов аустенитизирующего отжига на структурное состояние и характеристики длительной прочности и ползучести твэльных труб из аустенитной стали ЧС68-ИД // ВАНТ. Серия: материаловедение и новые материалы. 2015. № 2(81). С. 4–14.
5. Козлов А.В., Портных И.А., Исинбаев А.Р. Модель заключительного этапа стадии нестационарного радиационного распухания металлов // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 675–681.
6. Марголин Б.З., Курсевич И.П., Сорокина А.А., Васина Н.К., Неустроев В.С. К вопросу о радиационном распухании и радиационном охрупчивании аустенитных сталей. Часть II. Физические и механические закономерности охрупчивания // Вопросы материаловедения. 2009. № 2(58). С. 99–111.
7. Kozlov A.V. Dependence of the concentration of point defects in the ChS-68 austenitic steel on the rate of their generation and temperature upon neutron irradiation // Phys. Met. Metal. 2009. V. 107. № 6. P. 534–541.
8. Блохин Д.А., Чернов В.М., Митрофанова Н.М., Целищев А.В., Блохин А.И. Ядерно-физические свойства аустенитных сталей ЧС68 и ЭК164 в условиях длительного нейтронного облучения в реакторе БН-600 // ВНИИИМ им. Академика А.А. Бочвара. 2015. № 3. С. 23–37.
9. Kozlov A.V., Portnykh I.A. Dependence of the rate of steady-state swelling of fuel-element claddings made of ChS68 steel on the characteristics of neutron irradiation // Phys. Met. Metal. 2016. V. 117. № 8. P. 843–846.
10. Митрофанова Н.М. Конструкционные материалы для оболочек твэлов и чехлов ТВС реактора БН-600 // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2011. № 1. С. 211–223.
11. Kozlov A.V., Portnykh I.A. Migration and accumulation at dislocations of transmuted helium in austenitic steels upon neutron irradiation // Phys. Met. Metal. 2016. V. 117. № 4. P. 399–406.
12. Isinbaev A.R., Portnykh I.A., Kozlov A.V. Influence of Radiation Porosity Created in Austenitic Steel upon Neutron Irradiation on the Concentration of Intrinsic Point Defects // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. № 1. P. 89–94.
13. Портных И.А., Козлов А.В. Рост вакансионных пор на начальной стадии нестационарного распухания // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 636–644.
14. Козлов А.В., Портных И.А. Условия достижения стадии стационарного распухания // ФММ. 2007. Т. 103. № 1. С. 108–112.
15. Исинбаев А.Р., Козлов А.В., Портных И.А. Прогнозирование остаточного ресурса твэлов с оболочкой из стали ЭК164 после эксплуатации в реакторе БН-600 с достижением максимальной повреждающей дозы 99 сна // ВАНТ. Серия: материаловедение и новые материалы. 2019. Т. 5. № 101. С. 75–82.

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 669.14:539.25:539.4

**СТРУКТУРА И УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,  
ВЫПОЛНЕННЫХ ИЗ ТРУБНОЙ СТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ГИБРИДНОЙ ЛАЗЕРНО-ДУГОВОЙ СВАРКИ**© 2022 г. Н. А. Терещенко<sup>а</sup>\*, И. Л. Яковлева<sup>а</sup>, М. А. Федоров<sup>б</sup>, А. Б. Гизатуллин<sup>б</sup>, Т. С. Есиев<sup>с</sup><sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия<sup>б</sup>ПАО «ЧТПЗ», ул. Машиностроителей, 21, Челябинск, 454129 Россия<sup>с</sup>ООО «Газпром ВНИИГАЗ», здание 15, строение 1, п. Развилка, г.о. Ленинский, Московская обл., 142717 Россия

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

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 03.01.2022 г.

Исследованы сварные соединения труб диаметром 1420 мм с толщиной стенки 30 мм, изготовленные по двум различным технологиям: комбинирование дуговой и лазерной сварки при выполнении корневого шва с последующей дуговой сваркой под слоем флюса при наложении облицовочных швов и методом двусторонней дуговой сварки под слоем флюса. Показано, что при использовании первой технологии в сварных соединениях формируется дисперсная структура на основе бейнита, что обеспечивает вязкий характер разрушения и повышенный уровень ударной вязкости при различном положении надреза относительно центра сварного шва.

*Ключевые слова:* сварное соединение, гибридная лазерно-дуговая сварка, трубная сталь, структура, зона термического влияния сварного шва, бейнит, ударная вязкость, разрушение

DOI: 10.31857/S0015323022050163

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время магистральные трубопроводы для транспортировки нефти и газа выполняются из низкоуглеродистых низколегированных сталей. Передовые технологии производства листового проката, включающие контролируемый прокатку и ускоренное охлаждение (Thermo-Mechanical Controlled Processing), позволяют получать трубные стали различного уровня прочности; среди которых наиболее востребованы трубной промышленностью стали класса прочности К60. Практика их производства показывает, что применение современного оборудования надежно гарантирует комплекс стандартных показателей, регламентированных требованиями к химическому составу, свариваемости и механическим свойствам трубных сталей [1–3].

При больших объемах транспортируемых энергоносителей увеличение пропускной способности трубопровода достигается за счет повышения давления транспортируемого реагента и увеличения диаметра трубы. Технологический цикл изготовления труб большого диаметра включает операцию сварки. Широко применяемый для таких изделий способ дуговой сварки плавящимися электродами под слоем флюса (ДСФ) предполагает выпол-

нение многопроходных швов и сопровождается большим тепловложением в сварочную ванну, при этом вблизи сварного шва формируется протяженная зона термического влияния (ЗТВ) с неоднородной микроструктурой и повышенным уровнем микроискажений [1, 4, 5].

Перспективный метод гибридной лазерно-дуговой сварки (ГЛДС) позволяет сваривать листовую прокат больших толщин с малым тепловложением [6, 7]. В процессе ГЛДС одновременно используется два источника энергии: лазерный луч и электрическая дуга, лазерный луч испаряет металл, возникший из металлической плазмы, факел стабилизирует дуговой разряд, в итоге образуется сварной шов с глубоким проплавлением металла [8–10]. Применение технологии ГЛДС для производства труб большого диаметра целесообразно с экономических позиций, так как ГЛДС отличается от традиционной сварки ДСФ повышенной производительностью [7, 9].

Металловедческий аспект применения ГЛДС связан с риском появления закалочных структур и локального охрупчивания металла в зоне термического влияния сварного шва из-за высоких скоростей охлаждения, реализуемых при этом способе сварки [8, 11, 12]. Использование ГЛДС в сочета-

**Таблица 1.** Химический состав стали, мас. %

№ п/п	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	V	Mo	Ti	Nb
1	0.096	1.68	0.26	0.033	0.065	0.043	0.003	0.148	0.015	0.053
2	0.092	1.68	0.26	0.034	0.065	0.043	0.003	0.147	0.014	0.052

**Таблица 2.** Механические свойства сталей после контролируемой термомеханической обработки

№ п/п	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\delta_{равн}$ , %	$\psi$ , %	$\sigma_{0.2}/\sigma_B$	$KCU^{-60}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$KCV^{-20}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$HV_{10}$
1	610	530	23	11.4	35	0.87	333	339	211
2	620	540	24	10.5	35	0.87	378	338	211

нии с последующим выполнением облицовочных швов методом ДСФ способствует получению преимущественно бейнитной структуры в металле околошовной зоны и обеспечивает более высокое сопротивление хрупкому разрушению [13]. Сварка облицовочных швов после сварки корневого шва выполняется на минимальных погонных энергиях, что позволяет минимизировать ЗТВ в отличие от классической многодуговой двусторонней сварки под слоем флюса. Однако для промышленного внедрения комбинированной (ГЛДС + ДСФ) технологии необходимо обеспечить стабильность и воспроизводство значений ударной вязкости, как наиболее важной характеристики для конструктивной прочности сварного соединения и изделия в целом. Настоящая работа призвана способствовать решению этой проблемы, для этого необходимо изучить траекторию движения трещины при ударном нагружении сварного соединения, изготовленного с применением метода ГЛДС, выявить механизмы разрушения металла в отдельных его зонах.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследования служили сварные соединения труб диаметром 1420 мм с толщиной стенки 30 мм. Сварку осуществляли в заводских условиях по двум различным технологиям. Для первой группы сварных соединений применяли комбинированную технологию: корневой шов выполняли ГЛДС в среде защитных газов с применением плавящегося электрода, внутренний и наружный швы выполняли автоматической ДСФ. Вторую группу сварных соединений изготавливали по стандартной технологии методом двусторонней автоматической ДСФ.

Сварные соединения, изготовленные с применением различных технологий сварки, были выполнены из отдельных листов низкоуглеродистой низколегированной стали одной плавки, подвергнутых контролируемой термо-механической обработке. Химический состав стали в листах (табл. 1)

практически одинаков и соответствует требованиям ГОСТ ISO 3183–2015 [14].

Идентичность химического состава стали обеспечивает одинаковые показатели свариваемости  $C_s = 0.42$  и  $P_{cm} = 0.20$  и близкие значения механических характеристик (табл. 2), удовлетворяющие условиям нормативной документации СТО Газпром 2-4.1-713-2013 [15].

Ударную вязкость сварных соединений определяли на образцах Шарпи с V-образным надрезом типа IX. Отдельные образцы различались ориентацией механического надреза относительно центра сварного соединения: он располагался по центру сварного шва, вдоль линии сплавления. Испытания проводили на маятниковом копре серии PSW и RKP-450.T при температуре –40°С. Охлаждение образцов осуществляли в термостатирующем лабораторном устройстве LOIP FT-311-80. Условия испытаний соответствовали ГОСТ 6996-66 [16].

Макроструктуру сварных соединений изучали на шлифах после травления в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ-30. Микроструктуру и изломы образцов сварных соединений после испытаний изучали с применением сканирующего электронного микроскопа “ThermoFisher Scientific”. Сведения, полученные в ходе фрактографического исследования, сопоставляли с данными металлографии, полученными с торцевой поверхности фрагмента ударного образца после ударного нагружения.

Твердость измеряли по методу Виккерса при нагрузке 10 кгс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура металла сварных соединений.** Макроструктура сварных соединений представлена на рис. 1. После травления поверхность шлифа включает отдельные области, различающиеся по характеру контраста. Основной металл имеет слабовыраженную полосчатую структуру, характерную для

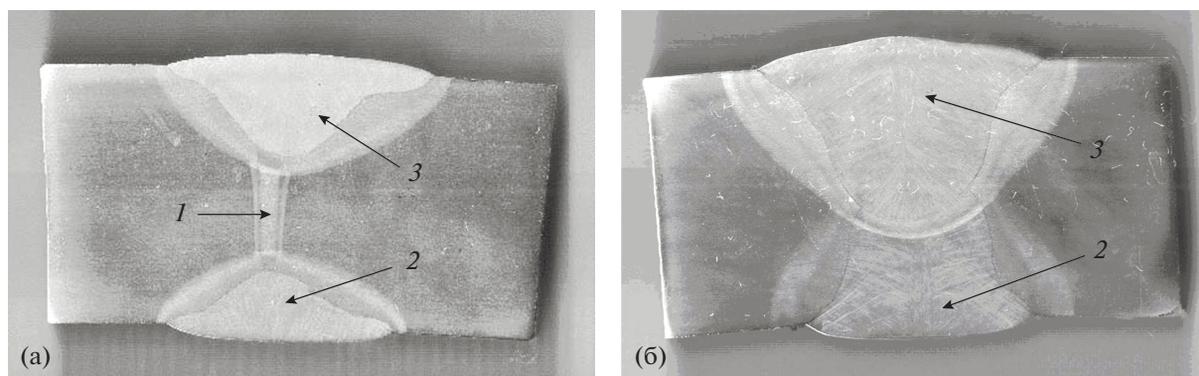


Рис. 1. Макроструктура сварных соединений, выполненных с применением комбинированной технологии (а) и стандартной технологии (б): 1 – шов ГЛДС; 2 – внутренний облицовочный шов ДСФ; 3 – наружный облицовочный шов ДСФ.

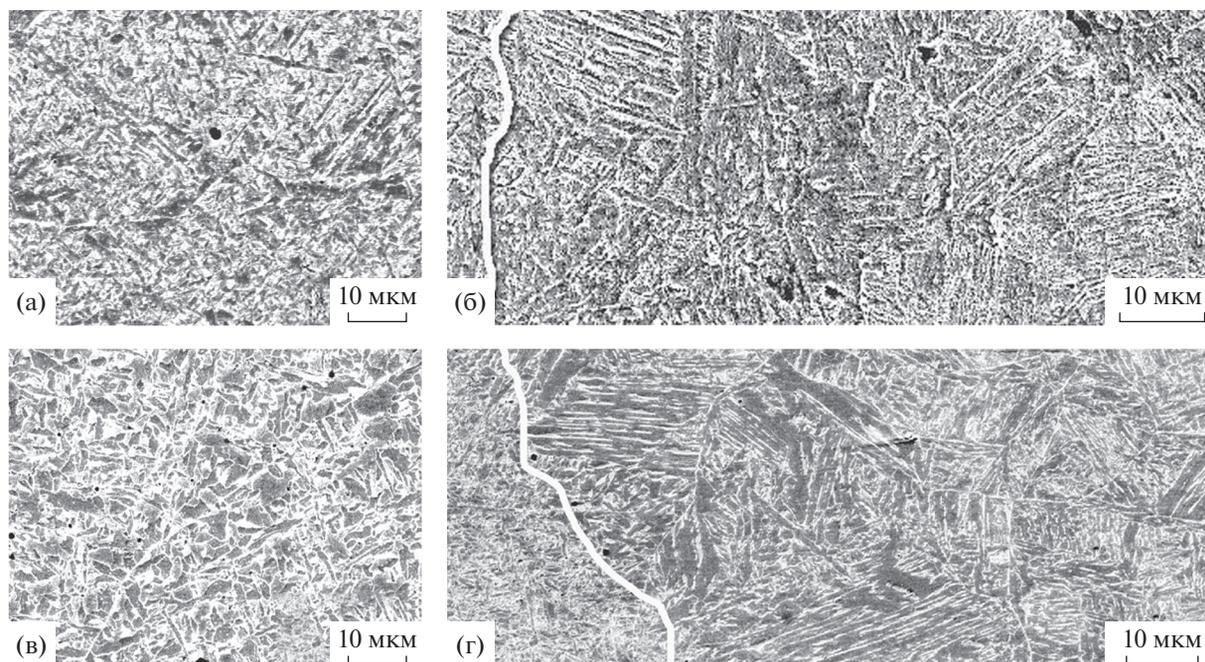
трубных сталей после контролируемой термомеханической обработки. Основу структуры составляет феррито-бейнитная смесь с небольшим количеством вырожденного перлита, средний размер ферритного зерна равен 2–4 мкм. Твердость такой структуры составляет 211 *HV*. Сварное соединение, изготовленное по комбинированной технологии, содержит корневой шов ГЛДС и облицовочные швы ДСФ, каждый шов окаймляет зона его термического влияния, за которой располагается основной металл (рис. 1а).

При осуществлении ГЛДС тепловложение реализуется на малой площади; ширина шва ГЛДС изменяется от 1.8 мм вблизи внутреннего облицовочного шва до 2.0 мм у наружного шва ДСФ (рис. 1а, область 1). В процессе кристаллизации расплавленного металла сформировалась зона столбчатых зерен шириной 40–60 мкм, ориентированных от линии сплавления к центру шва. Границы зерен окаймлены ферритной сеткой, в теле зерен образовались чрезвычайно дисперсные кристаллы бейнитной  $\alpha$ -фазы, рис. 2а. Переплавленный металл шва ограничен линией сплавления, за которой располагается зона термического влияния шва ГЛДС с градиентной структурой протяженностью от 0.5 до 1.0 мм. Вдоль линии сплавления при температурах, близких к температуре плавления, образовался участок перегрева с крупнозернистой структурой, рис. 2б. Размер бывшего аустенитного зерна на участке перегрева сопоставим с шириной столбчатых зерен в металле шва и достигает 40–60 мкм, внутри зерен преобладает структура бейнита реечной морфологии. Средняя твердость металла шва и зоны термического влияния составляет 257 *HV* и 274 *HV* соответственно. Такой уровень твердости сформировался в результате фазовой перекристаллизации при охлаждении после сварочного нагрева ГЛДС, а также под влиянием процессов отпуска при наложении облицовочных швов ДСФ.

В силу специфики термических циклов ДСФ [5] облицовочные швы значительно превосходят по площади шов ГЛДС (рис. 1а, области 2, 3). Ширина наружного облицовочного шва увеличивается от 4–5 мм у вершины до 30 мм у поверхности. Средняя твердость металла шва ДСФ составляет 232 *HV*, что на 10% ниже, чем твердость металла шва ГЛДС. Структура металла шва представлена на рис. 2в. Столбчатое строение металла швов ДСФ и ГЛДС подобны, однако, масштаб структуры отличается. Ширина столбчатых кристаллов в шве ДСФ достигает 80–100 мкм, что в 2 раза больше, чем в шве ГЛДС. Кристаллы бейнитной  $\alpha$ -фазы в теле зерна заметно крупнее. Зона термического влияния повторяет форму шва ДСФ, из-за большого тепловложения и малых скоростей охлаждения после сварочного нагрева ее ширина на отдельных участках изменяется от 2 до 8 мм. Средний размер бывшего аустенитного зерна на участке перегрева составляет 100–120 мкм, морфология продуктов распада аустенита отличается большим разнообразием и в равной пропорции включает кристаллы реечного и глобулярного бейнита (рис. 2г). Твердость металла в ЗТВ шва ДСФ находится в интервале 231–247 *HV*.

В сварном соединении, выполненном по стандартной технологии, переплавленный металл присутствует во внутреннем и наружном швах ДСФ (рис. 1б). Состояния металла в швах ДСФ и зоне их термического влияния качественно подобны, при этом размер “бывшего” аустенитного зерна вблизи линии сплавления наружного облицовочного шва достигает 150–200 мкм, а твердость составляет 224 *HV*.

**Ударная вязкость и фрактография.** Результаты ударных испытаний образцов сварных соединений, изготовленных с применением комбинированной и классической технологий сварки (табл. 3), указывают на то, что все они отвечают установленным требованиям  $KCV^{40} \geq 50$  Дж/см<sup>2</sup>



**Рис. 2.** СЭМ-изображение структуры локальных зон сварного соединения, изготовленного по комбинированной технологии: а – корневой шов ГЛДС, б – зона термического влияния шва ГЛДС на участке перегрева; в – наружный облицовочный шов ДСФ; г – зона термического влияния наружного облицовочного шва ДСФ на участке перегрева.

[15]. В связи с тем, что структура сварных соединений крайне неоднородна, при всех способах сварки значения ударной вязкости в существенной степени зависят от взаимного расположения сварного шва и надреза в образце. Однако в целом, данные таблицы свидетельствуют о том, что металл в шве ГЛДС и вблизи него демонстрирует значительно более высокий уровень этой характеристики относительно металла шва ДСФ. Такое различие в величине ударной вязкости обусловлено особенностями развития разрушения в отдельных областях сварных соединений.

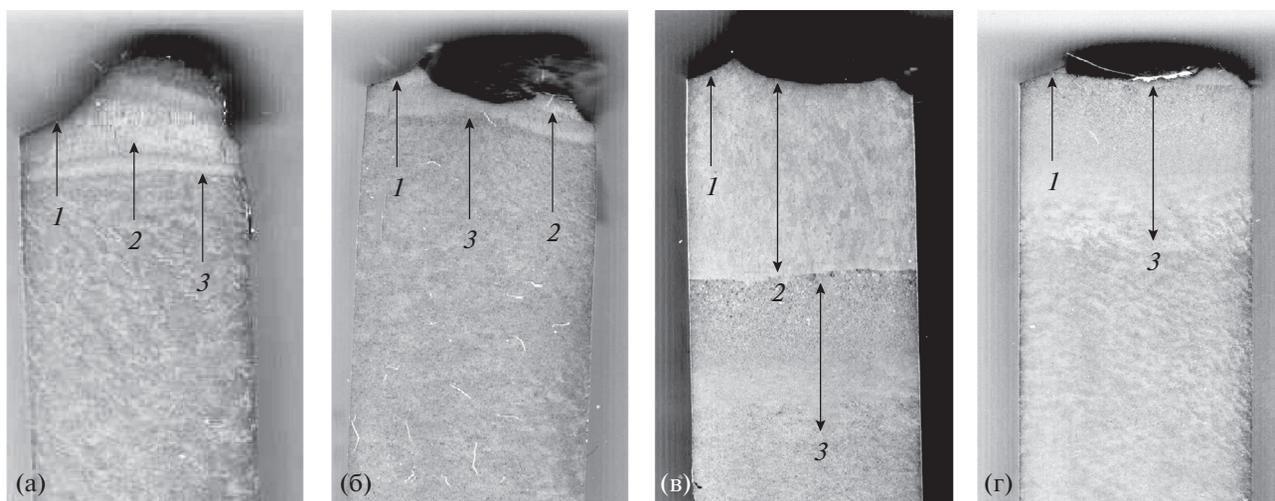
Образцы, содержащие швы ГЛДС, отличаются самыми высокими значениями ударной вязкости  $KCV^{-40} = 315\text{--}311$  Дж/см<sup>2</sup>. Процесс их разрушения энергоемок по всей траектории движения магистральной трещины.

В образце с надрезом по металлу шва ГЛДС поверхность разрушения, возникшая под надрезом при зарождении магистральной трещины, составляет не менее 20% от площади излома, она выходит за пределы металла шва, пересекает линию сплавления и зону термического влияния шва (рис. 3а).

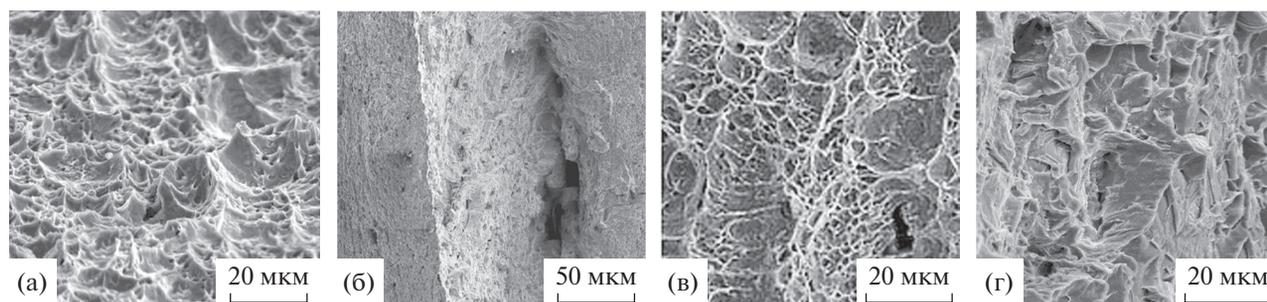
На фрактограммах, снятых в этой области излома, обнаруживаются крупные ямки, возникшие по механизму вязкого разрушения путем образования и слияния микропор (рис. 4а). Центральная область излома, образованная на этапе распространения магистральной трещины, проходит по основному металлу сварного соединения (рис. 3а). Рельеф поверхности разрушения включает несколько “трещин расслоения” с прямолинейными гребнями отрыва (рис. 4б). Поверхности, ориентированные вдоль направления

**Таблица 3.** Ударная вязкость образцов сварных соединений

Технология сварки	Ориентация надреза	$KCV^{-40}$ , Дж/см <sup>2</sup>
Комбинированная технология с применением ГЛДС и ДСФ	По шву ГЛДС	315
	По линии сплавления шва ГЛДС	311
Стандартная технология ДСФ	По центру наружного шва ДСФ	144
	По линии сплавления наружного шва ДСФ	56



**Рис. 3.** Макроструктура фрагментов образцов сварных соединений после ударных испытаний: а, б – комбинированная технология сварки с надрезом по металлу шва ГЛДС (а), по линии сплавления шва ГЛДС (б.); в, г – стандартная технология сварки с надрезом по металлу шва ДСФ (в), по линии сплавления шва ДСФ (г). Цифрами обозначены: 1 – надрез; 2 – металл шва; 3 – зона термического влияния сварного шва.



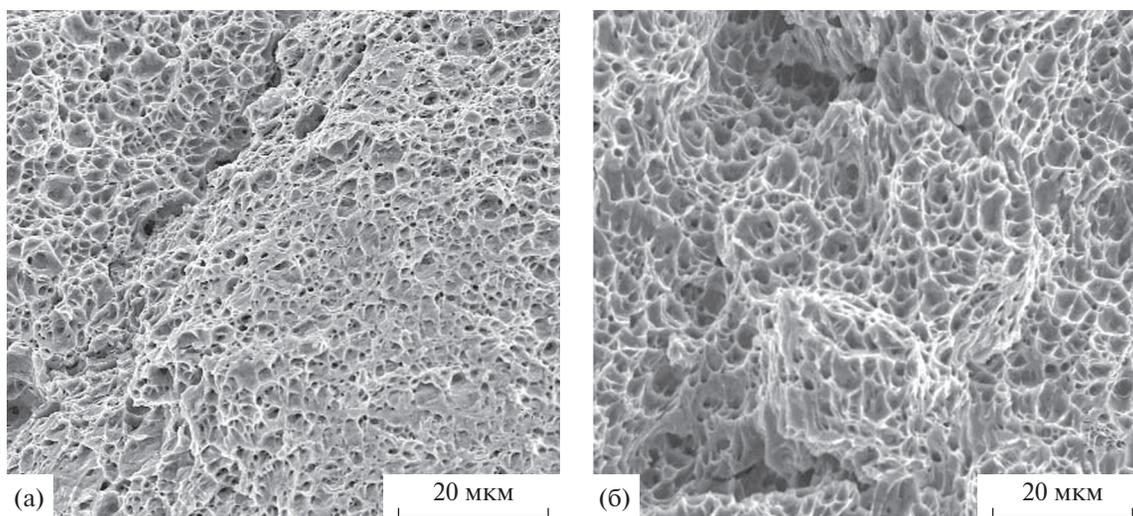
**Рис. 4.** Фрактограммы образца сварного соединения с надрезом по шву ГЛДС: а – область зарождения трещины; б, в, г – область развития трещины.

удара, содержат ямки, сгруппированные в строчки, параллельные гребням отрыва (рис. 4в). Они чередуются с участками квазихрупкого разрушения, вытянутыми перпендикулярно направлению удара (рис. 4г). Процесс разрушения чрезвычайно энергоемок за счет образования протяженной зоны вязкого зарождения трещины и поглощения энергии на боковых гранях трещин расслоения [17].

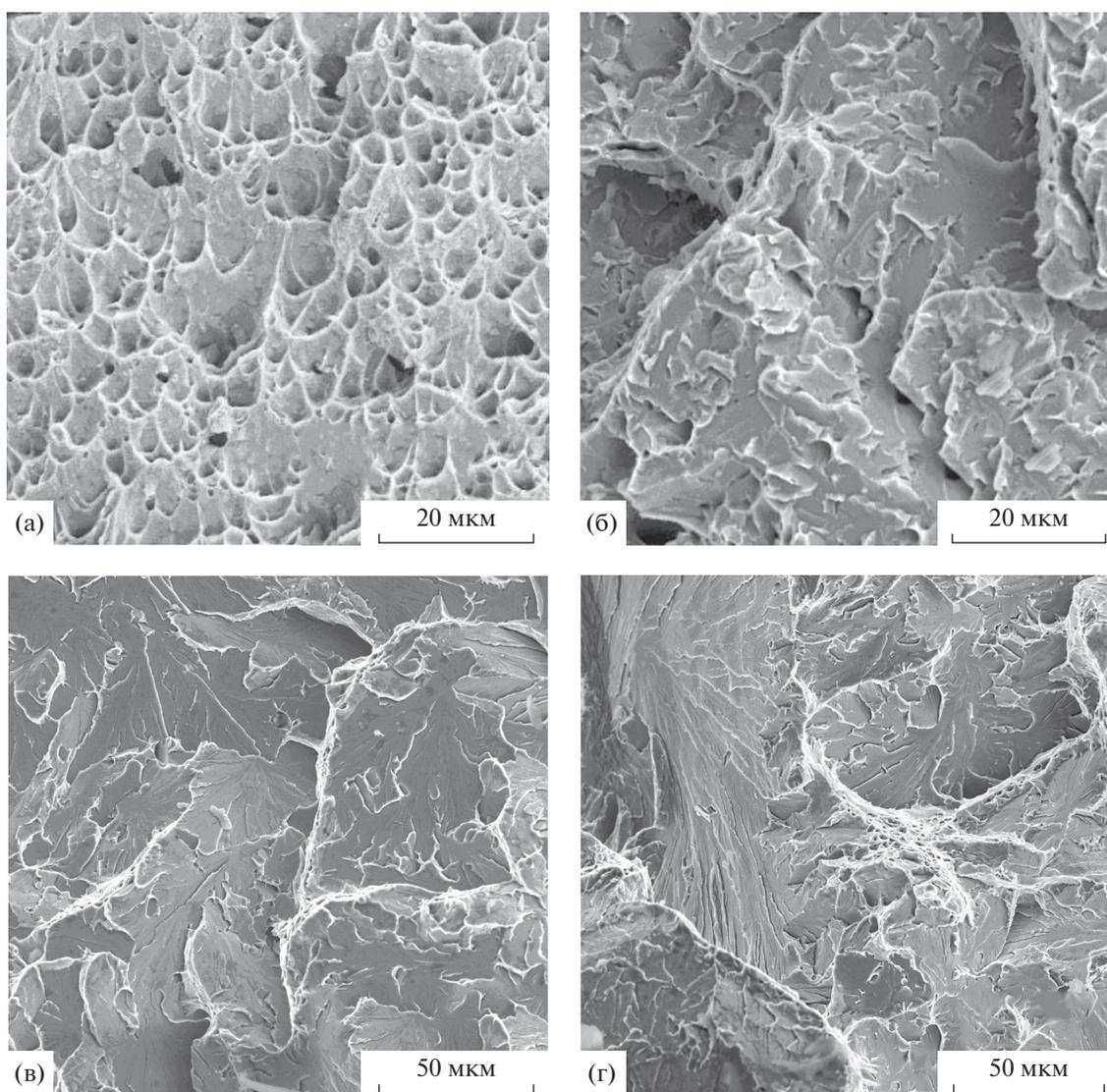
В образце с надрезом по линии сплавления шва ГЛДС область зарождения магистральной трещины по ширине не превышает 0.5 мм, ее поверхность образована плоскими мелкими чашечками с редкими фасетками квазискола (рис. 5а). На этапе развития трещина неоднократно меняет вектор своего движения: в начальный момент разрушения смещается в зону термического влияния, проходит по металлу шва вблизи линии сплавления, вновь переходит в зону термического влияния и далее – в основной металл (рис. 3б). Область развития трещины представлена бугристой поверхностью ямочного разрушения с обилием вторичных тре-

щин (рис. 5б). Высокая величина ударной вязкости данного образца обусловлена сочетанием двух факторов. Наряду с вязким механизмом разрушения стали по телу зерна на энергоемкость разрушения оказывает влияние “эффект составного образца”, когда отдельные зоны сварного соединения разделяют поперечное сечение образца на “слои” переменной толщины с различной структурой, изменяют напряженное состояние в вершине движущейся трещины и инициируют появление вторичных трещин [18, 19].

Самые низкие значения ударной вязкости  $KCV^{40} = 144–56$  Дж/см<sup>2</sup> демонстрируют образцы сварных соединений, выполненных по традиционной технологии. В образце с надрезом по центру шва ДСФ трещина движется прямолинейно (рис. 3в). Область зарождения трещины ограничена шириной 0.5 мм, имеет ямочный рельеф (рис. 6а). Центральная часть излома представляет собой развитую поверхность с многочисленными вторичными трещинами. Развитие магистраль-



**Рис. 5.** Фрактограммы образца сварного соединения с надрезом по линии сплавления шва ГДС: а – область зарождения трещины; б – область развития трещины.



**Рис. 6.** Фрактограммы изломов образцов сварных соединений с надрезом по металлу шва (а, б) и линии сплавления шва ДСФ (в, г): а, в – область зарождения трещины; б, г – область развития трещины.

ной трещины происходит по механизму квазискола, разрушение протекает как по телу зерна, так и по границам зерен (рис. 6б). Группы фасеток объединены преимущественной плоскостью залегания, близкой к кристаллографической плоскости скола в ОЦК-металлах типа (100). Размер фасеток  $\approx 100$  мкм сопоставим с шириной столбчатых зерен, сформированных в процессе кристаллизации сварного шва, а овальная форма таких областей воспроизводит поперечное сечение литых зерен. Вторичные трещины зарождаются на границах зерен и перемещаются до пересечения с другой группой плоскостей типа (100) с неблагоприятной ориентировкой, так образуются конгломераты фасеток в смежных зернах.

На разрушение образца с надрезом, нанесенном по линии сплавления шва ДСФ, затрачивается минимальное количество работы. Вектор движения трещины соответствует направлению удара (рис. 3г). Область зарождения магистральной трещины практически отсутствует. Вся поверхность разрушения, включая область в непосредственной близости от надреза, образована по механизму хрупкого интеркристаллитного разрушения (рис. 6в, 6г).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ структуры, ударной вязкости и характера разрушения сварных соединений труб диаметром 1420 мм с толщиной стенки 30 мм, изготовленных по комбинированной технологии при сочетании ГЛДС и ДСФ, а также по классической технологии методом двусторонней ДСФ.

Выявлено, что при применении ГЛДС и ДСФ фазовый состав переплавленного металла и зоны термического влияния в сварном соединении идентичен, а масштаб структуры существенно различается. Столбчатые зерна металла шва ГЛДС заполнены кристаллами бейнитной  $\alpha$ -фазы и окантованы сеткой феррита, в зоне термического влияния сформировалась полностью бейнитная структура. Ширина столбчатых кристаллов, как и размер “бывшего” аустенитного зерна на участке перегрева составляет 40–60 и 150–200 мкм в швах ГЛДС и ДСФ соответственно.

Установлено, что образцы сварных соединений, содержащих шов ГЛДС, демонстрируют повышенный уровень ударной вязкости, в значениях которой заметную долю составляет удельная работа зарождения трещины. Дисперсность структуры, свойственная металлу шва ГЛДС и зоне его термического влияния, способствует реализации вязкого механизма разрушения по всей траектории движения магистральной трещины. Малая энергоемкость разрушения, присущая образцам

сварных соединений, выполненных по стандартной технологии ДСФ, определяется ограниченностью этапа зарождения трещины и квазихрупким характером излома, рельеф которого воспроизводит грубозернистую структуру металла шва ДСФ и зоны его термического влияния.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Структура”, № АААА-А18-118020190116-6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эфрон Л.И.* Металловедение в “большой” металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с.
2. *Liu C., Bhole S.D.* Challenges and developments in pipeline weldability and mechanical properties // *Sci. Techn. of Welding and Joining*. 2013. V. 18. № 2. P. 169–181.
3. *Shigeru E., Naoki N.* Development of thermo-mechanical control process (TMCP) and high performance steel in JFE // *JFE technical Report*. 2015. № 20. P. 1–7.
4. *Борцов А.Н., Шабалов И.П., Величко А.А., Ментюков К.Ю., Уткин И.Ю.* Особенности многоэлектродной сварки под слоем флюса при производстве высокопрочных толстостенных труб // *Металлург*. 2013. № 4. С. 69–76.
5. *Ефименко Л.А., Есиев Т.С., Пономаренко Д.В., Севастьянов С.П., Уткин И.Ю.* Влияние термической обработки на ударную вязкость металла сварных соединений труб, выполненных многодуговой сваркой под слоем флюса // *Металлург*. 2018. № 3. С. 59–63.
6. *Cristina Churiaque, Mariane Chludzinski, Manuel Porrua-Lara, Antonio Dominguez-Abecia, Francisco Abad-Fraga, Jose Maria Sánchez-Amaya.* Laser Hybrid Butt Welding of Large Thickness Naval Steel // *Metals*. 2019. V. 9. № 1. P. 100. <https://doi.org/10.3390/met9010100>
7. *Vappa Acherjee.* Hybrid laser arc welding: State-of-art review // *Optics and Laser Technology*. 2018. V. 99. P. 60–71.
8. *The Theory of Laser Materials Processing. Heat and Mass Transfer in Modern Technology.* / By ed. John Dowden. Springer, 2009. 396 p.
9. *Романцов А.П., Федоров М.А., Черняев А.А., Котлов А.О.* Способ гибридной лазерно-дуговой сварки. Патент РФ № 2640105. Гос. Регистрация от 26.12.2017.
10. *Гоок С.Э., Гуменюк А.В., Ретмайер М.* Гибридная лазерно-дуговая сварка высокопрочных трубных сталей прочности API X80 и X120 // *Глобальная ядерная безопасность*. 2017. № 1. С. 21–35.
11. *Górka J.* Structure and Properties of Hybrid Laser arc Welded t-joints (laser beam – mag) in Thermo-mechanical Control Processed Steel S700mc of 10 mm Thickness // *Arch. Metall. Mater*. 2018. V. 63. № 3. P. 1125–1131.
12. *Уткин И.Ю., Ефименко Л.А., Бобринская В.Ю., Капустин О.Е.* Оценка роли ванадия и молибдена в

- изменении кинетики распада аустенита и механических свойств смоделированной зоны перегрева малоуглеродистых ниобийсодержащих сталей // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 769–775.
13. *Ефименко Л.А., Капустин О.Е., Пономаренко Д.А., Уткин И.Ю., Федоров М.А., Романцев А.И.* Особенности формирования структуры и свойств сварных соединений при лазерно-гибридной сварке продольных стыков труб // *Металлург.* 2020. № 11. С. 63–68.
  14. ГОСТ ISO 3183-2015. Трубы стальные для трубопроводов нефтяной и газовой промышленности.
  15. СТО Газпром 2-4.1-713-2013. Технические требования к трубам и соединительным деталям.
  16. ГОСТ 6996-66. Методы определения механических свойств.
  17. *Kimura Y., Inoue T., Yin F., Tsuzaki K.* Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grain-structure steel // *Science.* 2008. V. 320. № 5879. P. 1057–1060.
  18. *Долженко А.С., Долженко П.Д., Беляков А.Н., Кайбышев Р.О.* Микроструктура и ударная вязкость высокопрочной низколегированной стали после темп-форминг // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 10. С. 1091–1100.
  19. *Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Мирзаев Д.А., Панов А.В., Шабуров Д.В.* Ударная вязкость и пластические свойства составных слоистых образцов по сравнению с монолитными // *ФММ.* 2007. Т. 104. № 2. С. 212–221.