# СОДЕРЖАНИЕ

### Том 123, номер 6, 2022

Электрические и магнитные свойства	
Модель электронной структуры сплава FeRh, испытывающего фазовый переход антиферромагнетик-ферромагнетик	
М. И. Куркин, А. В. Телегин, П. А. Агзамова, В. Д. Бессонов, Д. С. Незнахин, Н. В. Баранов	579
Магнитные свойства и локальное атомное упорядочение в $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$ с содержанием кремния $x \le 0.05$	
С. П. Наумов, Н. В. Мушников, П. Б. Терентьев, Н. М. Клейнерман	588
Структура, фазовые превращения и диффузия	
Закономерности формирования структуры и кристаллографической текстуры в сварных соединениях среднеуглеродистых легированных сталей в процессе ротационной сварки трением	
Е. Ю. Приймак, М. Л. Лобанов, С. В. Беликов, М. С. Карабаналов, И. Л. Яковлева	596
К вопросу стабилизации икосаэдрического строения малых нанокластеров серебра в ходе термического воздействия	
Д. А. Рыжкова, С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер	604
Атомистическое моделирование специальных границ наклона в α-Ті: структура, энергия, точечные дефекты, зернограничная самодиффузия	
М. Г. Уразалиев, М. Е. Ступак, В. В. Попов	614
Влияние скорости нагрева до температуры старения на структуру и упрочнение титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al с разным содержанием углерода	
М. С. Калиенко, А. В. Желнина, А. Г. Илларионов	621
Моделирование процесса кристаллизации в малоуглеродистых низколегированных сталях	
И. И. Горбачев, Е. И. Корзунова, В. В. Попов	630
Прочность и пластичность	
Влияние иттрия и циркония на структуру и свойства сплава Al—5Si—1.3Cu—0.5Mg <i>Р. Ю. Барков, М. Г. Хомутов, М. В. Главатских, А. В. Поздняков</i>	637
Влияние примесей на фазовый состав и свойства сплава Al–Cu–Gd	
М. В. Барков, О. И. Мамзурина, М. В. Главатских, Р. Ю. Барков, А. В. Поздняков	643
Коррозионные свойства титанового сплава β-CEZ и углеродистой стали 9S20K после азотирования	
Ф. З. Бенлареш, Е. Нуисер, Л. Яхья, А. Нуисер	649
Влияние иттрия и эрбия на фазовый состав и старение сплава Al–Zn–Mg–Cu–Zr	

с повышенным содержанием меди

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

Нейтрон-дифракционное исследование влияния направления выращивания на распределение остаточных напряжений в призмах из аустенитной стали, полученных методом селективного лазерного плавления

И. Д. Карпов, В. Т. Эм, С. А. Рылов, Е. А. Сульянова, Д. И. Сухов, Н. А. Ходырев 665

658

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

# МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА FeRh, ИСПЫТЫВАЮЩЕГО ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД АНТИФЕРРОМАГНЕТИК–ФЕРРОМАГНЕТИК

© 2022 г. М. И. Куркин<sup>*a*</sup>, А. В. Телегин<sup>*a*, \*</sup>, П. А. Агзамова<sup>*a*, *b*</sup>, В. Д. Бессонов<sup>*a*</sup>, Д. С. Незнахин<sup>*b*</sup>, Н. В. Баранов<sup>*b*</sup>

<sup>*а*</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия <sup>*b*</sup>УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 2, Екатеринбург, 620002 Россия

> \**e-mail: telegin@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 06.09.2021 г. После доработки 21.01.2022 г. Принята к публикации 28.01.2022 г.

Предложен новый подход к описанию магнитных свойств сплавов FeRh. Он основан на двух предположениях о свойствах 3d- и 4d-электронов в этих сплавах. Первое — это предположение о погружении 4d-полосы под уровень Ферми на глубину, обеспечивающую ее полное заполнение при температуре T = 0 К. Второе — это предположение о существовании двух различных пространственных распределений 3d- и 4d-электронов, совместимых с одной атомной структурой. Первое предположение позволяет объяснить отсутствие нескомпенсированных спинов 4d-электронов в низкотемпературной антиферромагнитной (AФM) фазе FeRh. Второе предположение предложено для объяснения сильных изменений в спиновой структуре сплава FeRh при AФМ—ФМ-переходе, которое происходит при его почти неизменной атомной структуре. Были предприняты попытки предсказать новые свойства сплава FeRh, которые являются следствием этих предположений. Второе наше предположение оказалось удачным и позволило предсказать существование локальных магнитных моментов 3d-электронов в AФМ-фазе, превышающих по величине магнитные моменты ионов Fe. Измерения магнитной восприимчивости сплава FeRh в AФМ-фазе подтвердили это предсказание.

*Ключевые слова:* фазовый переход АФМ–ФМ, модель электронной структуры, делокализованные электроны, FeRh сплав, магнитная восприимчивость **DOI:** 10.31857/S0015323022060100

**DOI:** 10.31857/S0015323022060109

#### 1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ АНОМАЛИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ FeRh

Интерес к исследованию сплава FeRh не ослабевает в течение нескольких десятилетий благодаря наличию в нем фазового перехода 1-го рода между антиферромагнитным (АФМ) и ферромагнитным (ФМ) упорядочением при критической температуре  $T_{\rm tr} \sim 320-370$  К [1–5]. Фазовый переход  $A\Phi M - \Phi M$  в FeRh сопровождается не только скачкообразным изменением намагниченности  $\Delta M$ , но также увеличением размера элементарной ячейки  $\Delta a/a \approx 0.01$ ) [6], значительными изменениями электросопротивления [1, 5]. В окрестности АФМ-ФМ перехода наблюдаются аномально большие значения магнитострикции [7, 8], магнитосопротивления [9, 10], эластокалорического [11] и магнитокалорического эффектов [12, 13]. Исследования показали, что температурные интервалы существования АФМ и ФМ состояний и критическая температура ( $T_{\rm tr}$ ) в сплавах на основе FeRh

могут быть изменены в широких пределах путем приложения внешнего давления [6, 14], а также малыми замещениями железа или родия атомами других *d*-металлов [10, 15–17]. В связи с перспективами практического использования сплавов на основе FeRh не только в целях магнитного охлаждения, но и в устройствах магнитной записи, в последние годы проводятся интенсивные исследования динамики природы АФМ–ФМ-перехода различными методами. Основные результаты исследований по изучению магнитных и магнитотепловых свойств сплавов FeRh представлены в недавно опубликованном обзоре [5].

Наш интерес к сплавам FeRh связан с особенностью механизма метамагнитного перехода A $\Phi$ M–  $\Phi$ M. В начале 1960-х гг. возникла дискуссия о влиянии параметра решетки  $\Delta a/a$  на фазовый переход A $\Phi$ M– $\Phi$ M в сплавах FeRh после предположения Киттеля о том, что увеличение параметра решетки при фазовом переходе связано с инверсией обменной энергии при определенном значении этого параметра. Авторы [18] и [19] считают, что наблюдаемого увеличения параметра решетки  $\Delta a/a \approx 0.01$  [6] вполне достаточно для таких изменений. Однако имеются публикации, в которых такой обменно-стрикционный механизм перехода АФМ-ФМ в FeRh подвергается сомнению. Например, авторы [20, 21] сообщили результаты изучения этих сплавов методами фемтосекундной оптики. Оказалось, что изменения в их спиновой структуре при АФМ-ФМ-переходе опережают изменения в атомной структуре. Если бы атомноструктурный переход был причиной метамагнитного перехода, то следовало ожидать обратной последовательности указанных изменений. Это означает, что в теории перехода АФМ-ФМ в сплавах FeRh остается много проблем и любой новый подход к их разрешению может оказаться полезным.

Такой подход, отличный от общепринятых, предложен в нашей работе. Он основан на качественных предположениях о свойствах 3d- и 4dэлектронов в сплавах FeRh, способных объяснить для начала две аномалии в их магнетизме. Одна – это отсутствие магнитных моментов 4*d*-электронов в низкотемпературной АФМ-фазе и их появление в высокотемпературной ФМ-фазе. Вторая — это радикальная перестройка спиновой структуры 3d- и 4d-электронов, которая является причиной изменения параметра решетки  $\Delta a/a \approx 0.01$  при АФМ–ФМ-переходе. Обычно для обоснования сделанных предположений привлекаются первопринципные расчеты. Поскольку известные нам данные таких расчетов [22-25] оказались для этого недостаточными, мы использовали другой подход. Он состоит в том, чтобы предсказать новые свойства сплавов FeRh, которые могут быть следствием вышеупомянутых предположений, и проверить справедливость полученных предсказаний экспериментально. Экспериментальное подтверждение предсказаний теории всегда считали основным показателем ее качества.

В разд. 2 анализируется предположение о погружении 4*d*-полосы электронов Rh под уровень Ферми на глубину, обеспечивающую ее полное заполнение при температуре T = 0 K. Это предположение обеспечивает компенсацию спинов 4dэлектронов в низкотемпературной АФМ-фазе сплава FeRh и появление нескомпенсированных 4*d*-спинов в его высокотемпературной ФМ-фазе. Значительную часть разд. 2 составляет обсуждение магнитных свойств сплава FeRh, связанных с этим предположением. Результаты экспериментальной проверки предсказываемых свойств приведены в разд. 4. В разд. 3 анализируется предположение о существовании двух пространственных распределений 3d- и 4d-электронов, совместимых с одной атомной структурой сплава FeRh. Эти распределения в тексте статьи для краткости названы однородным и неоднородным. Неоднородное распределение соответствует низкотемпературной  $A\Phi M$ -фазе сплава FeRh, а однородное – его  $\Phi M$ фазе. Совместимость этих двух электронных распределений с одной атомной структурой позволяет объяснить слабое изменение параметра кристалла  $\Delta a/a \approx 0.01$  при АФМ-ФМ-переходе. Анализ других свойств неоднородного и однородного распрелений электронов позволил прелсказать существование локальных магнитных моментов 3*d*-электронов µ<sub>loc</sub>. Их косвенное взаимодействие через парамагнитные спины может обеспечить АФМ-упорядочение в низкотемпературной фазе FeRh. Экспериментальные результаты, подтверждающие существование моментов µ<sub>loc</sub>, приведены в разд. 4. Полученные результаты обсуждаются в заключительном разд. 5.

#### 2. МОДЕЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ 3*d*-ЭЛЕКТРОНОВ Fe И 4*d*-ЭЛЕКТРОНОВ Rh

Считается, что магнитные свойства кристаллических веществ определяются спиновыми моментами электронов [26, 27]. Их обменное упорядочение, как правило, удается описать в простой модели локализованных электронов, в которой пренебрегают междоузельными переходами. Спектр таких электронов должен состоять из дискретных уровней, как в изолированных атомах. Эквивалентность узлов кристаллической решетки делает этот спектр вырожденным по координатам узлов r<sub>i</sub>, которые являются квантовыми числами таких локализованных состояний. Упорядочение спинов определяется их обменным взаимодействием V<sub>ex</sub>. Отрицательные значения обменной энергии обеспечивают ФМ-упорядочение. Упорядочение АФМ-типа реализуется, если преобладают слагаемые с положительными обменными параметрами. Это означает, что АФМ-ФМ-фазовый переход в модели локализованных электронов требует изменений в атомной структуре вешества.

Мы предлагаем использовать для описания  $A\Phi M - \Phi M$ -перехода в FeRh альтернативный подход, основанный на модели делокализованных электронов. Эта модель учитывает переходы электронов между узлами кристаллической решетки с разными  $\mathbf{r}_j$ , что превращает квазиатомные уровни в полосы Блоха с непрерывным спектром  $\varepsilon(\mathbf{q})$  [28] ( $\mathbf{q}$  – волновой вектор в зоне Бриллюэна).

На рис. 1а представлены предполагаемые плотности состояний 3*d*- и и 4*s*-электронов Fe для проекций спинов  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ . Зона 3*d*-электронов Fe расщеплена на две подзоны для электронов с различным направлением спинов. Зона 4*s*-электронов Fe одинакова для направлений спинов вверх и вниз.

На рис. 16 представлены плотности состояний 4*d*- и 5*s*-электронов Rh для проекций спинов  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ . Картина для 4*d*-зоны предполагается качественно другой и соответствует "погружению" 4*d*-полосы шириной  $\Delta$  на глубину  $\delta$  под уровень Ферми  $\varepsilon_{\rm F}$ . Этот спектр реализуется при слабом обменном расщеплении  $\Delta E_{\rm ex}$  по спиновому квантовому числу  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ , удовлетворяющему условию:

$$\Delta E_{\rm ex} = <\delta. \tag{1}$$

Противоположное условие  $\Delta E_{\rm ex} > \delta$  соответствует обменному расщеплению, при котором хотя бы часть 4*d*-полосы со спином  $\sigma = -\frac{1}{2}$  оказывается выше  $\varepsilon_{\rm F}$ , как показано на рис. 1а.

Тепловое размытие уровня Ферми обеспечивает появление электронов с энергией  $\varepsilon(\mathbf{q}) > \varepsilon_F$  и свободных состояний (дырок) с энергией  $\varepsilon(\mathbf{q}) < \varepsilon_F$ . Концентрация таких дырок в 4*d*-полосе ( $c_h$ ) достигает заметных значений при температурах:

$$T > \frac{\delta}{k_{\rm B}},\tag{2}$$

где  $k_{\rm B}$  — константа Больцмана.

Поскольку дыркам соответствуют состояния с нескомпенсированным спином, то их появление должно влиять на магнитные свойства 4*d*-электронов. Это влияние зависит от расстояния  $\rho_h$  между ними:

$$\rho_{\rm h} \sim \left(\frac{1}{c_{\rm h}(T)}\right)^{\frac{1}{3}} \sim (k_{\rm B}T)^{-\frac{1}{3}}.$$
(3)

При низких температурах, соответствующих условию:

$$\rho_{\rm h} > \rho_{\rm ex},\tag{4}$$

обменное взаимодействие ( $V_{ex}$ ) с радиусом действия  $\rho_{ex}$  не может влиять на магнитные свойства 4*d*-электронов. Это означает, что состояние 4*d*электронов при условии (4) соответствует парамагнетизму Паули с температурно-независимой магнитной восприимчивостью  $\chi_p$  [28]. Условие  $\chi_p$  = const является следствием компенсации температурного роста  $c_h(T) \sim k_B T$  падением  $\chi_p$  по закону Кюри:

$$\chi_{\rm p} \sim \frac{c_{\rm h}}{k_{\rm B}T} \sim {\rm const.}$$
 (5)

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022



Рис. 1. Предполагаемые плотности состояний *s*- и *d*-электронов чистых Fe и Rh: (а) – плотности состояний 3*d*- и 4*s*- электронов Fe, 3*d*-зоны железа расщеплены обменным взаимодействием  $\Delta E_{\text{ex}}$ ; (б) – плотности состояний 4*d*- и 5*s*-электронов Rh, 4*d*-зоны родия шириной  $\Delta$  незначительно расщеплены обменным взаимодействием и погружены под уровень Ферми на глубину  $\delta$ .

Уменьшение  $\rho_h(T)$  с ростом температуры накладывает ограничения на условие применимости неравенства (4). Противоположное неравенство:

$$\rho_{\rm h} < \rho_{\rm ex}, \tag{6}$$

обеспечивает включение обменного взаимодействия ФМ типа между нескомпенсированными дырками в 4*d*-полосе. Однако их ФМ упорядочение может не реализоваться из-за условий (1) и (2):

$$\Delta E_{\rm ex} < \delta < k_{\rm B}T. \tag{7}$$

Неравенство (7) означает, что обменное упорядочение спинов дырок в 4*d*-полосе слабее теплового разупорядочения, поэтому 4*d*-спины остаются парамагнитными при любых температурах. Однако температурная зависимость  $\chi_p(T)$  (5) для Rh может измениться, поскольку закон Кюри в условиях обменного взаимодействия ФМ-типа сменяется законом Кюри–Вейсса [26]:

$$\chi_{\rm p}(T) \sim \frac{c_{\rm h}(T)}{T - T_{\rm C}(c_{\rm h}(T))},\tag{8}$$

где  $T_{\rm C}(c_{\rm h}(T))$  — температура Кюри 4*d*-спинов, зависящая от концентрации дырок  $c_{\rm h}$  в 4*d*-полосе.

Обоснование применимости закона Кюри– Вейсса для коллективизированной электронной модели, как и вычисление в явном виде зависимости  $T_{\rm C}(c_{\rm h}(T))$ , не является целью данной работы и принимается чисто феноменологически. Неравенство (7) обеспечивает также условие парамагнетизма 4*d*-спинов  $T_{\rm C}(c_{\rm h}(T)) < T$ . Экспериментальные данные по температурной зависимости  $\chi_{\rm p}(T)$  чистого Rh приведены в [29]. Возможности формирования ФМ упорядочения 4*d*-спинов Rh в сплавах FeRh обсуждаются в следующем разделе.

#### 3. УСЛОВИЯ АФМ УПОРЯДОЧЕНИЯ 3*d*-СПИНОВ Fe B СПЛАВАХ FeRh

Приведенные на рис. 1 схемы плотности состояний d- и s-электронов позволяют качественно описать различия в магнитных свойствах чистых Fe и Rh. При этом важно учесть обменное взаимодействие между их спинами и тепловое возбуждение дырок с нескомпенсированным спином в 4d-полосе.

Существование фазового перехода  $A\Phi M - \Phi M$ при  $T = T_{tr} \approx 370$  K в сплавах FeRh требует дополнительных усложнений в математическом описании магнитных свойств спинов 3*d*- и 4*d*электронов. В самом простом варианте такого описания мы учли обменное взаимодействие между 3*d*- и 4*d*-спинами в термодинамическом потенциале  $\Phi$ , зависящем от намагниченностей  $M_{Fe}$  3*d*-спинов железа и  $M_{Rh}$  4*d*-спинов родия:

$$\Phi(\mathbf{M}_{\text{Fe}}, \mathbf{M}_{\text{Rh}}) = \Phi(\mathbf{L}_{\text{Fe}}) + J_{33}\mathbf{M}_{\text{Fe}}^2 + J_{44}\mathbf{M}_{\text{Rh}}^2 - J_{34}\mathbf{M}_{\text{Fe}}\mathbf{M}_{\text{Rh}}.$$
(9)

Формула (9) учитывает в разложении  $\Phi$  квадратичные по степени  $\mathbf{M}_{Fe}$  и  $\mathbf{M}_{Rh}$  слагаемые в А $\Phi$ М фазе сплава FeRh. Первое слагаемое в (9) описывает зависимость  $\Phi$  от А $\Phi$ М вектора  $\mathbf{L}_{Fe} =$ =  $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ , где  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  – намагниченности спиновых подрешеток [26, 27]. Нам потребуется зависимость  $\Phi$  только от вектора  $\mathbf{M}_{Fe} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ , поэтому явный вид  $\Phi(\mathbf{L}_{\text{Fe}})$  для нас не имеет значения. Второе слагаемое в (9) ответственно за рост обменной энергии 3*d*-спинов железа при искажениях АФМ-порядка. Ее минимум при  $J_{33} > 0$  соответствует значению  $\mathbf{M}_{\text{Fe}} = 0$ . Третье слагаемое в (9) — обменная энергия 4*d*-спинов родия. Она определяется дырками с нескомпенсированными спинами в 4*d*-полосе, связанными с тепловым возбуждением 4*d*-электронов, поэтому параметр  $J_{44}$  зависит от *T*. Условие  $J_{44}(T) > 0$  означает, что минимум этой энергии соответствует парамагнитному состоянию 4*d*-спинов при всех *T*. Эквивалентом неравенству  $J_{44}(T) > 0$  является условие:

$$T_{\rm C}\left(c_{\rm h}\left(T\right)\right) < T,\tag{10}$$

где  $T_{\rm C}(c_{\rm h}(T))$  – температура Кюри в формуле (8).

Последнее слагаемое в (9) – энергия обменного взаимодействия 3*d*- и 4*d*-спинов, которая может обеспечить неустойчивость АФМ состояния спинов, при условии  $\mathbf{M}_{\text{Fe}} = 0$  и  $\mathbf{M}_{\text{Rh}} = 0$ .

В формуле (9) отсутствует часть  $\Phi$ , описывающая взаимодействие магнитных моментов  $\mathbf{M}_{Fe}$  и  $\mathbf{M}_{Rh}$  с магнитным полем **H**. Магнитные свойства FeRh в A $\Phi$ M-фазе в поле **H** обсуждаются в разделе 4. Однако одно из этих свойств не зависит от **H**. Это потеря устойчивости А $\Phi$ M-фазы при температуре  $T = T_{tr}$ . Использование этого условия для оценки параметров  $J_{33}$ ,  $J_{44}$  и  $J_{34}$  – предмет обсуждения текущего раздела статьи.

Условие потери устойчивости АФМ фазы удается записать в явном виде, используя условие минимума Ф (9) по  $\mathbf{M}_{Rh}$ , позволяющее связать переменные  $\mathbf{M}_{Rh}$  и  $\mathbf{M}_{Fe}$ :

$$\mathbf{M}_{\rm Rh} = \frac{J_{34}(T)}{2J_{44}(T)} \mathbf{M}_{\rm Fe}.$$
 (11)

Соотношение (11) позволяет записать  $\Phi$  (9) в виде функции одной переменной  $\mathbf{M}_{\text{Fe}}$ :

$$\Phi(\mathbf{M}_{\rm Fe}) = Q(T)\mathbf{M}_{\rm Fe}^2, \qquad (12)$$

где

$$Q(T) = J_{33} - \frac{J_{34}^2}{4J_{44}(T)}.$$
(13)

При Q(T) > 0 минимуму в (12) соответствует АФМ состояние с равновесными значениями  $\mathbf{M}_{\text{Fe}} = 0$  и  $\mathbf{M}_{\text{Rh}} = 0$ . АФМ состояние теряет устойчивость при температуре  $T = T_{\text{tr}}$ , которая является корнем уравнения:

$$Q(T) = 0. \tag{14}$$

Формула (13) позволяет оценить параметры  $J_{33}$ ,  $J_{44}$  и  $J_{34}$  по имеющимся для сплавов FeRh экспери-

ментальным данным и модельным предположениям об их электронной структуре. Мы использовали два таких предположения. Одно из них соответствует пространственному распределению плотности 3d- и 4d-электронов, сохраняющему трансляционную симметрию атомной структуры сплава FeRh. Мы будем называть его для краткости однородным распределением. Вторую из обсуждаемых электронную структуру мы будем называть неоднородной. Возможность существования неоднородных структур в распределении 3d-электронов Fe и 4d-электронов Rh обсуждали ранее авторы [30-32].

#### 3.1. Оценка параметров J<sub>33</sub>, J<sub>44</sub> и J<sub>34</sub> для однородного распределения 3d- и 4d-электронов

Параметр  $J_{33}$  определяет обменную энергию 3*d*спинов в АФМ фазе, которую при  $T < T_{\rm tr} \approx 370$  К [5] можно оценить как

$$V_{33} = J_{33} \mu_{\rm Fe}^2 \approx 400 k_{\rm B} T > T_{\rm tr} k_{\rm B} T, \qquad (15)$$

где  $\mu_{Fe} = 3\mu_B$  — магнитный момент атомов железа [2, 5].

Если предположить, что  $T_{\rm C}(c_{\rm h}(T))$  сплава в формуле (9) максимальна при  $T \approx T_{\rm tr}$ , то для этой температуры получается оценка

$$T_{\rm C}\left(c_{\rm h}\left(T_{\rm tr}\right)\right)k_{\rm B}T \approx 350k_{\rm B}T < T_{\rm tr}k_{\rm B}T.$$
(16)

При этом для обменной энергии 4*d*-спинов имеем оценку

$$V_{44} = J_{44} \mu_{\rm Rh}^2 \approx T_{\rm C} \left( c_{\rm h}(T_{\rm tr}) \right) k_{\rm B} T \approx 350 k_{\rm B} T,$$
 (17)

где  $\mu_{Rh} = l\mu_B - магнитный момент атомов родия [2, 5].$ 

Оценку обменной энергии  $V_{34}$  можно получить из условия потери устойчивости АФМ-фазы (14). Но это будет бесполезная информация, поскольку для АФМ–ФМ-перехода важна не сама потеря устойчивости АФМ-состояния, а переход в новое устойчивое состояние, которое должно соответствовать ФМ-фазе. Потенциал Ф (9) не может помочь при анализе такого перехода, поскольку он описывает лишь слабые отклонения от АФМ-состояния.

Грубую оценку энергии  $V_{34}$  можно получить, сложив величины  $V_{33}$  (15),  $V_{44}$  (17),  $V_{34}$  и приравняв эту сумму тепловой энергии при температуре Кюри сплава  $T_{\rm C} = 600$  K [5]:

$$-400k_{\rm B}T + 350k_{\rm B}T + V_{34} = 600k_{\rm B}T.$$
 (18)

Отрицательный знак перед первым слагаемым в (18) соответствует АФМ-взаимодействию  $V_{33}$ . Из (18) следует, что  $V_{34}$  может обеспечить ФМ порядок сплава FeRh, если преодолеет АФМ-упорядочение, связанное с  $V_{33}$ , и обеспечит ФМупорядочение с тепературой Кюри  $T_{\rm C} \approx 600$  К. Взаимодействие  $V_{44}$  помогает ему в этом, но его возможности ограничены величиной  $350k_{\rm B}T$ . В результате для  $V_{34}$  получается оценка:

$$V_{34} \ge 650k_{\rm B}T.$$
 (19)

Оценку (19) мы считаем неудовлетворительной, поскольку она превосходит обменную энергию  $V_{33}$  (15) и  $V_{44}$  (17). Более приемлемая оценка  $V_{34}$  получается, если связать АФМ-ФМ переход при  $T = T_{tr}$  с перестройкой электронной структуры сплава FeRh, соответствующей переходу от однородного распределения плотности 3*d*- и 4*d*электронов к неоднородному. Такая перестройка означает, что по разные стороны от температуры  $T = T_{tr}$  мы имеем дело с разными веществами. Это обеспечивает возможность использования независимых термодинамических потенциалов Ф для АФМ-фазы при  $T < T_{tr}$  и ФМ-фазы при  $T > T_{tr}$ .

Одно из замечательных свойств делокализованных 3*d*- и 4*d*-электронов состоит в том, что переход от однородного к неоднородному распределению их плотности возможен при неизменной плотности их суммарного электрического заряда. Тогда такой переход не потребует радикальной перестройки атомной структуры вещества.

При этом следует ожидать значительных изменений в спиновой подсистеме сплава FeRh, по крайней мере в АФМ-фазе, где скомпенсированные спины имеют только 3*d*-электроны. Мы предполагаем, что в максимумах плотности 3*d*-электронов возникают локальные моменты

$$\mu_{\rm loc} = \mu_{\rm Fe} \nu = 3\mu_{\rm B} \nu, \qquad (20)$$

где множитель v обусловлен повышенной локальной пространственной плотностью 3*d*-электронов и ответственен за превышение  $\mu_{loc}$  (20) над магнитным моментом иона железа  $\mu_{Fe} = 3\mu_B$ , приходящимся на один ион железа [2, 5].

Оценка этого множителя 3 < v < 5 будет получена в разд. 4 (формула (41)) из анализа данных магнитных измерений в сплаве (Fe<sub>0.9875</sub>Ni<sub>0.0125</sub>)<sub>0.49</sub>Rh<sub>0.51</sub> в АФМ-фазе. Гипотеза существования локальных моментов  $\mu_{loc}$  (20) радикально влияет на оценку обменных параметров в (9) и (13). Во-первых, для неоднородного распределения 3d-электронов обменное взаимодействие определяется уже не магнитными моментами ионов железа, а локальными моментами  $\mu_{loc}$ , возникающими в максимумах плотностей 3d-электронов. Во-вто-

рых, изменяется оценка параметра  $J_{33}$ , поскольку  $V_{33}$  становится зависящей от величины v (41). Для состава (Fe<sub>0.9875</sub>Ni<sub>0.0125</sub>)<sub>0.49</sub>Rh<sub>0.51</sub> температура перехода  $T_{\rm tr} = 283$  K. В результате для  $V_{33}$  получается оценка

$$V_{33} = J_{33} \mu_{\rm loc}^2 = J_{33} \mu_{\rm Fe}^2 v^2 \approx 300 k_{\rm B} T > T_{\rm tr} k_{\rm B} T.$$
 (21)

Из (21) и условия 3 < v < 5 следует оценка

$$12k_{\rm B}T < J_{33}\mu_{\rm Fe}^2 < 34k_{\rm B}T.$$
 (22)

Далее мы учли, что при  $T = T_{tr}$  4*d*-спины Rh переходят из парамагнитного в ФМ состояние. Это позволяет записать коэффициент  $J_{44}(T)$  в (9) в форме, которая используется в теории Ландау для фазовых переходов второго рода [33]:

$$J_{44}(T) = J_{44} \frac{(T - T_{\rm C}(c_{\rm h}(T_{\rm tr})))}{T_{\rm tr}},$$
(23)

где  $J_{44}$  — параметр обменного взаимодействия между 4*d*-спинами Rh. Температурный множитель в (23) можно оценить, используя значение  $T_{\rm tr} \approx 270$  K для сплава FeRh [10] в предположении, что  $T_{\rm C} (c_h (T_{\rm tr})) \approx 250$  K:

$$\frac{\left(T - T_{\rm C}\left(c_{\rm h}\left(T_{\rm tr}\right)\right)\right)}{T_{\rm tr}} \approx 0.7.$$
(24)

Наконец, для параметра  $J_{44}$  вместо (17) с учетом  $T_{\rm C} (c_{\rm h} (T_{\rm tr})) \approx 250 \, {\rm K}$  получается оценка

$$J_{44}\mu_{\rm Rh}^2 = 250k_{\rm B}T.$$
 (25)

Формулы (23)—(27) позволяют оценить обменную энергию  $V_{34}$  с помощью условия (15):

$$29k_{\rm B}T < V_{34} = J_{34}\mu_{\rm Fe}\mu_{\rm Rh} < 48k_{\rm B}T.$$
 (26)

Оценки (21)–(26), полученные для неоднородного распределения 3*d*- и 4*d*-электронов в АФМфазе FeRh, мы считаем более приемлемыми, чем (15)–(19) для однородного распределения. Основное их достоинство связано с появлением малых параметров  $V_{34}/V_{33} \ll 1$  и  $V_{34}/V_{44} \ll 1$ . Возможно, что эти малости облегчат построение количественной теории АФМ–ФМ-перехода в сплавах FeRh. Дополнительным аргументом в пользу модели, совмещающей АФМ–ФМ-переход с изменением в электронной структуре сплавов, является обнаружение температурной и полевой зависимостей магнитной восприимчивости сплавов FeRh в АФМ-фазе. Она обсуждается в следующем разделе статьи.

#### 4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СПЛАВОВ FeRh В АФМ ФАЗЕ

Отсутствие температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  при нулевой энергии анизотропии считается отличительной особенностью АФМ упорядочения [26, 27]. Предлагаемая модель электронной структуры сплавов FeRh обеспечивает сосуществование двух механизмов температурной зависимости  $\chi(T)$ . Один из них определяет зависимость  $\chi_p(T)$  (8) парамагнитных 4*d*спинов Rh. Эта зависимость обусловлена обменным взаимодействием между дырками в 4*d*-полосе, возбужденных тепловым движением.

Второй механизм зависимости  $\chi(T)$  связан с намагничиванием 3*d*-спинов Fe в AФM фазе внешним магнитным полем *H*. Их намагниченность  $\mathbf{M}_{Fe}(T)$  определяется условием минимума термодинамического потенциала:

$$\Phi(T, H) = \Phi(T) - \mathbf{M}_{Fe}(T)\mathbf{H} \approx$$
  

$$\approx J_{33}(T)(\mathbf{M}_{Fe}(T))^2 - \mathbf{M}_{Fe}(T)\mathbf{H}.$$
(27)

В (27) учтено, что вдали от фазового перехода АФМ-ФМ в потенциале  $\Phi(T)$  (9) можно ограничиться вторым слагаемым, ответственным за деформацию АФМ упорядочения магнитных моментов  $\mu_{\text{loc}}$  (20). Минимум  $\Phi(T, H)$  (27) достигается при

$$M_{\rm Fe}(T,H) = \chi_{\rm AF}(T)H, \qquad (28)$$

где

$$\chi_{\rm AF}(T) = (2J_{33}(T))^{-1}.$$

Обменный параметр  $J_{33}(T)$  определяет косвенное взаимодействие моментов  $M_{\rm Fe}(T)$  через парамагнитные спины других электронов. При низких температурах  $T \ll \delta/k_{\rm B}$  полоса 4*d*-электронов полностью заполнена (рис. 1а), поэтому 4*d*-электроны не могут участвовать в косвенном взаимодействии моментов  $\mu_{\rm loc}$ . Такая возможность у них появляется с ростом температуры, стимулирующей появление подвижных дырок в 4*d*-полосе. Это позволяет записать формулу для  $J_{33}(T)$  в виде:

$$J_{33}(T) = J_{33}(0) + J_{33}(c_{\rm h}(T)).$$
<sup>(29)</sup>

Из (8), (28) и (29) следует, что рост концентрации дырок  $c_h(T)$  с ростом температуры определяет оба механизма температурной зависимости магнитной восприимчивости сплавов FeRh в АФМ фазе  $\chi(T)$ , предсказываемый предлагаемой



**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости M/H образца FeRh в температурной области  $T < T_{tr}$  в магнитном поле 3 кЭ. Штриховая кривая — результаты аппроксимации экспериментальных данных функцией вида (32). Вертикальными отрезками отмечена погрешность измерений, полученная методом наименыших квадратов. На вставке сверху — температурная зависимость намагниченности M при нагреве в поле 3 кЭ, внизу — характерный вид полевой зависимости намагниченности M образца при  $T = 250 \text{ K} < T_{tr}$ .

моделью. В линейном приближении по  $c_{\rm h}(T)$  формула для  $\chi(T)$  может быть записана в виде:

$$\chi(T) = \chi_{\rm p}(T) + \chi_{\rm AF}(c_h(T)) \approx \chi_0 + Ac_h(T) =$$
  
=  $\chi_0 + A \exp\left[-\frac{\delta + \Delta}{k_{\rm B}T}\right].$  (30)

Для экспериментального обнаружения этой зависимости были проведены магнитные измерения на магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL7 с первичным преобразователем на основе СКВИДа (Quantum Design) на поликристаллическом образце сплава (Fe<sub>0.9875</sub>Ni<sub>0.0125</sub>)<sub>0.49</sub>Rh<sub>0.51</sub> (рис. 2). Образец имел форму параллелепипеда с линейными размерами  $2 \times 2 \times 6$  мм. Поле прикладывали вдоль длинной стороны образца. Способ получения и аттестация образца подробно описан в [10].

Определенная по первой производной dM/dT величина  $T_{tr}$  образца составила ~283 К в поле 3 кЭ, что хорошо согласуется с литературными данными [10, 17]. Характерный вид полевой зависимости намагниченности M(H) образца ниже температуры перехода АФМ—ФМ приведен на нижней вставке на рис. 2. Метод наименьших квадратов позволяет описать эту зависимость аналитической формулой вида:

$$M(T,H) = M(T,0) + \chi(T)H, \qquad (31)$$

где

$$M(T,0) \cong -1 \times 10^{-2} \pm 10^{-1} \text{ sme/}\Gamma,$$
 (32)

$$\chi(T) = 2.5 \times 10^{-6} \pm 6 \times 10^{-7} \text{ sme}/(\Gamma \text{ B}).$$
 (33)

Из (32) следует, что M(T,0) = 0 с точностью до погрешности измерений. Это означает отсутствие ферромагнитных включений в исследуемом образце сплава в АФМ-фазе, возможность появления которых обсуждали в [34].

Штриховой линией на рис. 2 показан результат подгонки экспериментальных данных аналитической кривой вида (32) при значениях

$$\delta \approx \Delta \approx 350 k_{\rm B} T. \tag{34}$$

Данные магнитных измерений позволяют также оценить и величину  $\nu$  в формуле (20). Для этого формулу (28) для  $M_{\rm Fe}(T,H)$  удобно записать в виде:

$$\frac{M_{\rm Fe}(T,H)}{M_0} = \frac{H}{H_{\rm E}},\tag{35}$$

где

$$\mathbf{H}_{\mathrm{E}} = J_{33}\mathbf{M}_{0}.\tag{36}$$

Здесь  $H_{\rm E}$  — обменное поле,  $M_0$  — намагниченность подрешетки двухподрешеточного антиферромагнетика.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

Для оценки *M*<sub>0</sub> мы использовали следующую формулу:

$$M_0 = \frac{M_{\rm S} \mu_{\rm Fe}}{2(\mu_{\rm Fe} + \mu_{\rm Rb})} = \frac{3}{8} M_{\rm S}, \tag{37}$$

где  $M_{\rm s}$  — намагниченность насыщения сплава FeRh в ФМ-области при  $T = T_{\rm tr}$ .

В (37) учтено, что  $\mu_{Fe} = 3\mu_B$  и  $\mu_{Rh} = 1\mu_B$ , поэтому намагниченность 3*d*-спинов в ФМ-фазе связана с  $M_S$  соотношением  $M_{3d} = 3/4M_S$ . Оценка  $M_0 = M_{3d}/2$  соответствует условию, при котором все 3*d*-спины участвуют в формировании АФМпорядка. Поскольку  $\mu_{loc}$  определяются только частью атомов Fe, то оценку (37) для  $M_0$  следует считать завышенной. С этой оговоркой следует принимать оценку для поля:

$$H_{\rm E} = \frac{HM_0}{M_{\rm Fe}(T,H)} = \frac{3}{8} \frac{HM_{\rm S}}{M_{\rm Fe}(T,H)}.$$
 (38)

Удобство оценки (38) в том, что величины  $M_{\rm S}$ и  $M_{\rm Fe}(T,H)$  измеряются экспериментально одним и тем же методом. В наших экспериментах отношение  $M_{\rm Fe}/M_{\rm S} \cong 0.003$  при H = 3 кЭ (вставка на рис. 2), что дает для  $H_{\rm E}$  оценку

$$H_{\rm E} = \frac{3}{8} \times 10^6 \ \Im.$$
 (39)

Это позволяет записать обменную энергию момента  $\mu_{loc}$  (20) в АФМ-фазе в виде:

$$\left|V_{\rm ex}^{\rm AF}\right| = H_{\rm E}\mu_{\rm loc} = H_{\rm E}3\mu_{\rm B}\nu,\tag{40}$$

который содержит только один варьируемый параметр v. Поскольку энергия  $|V_{\rm ex}|$  должна превышать тепловую энергию при температуре АФМ– ФМ перехода  $T_{\rm tr} = 283$  К и быть ниже тепловой энергии при температуре Кюри сплава FeRh ( $T_{\rm C} \approx 600$  K), то для v получается оценка

$$2.4 < v < 5.3,$$
 (41)

которая была использована при получении оценок обменных параметров  $J_{33}$  (21) и  $J_{34}$  (26).

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемое в этой статье описание магнитных свойств сплавов FeRh основано на двух предположениях о свойствах 3*d*-электронов Fe и 4*d*-электронов Rh:

(I) предположение о погружении 4*d*-полосы под уровень Ферми на глубину, обеспечивающую ее полное заполнение при температуре T = 0 K;

(II) предположение о существовании двух типов пространственных распределений 3*d*- и 4*d*электронов — однородного, совпадающего по структуре с атомным распределением в сплаве FeRh, и неоднородного, с 3d- и 4d-сверхструктурами по отношению к атомной структуре сплава FeRh.

Если эти сверхструктуры, имеющие одинаковую длину волны, находятся в противофазе, то пространственное распределение суммарного электрического заряда будет близко к атомному, то есть к однородному распределению.

Мы надеемся, что анализ других возможных свойств FeRh позволит выявить те из них, которые являются следствиями предположений (I) или (II). Экспериментальное обнаружение предсказанных свойств сплавов FeRh стало бы наиболее надежным обоснованием этих предположений.

В данной работе для обоснования предположения (I) было предложено использовать температурную зависимость магнитной восприимчивости A $\Phi$ M-фазы FeRh  $\chi_{AF}$ , обусловленную термическими возбуждениями электронов из 4dполосы. Основанием для такого решения было отсутствие температурной зависимости у парамагнитной восприимчивости Паули и поперечной магнитной восприимчивости обычных антиферромагнетиков [26]. Наши экспериментальные данные подтвердили зависимость  $\chi_{AF}(T)$ , но только вблизи температуры перехода АФМ-ФМ. При этих температурах на  $\chi_{AF}(T)$  могут оказывать сильное влияние процессы, ответственные за разрушение сверхструктур 3d- и 4d-электронов. Отсутствие данных о механизмах этих процессов не позволило нам выделить их вклад в наблюдаемую зависимость  $\chi_{AF}(T)$  и оценить положение 4*d*-полосы относительно уровня Ферми.

Более удачным оказалось использование температурной зависимости магнитной восприимчивости от магнитного поля H. Она позволила оценить величину обменного поля  $H_E$  (39), ответственного за антипараллельную ориентацию спиновых подрешеток. Знание  $H_E$ , в свою очередь, позволило оценить локальные магнитные моменты 3d-электронов Fe  $\mu_{loc}$  (20), определяющие AФM-упорядочение в FeRh. Неравенство $\mu_{loc} > 3\mu_B$ , которое следует из соотношений (40) и (41), является экспериментальным доказательством существования сверхструктуры в FeRh. В обосновании предположения (II), позволившего предсказать существование  $\mu_{loc}$ , состоит основной результат нашей работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Квант" ("Quantum"), номер госрегистрации АААА-А18-118020190095-4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kouvel J.S., Hartelius C.C. Anomalous magnetic moments and transformations in the ordered alloy FeRh // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 1343.
- Shirane G., Nathans R., Chen C.W. Magnetic moments and unpaired spin densities in the Fe-Rh alloys // Phys. Rev. 1964. V. 134. P. A1547.
- 3. *Tu P., Heeger A.J., Kouvel J.S., Comly J.B.* Mechanism for the first-order magnetic transition in the FeRh system // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 1368.
- Thiele J.U., Maat S., Fullerton E.E. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2859.
- Гимаев Р.Р., Ваулин А.А., Губкин А.Ф., Зверев В.И. Особенности магнитных и магнитотепловых свойств сплавов Fe–Rh в области фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик // ФММ. 2020. № 121. С. 907.
- Zakharov A.I., Kadomtseva A.M., Levitin R.Z., Ponyatovskii E.G. Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron-rhodium alloy // Sov. Phys. JETP. 1964. V. 19. P. 1348.
- Levitin R.Z., Ponomarev B.K. Magnetostriction of the metamagnetic iron–rhodium alloy // Sov. Phys. JETP. 1966. V. 23. P. 984.
- Ibarra M.R. and Algarabel P.A. Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4196.
- 9. Schinkel C.J., Hartog R., Hochstenbach F.H.A.M. On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys // J. Phys. F: Met. Phys. 1974. V. 4. P. 1412.
- Baranov N.V. and Barabanova E.A. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds // J. of Alloys and Comp. 1995. V. 219. P. 139.
- Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Annaorazov M.P., Tyurin A.L., Myndyev R.W., Akopyan S.A. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy // Phys. Lett. A. 1992. V. 171. P. 234.
- Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. The magnetocaloric effect in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> compound // Phys. Lett. A. 1990. V. 148. P. 363.
- Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L., Baranov N.V., Gutfleisch O., Woodcock T.G. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions // Acta Materialia. 2016. V. 106. P. 15.
- Wayne R.C. Pressure dependence of the magnetic transitions in Fe-Rh alloys // Phys. Rev. 1968. V. 170. P. 523.
- Kouvel J.S. Unusual nature of the abrupt magnetic transition in FeRh and its pseudobinary variants // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 1257.
- Yuasa S., Otani Y., Miyajima H., Sakuma A. Magnetic Properties of bcc FeRh<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> Systems // IEEE Trans. J. Mag. Jap. 1994. V. 9. P. 202.
- 17. Perez N., Chirkova A., Skokov K.P., Woodcock T.G., Gutfleisch O., Baranov N.V., Nielsch K., Schierning G.

Electronic entropy change in Ni-doped FeRh // Mat. Tod. Phys. 2019. V. 9. P. 100129.

- *Kittel C.* Model of exchange-inversion magnetization // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 335.
- Valiev E., Gimaev R., Zverev V., Kamilov K., Pyatakov A., Kovalev B., Tishin A. Application of the exchange-striction model for the calculation of the FeRh alloys magnetic properties // Intermetallics. 2019. V. 108. P. 81.
- 20. Ju G., Hohlfeld J., Bergman B., van de Veerdonk R.J.M., Mryasov O.N., Kim J.-Y., Wu X., Weller D., Koopmans B. Ultrafast generation of ferromagnetic order via a laserinduced phase transformation in FeRh thin films // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 197403.
- Mariager S.O., Pressacco F., Ingold G., Caviezel A., Möhr-Vorobeva E., Beaud P., Johnson S. L., Milne C.J., Mancini E., Moyerman S., Fullerton E. E., Feidenhans'l R., Back C.H., Quitmann C. Structural and magnetic dynamics of laser induced phase transition in FeRh // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 087201.
- Maruzzi V.L., Marcus P.M. Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 2864.
- Stamm C., Thiele J.-U., Kachel T., Radu I., Ramm P., Kosuth M., Minár J., Ebert H., Dürr H.A., Eberhardt W., Back C.H. Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184401.
- Sandratskii L.M. and Mavropoulos P. Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 174408.
- Jimenez M.J., Schvval A.B., Gabeza G.F. Ab initio study of FeRh alloy properties // Comp. Mat. Sci. 2020. V. 172. P. 109385.
- 26. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньшенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: МАИК Наука/ Интерпериодика, 2001.
- Friedel J. Metallic alloys // Suppl. Nuovo Cim. 1958. V. 7. P. 287–311.
- Hoare F.E., Matthews J.C. The magnetic susceptibilities of platinum, rhodium and palladium from 20 to 290° // Proc. R. Soc. Lond. A. 1952. V. 212. P. 137.
- Derlet P.M. Landau-heisenberg hamiltonian model for FeRh // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 174431.
- Polesya S., Mankovsky S., Ködderitzsch D., Minár J., Ebert H. Finite-temperature magnetism of FeRh compounds // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 024423.
- 32. Wakisaka Y., Uemura Y., Yokoyama T., Asakura H., Morimoto H., Tabuchi M., Oshima D., Kato T., Iwata S. Anomalous structural behavior in the metamagnetic transition of FeRh thin films from a local viewpoint // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 184408.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. Издание 5-е, М.: Физматлит, 2005.
- 34. Radu I., Stamm C., Pontius N., Kachel T., Ramm P., Thiele J.-U., Dürr H.A., Back C.H. Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 104415.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.855'1'782:537.622.4:537.622.5:543.429.3

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> C СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ $x \le 0.05$

© 2022 г. С. П. Наумов<sup>а, b,</sup> \*, Н. В. Мушников<sup>а, b</sup>, П. Б. Терентьев<sup>а, b</sup>, Н. М. Клейнерман<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия <sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

> \**e-mail: naumov\_sp@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 26.01.2022 г. После доработки 21.02.2022 г. Принята к публикации 24.02.2022 г.

С целью поиска причин магнитоструктурного перехода при легировании СеFe<sub>2</sub> кремнием проведено измерение температурных зависимостей намагниченности и начальной магнитной восприимчивости, а также полевых зависимостей намагниченности редкоземельных интерметаллических соединений Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> с содержанием кремния  $x \le 0.05$ . Определены температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние и средний магнитный момент на атомах Fe, сделана оценка магнитного вклада в изменение энтропии. В парамагнитном состоянии измерены мёссбауэровские спектры Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x \le 0.05$ ) с уровнем дискретизации шкалы скоростей – 512 каналов, по результатам обработки которых доказано обнаруженное ранее локальное упорядочение атомов Si в подрешетке Fe.

*Ключевые слова:* кубическая фаза Лавеса, редкоземельные интерметаллиды, магнитная восприимчивость, намагниченность, магнитокалорический эффект, мёссбауэровская спектроскопия **DOI:** 10.31857/S0015323022060110

#### введение

Интерметаллические соединения RFe<sub>2</sub> (R – редкоземельный элемент), кристаллизующиеся в кубическую фазу Лавеса (пространственная группа симметрии  $Fd\overline{3}m$ ), и тройные соединения на их основе активно исследуют благодаря гигантской магнитострикции и значительному магнитокалорическому эффекту. В кубической решетке атомы редкоземельного металла занимают позиции 8b, атомы Fe – 16c. Соединение CeFe<sub>2</sub> имеет аномально низкие значения температуры Кюри и параметра решетки среди всех соединений *R*Fe<sub>2</sub>, а также не обладает гигантской магнитострикцией [1–3]. СеFe<sub>2</sub> часто рассматривают в качестве простого ферромагнетика из-за малого значения магнитного момента на атоме Ce ( $\mu_{Ce}$  =  $= 0.08 - 0.13 \mu_{\rm B}$ ) [4], хотя магнитные моменты Се и Fe упорядочены ферримагнитно [5].

Под воздействием внешнего гидростатического давления [6, 7], а также в случае замещения Fe атомами других элементов [8–10], при низких температурах в CeFe<sub>2</sub> возникает магнитный фазовый переход из ферромагнитного состояния (F) в антиферромагнитное (AF), который сопровождается сменой пространственной группы симметрии на  $R\overline{3}m$  по мартенситному типу вследствие деформации решетки вдоль кубической оси симметрии [111] [11, 12]. В такой структуре атомы Се занимают позиции 6c, атомы Fe — позиции 9e и 3b. Авторами работ [4, 5] предложена модель AFструктуры рассматриваемых соединений, в которой магнитные моменты атомов Fe в позициях 9eупорядочены антиферромагнитно вдоль оси c ромбоэдрической решетки, а моменты Fe во фрустрированных позициях 3b упорядочены в перпендикулярном направлении.

В случае замешения Fe атомами Si переход F-AF является наиболее выраженным, т.е. происходит в узком интервале температур. Природа данного фазового перехода в настоящее время изучена недостаточно. Магнитострикционный эффект не может быть его причиной из-за малого значения константы магнитострикции для CeFe<sub>2</sub> ( $\lambda_{111} \approx 10^{-4}$ ) [13]. Авторы [12, 14] провели детальные исследования особенностей перехода F-AF, магнитных и структурных свойств, однако измерения были проведены лишь на единственном образце Ce(Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>. Рентгеновские и нейтронографические исследования, которые способны выявить особенности структуры с дальним порядком, не обнаружили упорядочения атомов Si в подрешетке Fe [12, 14], что могло бы быть причиной магнитоструктурного перехода F-AF. Также

ранее в работах [9, 15] проведено исследование свойств соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$  с x = 0.02, 0.035, 0.075. Авторы ограничились определением температур магнитных фазовых переходов и получением мёссбауэровских спектров в магнитоупорялоченном состоянии для оценки изменения сверхтонких параметров спектров при переходе F-AF. Использование <sup>57</sup> Fe мёссбауэровской спектроскопии как метода исследования структуры на уровне ближайших атомных окружений в таком случае действительно предпочтительно. Однако в большинстве имеющихся работ по замещению атомов Fe различными атомами при обработке спектров делали предположение о статистическом замещении Fe атомами примеси. Исключением является работа [16], в которой мёссбауэровское исследование проведено без такого предположения. Однако из-за низкого качества полученного спектра Се(Fe<sub>0.93</sub>Si<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub> результаты его обработки могут быть не вполне достоверными. Также авторами [16] проведены исследования структуры и магнитных свойств соединений Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> с  $x \ge 0.045$ , которые при низкой температуре обладают ромбоэдрической структурой.

В работе [17] было показано, что особенности мёссбауэровских спектров Ce $(Fe_{0.93}Si_{0.07})_2$  в магнитоупорядоченном состоянии, характерные именно для AF-структуры с решеткой  $R\overline{3}m$ , при изменении температуры сохраняются и при переходе в F состояние с решеткой  $Fd\overline{3}m$ .

Цель настоящей работы — изучение влияния замещения Fe атомами Si в CeFe<sub>2</sub> на магнитные свойства и локальные особенности ближайших окружений атомов Fe в области малых концентраций кремния ( $x \le 0.05$ ), ранее недостаточно изученной. Мёссбауэровское исследование проведено на образцах в парамагнитном состоянии, так как в магнитоупорядоченном состоянии спектры значительного усложняются из-за сильного влияния электрического квадрупольного взаимодействия [18].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения Се $(Fe_{1-x}Si_x)_2$  с x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05 были получены сплавлением в индукционной печи необходимых количеств Се, Fe и Si (чистота выше 99.98%). Церий добавляли с избытком 5 вес. %, чтобы компенсировать его испарение и взаимодействие с материалом тигля при плавке. Плавку проводили в тиглях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере чистого аргона. После плавления слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме при  $T = 860^{\circ}$ С в течение 9 сут.

Рентгеновский фазовый анализ образцов проведен по данным порошковой дифракции, полученной на дифрактометре PANalitical в  $CrK_{\alpha}$ -излучении. Данные свидетельствуют, что образцы при комнатной температуре обладают структурой типа MgCu<sub>2</sub> ( $Fd\overline{3}m$ ) и практически однофазны. Содержание посторонних фаз (CeO<sub>2</sub> и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) не превышает нескольких процентов. Параметр решетки образцов практически не изменяется и составляет 0.7301–0.7305 нм, что близко к данным других работ [11, 12, 16].

Измерения температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости были проведены на поликристаллических образцах в интервале температур 90–330 К в переменном синусоидальном магнитном поле частотой 80 Гц и амплитудой 100 А/м. Измерения температурных зависимостей намагниченности проведены на вибромагнитометре в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл в диапазоне температур от 77 до 350 К. Измерения кривых намагничивания проведены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 12 Тл при температуре 77 К.

Мёссбауэровские измерения проведены при T = 295 К на спектрометре СМ-1101М. Из-за особенностей конструкции спектрометра в использованном скоростном диапазоне допплеровской модуляции форма линии поглощения имеет профиль псевдо-Фойгта. В качестве источника использован <sup>57</sup>Со в матрице Rh. Образцы Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> представляли собой порошок, наклеенный слоем не более 0.2 мг <sup>57</sup>Fe/см<sup>2</sup> на алюминиевую фольгу. Дискретизация по шкале скоростей составляла 512 каналов. Изомерные сдвиги приведены относительно  $\alpha$ -Fe. Для обработки спектров использована программа SpectrRelax [19].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные свойства. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости в переменном поле, измеренные нами ранее [20], показаны на рис. 1. Форма кривых  $\chi_{ac}(T)$  типична для низкоанизотропных ферромагнетиков. Температура Кюри  $T_{\rm C}$  образцов Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, определенная по наиболее крутому участку падения функции  $\chi_{ac}(T)$ , уменьшается с увеличением содержания Si. Поскольку параметр решетки рассматриваемых соединений практически не изменяется при добавлении Si, то именно уменьшение Т<sub>с</sub> служит доказательством того, что формируется раствор замещения в решетке. Образец Ce(Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub> в измеренном диапазоне температур демонстрирует не только переход из парамагнитного (Р) в F состояние, но и переход F–AF при температуре порядка 90 К (небольшое падение магнитной восприимчивости при понижении температуры ниже 100 К), что совпадает с литературным данными [12, 16].



**Рис. 1.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  и температуры Кюри образцов Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> [20].



**Рис. 2.** Кривые намагничивания и размагничивания соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$ . Вставка: зависимость среднего магнитного момента на атомах Fe от содержания Si.

Измеренные при температуре 77 К в импульсных магнитных полях кривые намагничивания и размагничивания соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$  показаны на рис. 2. Для соединений с  $x \le 0.02$  полевые зависимости намагниченности при увеличении и уменьшении магнитного поля практически совпадают. Для соединений с x = 0.04 и 0.05 на кривых намагничивания имеются особенности, связанные с тем, что при T = 77 К данные соединения находятся в смешанном F + AF-состоянии. При помещении во внешнее магнитное поле эти неоднофазные в магнитном отношении образцы полностью переходят в F состояние лишь во внешнем поле ~1.5 Тл. При размагничивании они остаются в F состоянии вплоть до выключения внешнего поля. Отметим, что намагниченность



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$ . Вставка: температурные зависимости изменения магнитного вклада в энтропию при изменении поля 0-1 Тл.

образцов с  $x \le 0.02$  практически достигает насыщения в полях ~0.5 Тл, а для образцов x = 0.04 и 0.05 насыщения не достигается во всем измеренном диапазоне внешних полей. Коэрцитивная сила всех исследованных образцов мала (наибольшее значение  $H_c = 14.3$  кА/м для образца Се(Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>).

По измеренным зависимостям М(Н) был определен средний магнитный момент на атомах Fe при  $\mu_0 H = 11$  Тл (см. вставку на рис. 2), при условии, что атомы Si не несут магнитного момента, а магнитный момент Се постоянен и составляет 0.13 µ<sub>в</sub> [4]. Видно, что с ростом концентрации Si магнитный момент Fe сначала линейно уменьшается, а при x > 0.04 практически перестает изменяться. Это может быть свидетельством того, что при малых х добавление Si влечет за собой изменение электронной структуры атомов Fe, а при больших содержаниях Si этот процесс сменяется обычным разбавлением магнитных атомов Fe немагнитными атомами Si. Авторами работ [21, 22] методом магнитного комптоновского рассеяния проведено измерение магнитных моментов на атомах Fe и Ce для соединений CeFe<sub>2</sub>, Ce(Fe<sub>0.96</sub>Ru<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub> и  $Ce(Fe_{0.97}Ir_{0.03})_2$ . Отметим, что полученные нами значения среднего магнитного момента на атомах Fe достаточно близки к приведенным в работах [21, 22]. Отличия можно отнести как к различным методикам эксперимента, так и к отличающимся условиям измерения (легирующий элемент, температура, внешнее поле).

Измеренные при нагреве после охлаждения в нулевом магнитном поле температурные зависимости намагниченности соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_{x})_{2}$ показаны на рис. 3. Для оценки магнитокалорического эффекта при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние из этих зависимостей была рассчитана величина изменения магнитного вклада в энтропию  $\Delta S_{\rm m}$  при изменении магнитного поля от 0 до 1 Тл, как это сделано в работе [23], с использованием термодинамических соотношений Максвелла. Полученные температурные зависимости  $\Delta S_{\rm m}(T)$  для различного содержания Si в образцах приведены на вставке к рис. 3. Оцененная величина магнитокалорического эффекта максимальна для CeFe2 и уменьшается нелинейно при увеличении содержания Si, причем наиболее значительное падение наблюдается при x > 0.04. Стоит отметить, что по абсолютной величине  $\Delta S_{\rm m}$  соединения Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> проигрывают большинству соединений *R*Co<sub>2</sub> с близкой по величине температурой Кюри. Так в соединении ТbCo<sub>2</sub> с температурой Кюри 236 К при изменении магнитного поля на 2 Тл магнитный вклад в энтропию  $\Delta S_{\rm m}$  составляет  $-2.9 \, \text{Дж}/(\text{кг K})$  [24]. При понижении температуры Кюри в *R*Co<sub>2</sub> величина магнитокалорического эффекта обычно увеличивается. Для  $DyCo_2$  вблизи  $T_C = 142$  К при изменении магнитного поля на 1 Тл  $\Delta S_{\rm m}$  составля $et -6 \ Дж/(кг K) [25]$ . В отличие от этого, при легировании CeFe<sub>2</sub> кремнием мы наблюдаем уменьшение как температуры Кюри, так и маг-



**Рис.** 4. Мёссбауэровские спектры соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$  в парамагнитном состоянии и их обработка суперпозицией подспектров.

нитного вклада в энтропию. Аналогичные результаты были получены в [26] при легировании CeFe<sub>2</sub> алюминием и галлием.

Обращает на себя внимание, что поведение концентрационных зависимостей магнитного момента на атомах Fe и изменение магнитного вклада в энтропию отличается при x < 0.04 и при x > 0.04. Это может быть свидетельством того, что при малых содержаниях кремния механизм его влияния на магнитные свойства соединений отличается от такового при больших концентрациях Si.

Мёссбауэровские исследования. Полученные мёссбауэровские спектры и результаты их обработки подспектрами с формой линии поглощения псевдо-Фойгт показаны на рис. 4. Спектр CeFe<sub>2</sub> хорошо описывается одним дублетом, так как все позиции Fe являются эквивалентными. Этот дублет связан с атомами Fe, не имеющими в ближайшем окружении атомов Si. В дальнейшем будем обозначать такие окружения как  $0_{Si}6_{Fe}$  (количество ближайших соседей атома Fe в структуре MgCu<sub>2</sub> равно 6). Следует полагать, что для тройных соединений Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> мёссбауэровские спектры усложнятся и должны будут описываться несколькими подспектрами, отражающими атомы Fe в локальных окружениях с различным числом ближайших атомов Si. Действительно, в спектре  $Ce(Fe_{0.99}Si_{0.01})_2$  обнаруживается уже два дублета. Наиболее интенсивный из них соответствует окружениям 0<sub>Si</sub>6<sub>Fe</sub>, а второй – окружениям атомов Fe с одним атомом Si  $(1_{Si}5_{Fe})$ . Интенсивность этого подспектра растет с ростом содержания Si в образцах. В спектрах образцов с  $x \ge 0.02$ появляется третий подспектр в форме синглета, который соответствует атомам Fe в окружениях типа 2<sub>Si</sub>4<sub>Fe</sub> (с двумя атомами Si). Его интенсивность очень мала (не превышает 2%), что не дает возможности точно определить его сверхтонкие параметры, поэтому мы исключили этот подспектр из дальнейшего рассмотрения. Сверхтонкие параметры подспектров, полученные при обработке спектров Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, приведены в табл. 1. Также в таблице приведены рассчитанные из биномиального распределения (т.е. в случае статистического распределения атомов Si в подрешетке Fe) процентные доли атомов Fe, находящихся в различных типах окружения.

Из данных таблицы видно, что изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление основных подспектров мало изменяются в зависимости от содержания Si. T.e. изменения электронной структуры атомов Fe и симметрии их окружения в Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> незначительны при малых концентрациях Si. Мёссбауэровские исследования на прецизионном спектрометре CM-2201 с высоким уровнем дискретизации по скорости [20] позволили выявить изменения изомерного сдвига для подспектра с двумя атомами Si в ближайшем окружении. При росте концентрации Si его изомерный сдвиг возрастает, что может свидетельствовать об уменьшении эффективной плотности *s*-электронов на ядрах Fe в результате легирования кремнием.

Обращает на себя внимание, что при всех содержаниях Si интенсивности основных подспектров, которые (в предположении, что вероятность эффекта Мёссбауэра одинакова для всех ядер <sup>57</sup>Fe) равны долям атомов Fe в различных типах окружения, значимо отличаются от расчетных значений для статистического распределения атомов Si в подрешетке Fe. Доля атомов Fe в окружениях  $0_{Si}6_{Fe}$  меньше, чем в случае статистического распределения Si. А количество атомов Fe в окружениях  $1_{Si}5_{Fe}$  оказывается больше, чем рассчитанное значение для случайного распределения примеси. Это является признаком упорядочения атомов Si в подрешетке Fe.

Проведенное математическое моделирование позволило оценить долю атомов Fe в окружениях

**Таблица 1.** Сверхтонкие параметры основных подспектров, полученные из мёссбауэровских спектров  $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$ , и расчетные значения доли атомов Fe в различных окружениях при условии статистического распределения атомов Si в подрешетке Fe. Погрешность определения изомерного сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  не превышает 0.005 мм/с

	Эксперимент						Расчет	
	0 <sub>Si</sub> 6 <sub>Fe</sub>				$1_{Si}5_{Fe}$	$0_{\rm Si}6_{\rm Fe}$	$1_{\rm Si}5_{\rm Fe}$	
<i>х</i> , отн.ед.	δ, мм/с	Δ, мм/с	I, %	δ, мм/с	$\Delta$ , мм/с	I, %	I, %	I, %
0	-0.119	0.614	100	_	—	0	100	0
0.01	-0.121	0.611	91.4 ± 0.5	-0.047	0.412	8.6 ± 1.5	94.14	5.71
0.02	-0.117	0.606	$84.3\pm0.7$	-0.057	0.384	$14.2 \pm 1.8$	88.58	10.85
0.04	-0.120	0.600	$76.3\pm0.4$	-0.062	0.356	$21.7\pm0.7$	78.28	19.57
0.05	-0.121	0.599	$71.1\pm0.5$	-0.063	0.351	$26.8\pm0.9$	73.51	23.21

типа  $1_{Si}5_{Fe}$  при формировании сверхструктур по позициям 3b и по позициям 9e в Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> в рамках ромбоэдрической структуры  $R\overline{3}m$ . Для всего исследованного диапазона содержания Si ( $0 < x \le 0.05$ ) расчеты показали качественно аналогичные результаты. При распределении примеси только по позициям 3b доля атомов Fe в окружениях  $1_{Si}5_{Fe}$  оказалась больше, чем в случае статистического распределения Si, а при замещении только позиций 9e – меньше.

Результаты математического моделирования и расчета в соответствии с биномиальным распределением в сравнении с данными, полученными из мёссбауэровского эксперимента, приведены на рис. 5. Видно, что результаты моделирования



**Рис. 5.** Доля атомов Fe в окружениях типа  $1_{Si}S_{Fe}$  в Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> по результатам мёссбауэровского эксперимента, математического моделирования распределения атомов Si только по позициям 3b или только по позициям 9e и статистического распределения Si по всем позициям Fe.

качественно схожи с данными мёссбауэровской спектроскопии для случая замещения Si только позиций 3b в решетке  $R\overline{3}m$ . Так как в Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> смена симметрии с  $Fd\overline{3}m$  на  $R\overline{3}m$  происходит без диффузионного перемещения атомов [11], атомный состав окружений Fe не изменяется при таком переходе. Поэтому можно сделать вывод, что в кристалле Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> с симметрией  $Fd\overline{3}m$  атомы Si предпочтительнее занимают позиции, которые при переходе в состояние с решеткой  $R\overline{3}m$  станут позициями 3b.

Поскольку ни рентгеновские, ни нейтронографические данные не обнаруживают формирования сверхструктуры (см. введение), а мёссбауэровская спектроскопия выявляет особенности структуры именно на уровне ближайших окружений, то обнаруженное нами упорядочение атомов Si не имеет дальнего порядка, а проявляется только на локальном уровне. При упорядоченном замещении атомов Fe атомами Si происходит изменение межатомных расстояний, и соответственно, такие локальные искажения структуры могут являться причиной магнитоструктурного фазового перехода, наблюдаемого в Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> при понижении температуры.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для соединений Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> с малыми концентрациями кремния  $x \le 0.05$  измерены температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле и определены температуры Кюри. В импульсных полях до 12 Тл измерены полевые зависимости намагниченности, получена зависимость среднего магнитного момента на атомах Fe от содержания Si. Обнаружено, что магнитный момент на атомах Fe при малых содержаниях Si уменьшается

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

с увеличением содержания Si и практически перестает изменяться при x > 0.04. Измерены температурные зависимости намагниченности соединений Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, по которым оценено изменение магнитного вклада в энтропию. Результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными по изотермическому изменению магнитной энтропии в сплавах CeFe<sub>2</sub> с Al и Ga.

По данным мёссбауэровской спектроскопии с традиционным (512 каналов) уровнем дискретизации скоростной шкалы для соединений  $Ce(Fe_{1-x}Si_{x})_{2}$  показано, что при малых содержаниях кремния  $x \leq 0.05$  электронное состояние атомов Fe и симметрия их локального окружения изменяются незначительно в зависимости от концентрации Si. Обнаружено, что распределение атомов Si в подрешетке Fe отличается от статистического. Подтверждено, что в процессе упорядочения атомы Si преимущественно занимают позиции, которые при переходе в антиферромагнитное состояние с ромбоэдрической решеткой  $R\overline{3}m$  становятся позициями 3b. Такое упорядочение не имеет дальнего порядка, а наблюдается только на локальном уровне. Именно локальное упорядочение атомов Si приводит к изменению межатомных расстояний, что и является возможной причиной перехода при понижении температуры из состояния с кубической решеткой в состояние с ромбоэдрической решеткой и связанного с этим фазового перехода ферромагнетикантиферромагнетик.

Измерения магнитных свойств и мёссбауэровских спектров выполнены с использованием оборудования ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки по теме "Магнит" (АААА-А18-118020290129-5) при частичной поддержке РФФИ и правительства Свердловской области (грант 20-42-660008).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Buschow K.H.J., van Wieringen J.S. Crystal structure and magnetic properties of cerium-iron compounds // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 42. № 1. P. 231–239.
- 2. Buschow K.H.J., van Stapele R.P. Magnetic properties of the intermetallic compounds RFe<sub>2</sub> // J. Phys. Colloq. 1971. V. 32. № C1. P. C1-672–C1-674.
- van Diepen A.M., Buschow K.H.J. Hydrogen absorption in CeFe<sub>2</sub> and ThFe<sub>3</sub> // Solid State Commun. 1977. V. 22. № 2. P. 113–115.
- Paolasini L., Ouladdiaf B., Bernhoeft N., Sanchez J.P., Vulliet P., Lander G.H., Canfield P. Magnetic ground state of pure and doped CeFe<sub>2</sub> // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 5. P. 057201-1-4.

- Paolasini L., Di Matteo S., Deen P.P., Wilkins S., Mazzoli C., Detlefs B., Lapertot G., Canfield P. Resonant magnetic X-ray scattering in the antiferromagnet Ce(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 9. P. 094433-1–11.
- 6. *Haldar A., Suresh K.G., Nigam A.K., Coelho A.A., Gama S.* Stabilization of antiferromagnetism in CeFe<sub>2</sub> alloys: the effects of chemical and hydrostatic pressure // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. № 49. P. 496003-1-6.
- Wang J., Feng Y., Jaramillo R., Van Wezel J., Canfield P.C., Rosenbaum T.F. Pressure tuning of competing magnetic interactions in intermetallic CeFe<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 1. P. 014422-1–7.
- Roy S.B., Coles B.R. The instability of ferromagnetism in CeFe<sub>2</sub>: Effects of Al substitution // J. Phys. F Met. Phys. 1987. V. 17. P. L215–L220.
- Grover A.K., Pillay R.G., Balasubramanian V., Tandon P.N. Frustration of Fe moments in CeFe<sub>2</sub> matrix // Solid State Commun. 1988. V. 67. № 12. P. 1223–1227.
- *Kennedy S.J., Coles B.R.* The magnetic phases of pseudobinary Ce(Fe<sub>1 x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> intermetallic compounds; M = Al, Co, Ru // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 5. P. 1213–1222.
- Haldar A., Suresh K.G., Nigam A.K. Magnetism in gallium-doped CeFe<sub>2</sub>: Martensitic scenario // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 14. P. 144429-1–8.
- Haldar A., Singh N.K., Mudryk Y., Suresh K.G., Nigam A.K., Pecharsky V.K. Temperature and magnetic field induced structural transformation in Si-doped CeFe<sub>2</sub>: An in-field X-ray diffraction study // Solid State Commun. 2010. V. 150. № 17–18. P. 879–883.
- Дерягин А.В., Казаков А.А., Кудреватых Н.В., Москалев В.Н., Мушников Н.В., Терентьев С.В. Магнитный момент, магнитострикция и эффективное поле на ядрах Fe в CeFe<sub>2</sub>, LuFe<sub>2</sub> и их гидридах // ФММ. 1985. Т. 60. № 2. С. 295–300.
- Haldar A., Das A., Hoser A., Hofmann T., Nayak A.K., Suresh K.G., Nigam A.K. High field neutron diffraction study in Ce(Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub> compound // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 7. P. 07E125-1–3.
- Tandon P.N., Pillay R.G., Grover A.K., Balasubramanian V. Impurity induced Fe spin reorientation in CeFe<sub>2</sub> // Hyperfine Interact. 1989. V. 50, № 1–4. P. 733–740.
- Вершинин А.В., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушников Н.В., Герасимов Е.Г., Гавико В.С., Прошкин А.В. Магнитные фазовые переходы в соединениях Се(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> // ФММ. 2014. Т. 115. № 12. С. 1276–1283.
- Вершинин А.В., Наумов С.П., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушников Н.В., Русаков В.С. Параметры сверхтонкого взаимодействия и магнитный фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик в Ce(Fe<sub>1 – x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> // ФММ. 2016. Т. 117. № 12. С. 1234–1240.
- Русаков В.С., Покатилов В.С., Губайдулина Т. В., Мацнев М.Е. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах <sup>57</sup>Fe в интерметаллической системе Zr<sub>1 – x</sub>Sc<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 366–371.

- Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178–185.
- Naumov S.P., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Oshtrakh M.I., Kleinerman N.M. On the nature of the magnetostructural phase transition in Ce(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub> // J. Alloys Compd. 2022. V. 893. P. 162198-1-7.
- Ahuja B.L., Ramesh T., Sharma B.K., Chaddah P., Roy S.B., Kakutani Y., Koizumi A., Hiraoka N., Toutani M., Sakai N., Sakurai Y., Itou M. Temperature-dependent magnetic Compton scattering study of spin moments in Ce(Fe<sub>0.96</sub>Ru<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 012411-1-4.
- 22. Ahuja B.L., Sharma B.K., Purvia V., Tiwari S., Koizumi A., Nagao T., Sakurai Y., Sakai N. Spin dependent Comp-

ton scattering study of magnetic transitions in Ir doped  $CeFe_2$  // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 043902-1-5.

- Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S., Inishev A.A. Magnetic properties of the off-stoichiometric GdNi<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub> alloys // J. Alloys Compd. 2013. V. 571. P. 132–137.
- Gschneidner A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Reports Prog. Phys. 2005. V. 68. № 6. P. 1479–1539.
- 25. Wang D.H., Tang S.L., Liu H.D., Gao W.L., Du Y.W. Large low-field magnetic entropy change in DyCo<sub>2</sub> // Intermetallics. 2002. V. 10. № 8. P. 819–821.
- 26. Haldar A., Suresh K.G., Nigam A.K. Magnetic and magnetocaloric properties of Ce<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> and Ce(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds // J. Phys. D. Appl. Phys. 2010. V. 43. № 28. P. 285004-1-6.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-196:539.25

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ РОТАЦИОННОЙ СВАРКИ ТРЕНИЕМ

© 2022 г. Е. Ю. Приймак<sup>а, b,</sup> \*, М. Л. Лобанов<sup>с, d</sup>, С. В. Беликов<sup>с, d</sup>, М. С. Карабаналов<sup>с</sup>, И. Л. Яковлева<sup>d</sup>

<sup>a</sup>AO "Завод бурового оборудования", просп. Победы, 118, Оренбург, 460026 Россия <sup>b</sup>Оренбургский государственный университет, просп. Победы, 13, Оренбург, 460048 Россия <sup>c</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия <sup>d</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия \*e-mail: e.prijmak@zbo.ru

Поступила в редакцию 31.10.2021 г. После доработки 26.01.2022 г. Принята к публикации 01.02.2022 г.

Методом ориентационной микроскопии (EBSD) исследованы структурно-текстурные состояния двух среднеуглеродистых легированных сталей в области шва, полученного ротационной сваркой трением. В зоне термодеформационного влияния в обеих сталях зафиксированы мартенситные структуры, характеризующиеся наличием выраженной кристаллографической текстуры близкой к (110)[001], ось которой является нормальной к поверхности шва. На основе предположения об образовании зародышей новой фазы на специальных границах  $\Sigma$ 3 объяснено возникновение практически однокомпонентной кристаллографической текстуры, образующейся в результате сдвигового превращения деформированного аустенита в соответствии с многовариантными ориентационными соотношениями типа Курдюмова–Закса.

*Ключевые слова:* ротационная сварка трением, сдвиговое фазовое превращение, мартенсит, ориентационная микроскопия, текстура, ориентационные соотношения, специальные разориентации, специальные границы

DOI: 10.31857/S0015323022060122

#### введение

Ротационная сварка трением (РСТ) – это одно из первых технологических решений создания неразъемных соединений посредством нагрева трением, которое на сегодняшний день является высокопроизводительной перспективной технологией, применяемой для создания конструкций в различных отраслях промышленности. РСТ представляет собой процесс соединения в твердом состоянии, который реализуется путем вращения одной детали относительно другой, находясь под действием осевой силы сжатия [1]. Трение между поверхностями разогревает их, и материал приконтактных зон подвергается пластической деформации. Сжимающее усилие вытесняет пластически деформированный материал с поверхности раздела, способствуя схватыванию контактных поверхностей с последующим образованием неразъемного соединения.

Приконтактные области свариваемых материалов испытывают деформационное и термическое воздействие, что может явиться причиной возникновения и развития текстуры в зоне термомеханического влияния сварных соединений [2, 3].

В предыдущих исследованиях [4, 5] установлено, что в процессе РСТ трубных заготовок из среднеуглеродистых легированных сталей происходит разогрев приконтактных областей до температур, превышающих критическую точку  $A_{c3}$ , и дальнейшее ускоренное охлаждение за счет реализации быстрого теплообмена между узкой, нагретой в процессе трения зоной и прилегающими областями металла. Вследствие этого, в зоне термомеханического влияния формируется мартенсито-бейнитная структура. Таким образом, ротационная сварка трением среднеуглеродистых сталей включает следующие механизмы развития текстуры: деформация аустенита, динамическая

Материал	С	Mn	Si	S	Р	Cr	Ni	Cu	Мо	V
30ХГСА	0.32	0.95	1.07	0.002	0.010	0.95	_	0.04	0.10	_
40ХМФА	0.38	0.45	0.23	0.009	0.010	0.90	0.008	0.15	0.25	0.11

Таблица 1. Химический состав сталей в мас. %, предназначенных для производства бурильных труб

рекристаллизация аустенита, сдвиговое превращение аустенита.

Анализ литературных источников, посвященных вопросам формирования текстуры в сварных соединениях, полученных способом РСТ, показал ограниченность информации в этой области. Имеется отдельная работа [6], в которой показано как исходная текстура  $\{hkl\}\langle110\rangle$  ( $\alpha$ -fibre) экструдированных стержней из порошковых молибдена и молибденового сплава в области сварного шва вблизи свободной поверхности преобразуется в одноосную текстуру  $\{111\}\langle uvw \rangle$  ( $\gamma$ -fibre). Это происходит за счет изменения вектора основного нормального напряжения, и соответствующей деформации материала, а также сопровождающего деформацию рекристаллизационного процесса.

Вместе с тем исследования текстуры подробно проведены для сварных соединений различных материалов, полученных сваркой трением с перемешиванием. Показано, что в сварных соединениях алюминия и алюминиевых сплавов происходит формирование преимущественной кристаллографической ориентировки  $\{112\}\langle100\rangle$  [7–10], в сварном соединении меди преобладают ориентировки  $\{001\}\langle110\rangle$  [11], в сталях аустенитного класса и латуни Cu–30Zn — ориентировки  $\{111\}\langle110\rangle$  [12–14]. Указанные компоненты отвечают компонентам текстуры простого сдвига для ГЦК-металлов.

Для сварных соединений среднеуглеродистых легированных сталей, широко применяемых в машиностроении, подобные исследования отсутствуют. Применение технологии РСТ для изготовления геологоразведочных и нефтяных бурильных труб из данного класса материалов [15], требует повышения эксплуатационных свойств материала в зоне сварного шва. Поэтому возникает потребность в более глубоком понимании процесса\_РСТ конструкционных сталей, в том числе образования текстуры, так как она способствует анизотропии прочностных и пластических свойств [16].

Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формирования структурнотекстурного состояния в зоне термомеханического влияния (3TMB) сварных соединений среднеуглеродистых легированных сталей, полученных ротационной сваркой трением.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованию подлежали сварные соединения из среднеутлеродистых легированных сталей (табл. 1), предназначенных для производства геологоразведочных бурильных труб с приварными замковыми деталями. Трубная заготовка из стали 30ХГСА используется в качестве тела бурильной трубы, в то время как замковое соединение выполнено из стали 40ХМФА. Трубные заготовки из указанных материалов предварительно были подвергнуты закалке и высокому отпуску.

Ротационную сварку трением осуществляли в производственных условиях на машине для сварки трением Thompson-60. Для сварки использовали трубные заготовки диаметром 70 мм и толщиной стенки 5 мм. Режимы сварки были следующими: сила разогрева 94 кН, сила проковки 212 кН, частота вращения при разогреве 900 об./мин, длина оплавления 9.5 мм.

Для измерения текстуры использовали метод определения отдельных ориентировок зерен с помощью электронной микроскопии и анализа EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction). Anaлиз проводился на растровом электронном микроскопе ThermoScience Scios 2 LoVac с приставкой Oxford Instrument Symmetry EBSD Detector c использованием программного комплекса AZtec. Параметры микроскопа в момент съемки были следующие, ускоряющее напряжение - 20 кВ, ток зонда – 410 нА. Шаг сканирования – 0.1 мкм. Погрешность определения ориентации кристаллической решетки — не более  $\pm 1^{\circ}$  (в среднем  $\pm 0.6^{\circ}$ ). Области ориентационных карт, включающие сварной шов, при этом относящиеся к различным сталям, анализировали по отдельности с использованием возможностей программного комплекса AZtec.

Межкристаллитные границы строились на ориентационных картах при разориентациях 8° (толщина – 1 пиксель). Анализ границ решетки совпадающих узлов (РСУ) между отдельными зернами осуществляли построением их на ориентационных картах с учетом заложенного в программное обеспечение стандартного критерия Брендона  $\pm \Delta \Theta$ . Для каждой границы он составляет конкретную величину:  $\Delta \Theta = 15^{\circ}/(\Sigma n)^{1/2}$ , где  $\Sigma n$  – количество совпадающих узлов в элементарной ячейке, образующейся при наложении трехмерных кристаллических решеток. С использованием про-



**Рис.** 1. Схема отбора образцов для структурных исследований с указанием используемой при анализе текстуры системой координат (стрелками обозначено направление движения заготовки при сварке); 1, 5 – исходный металл, 2, 4 – зоны термомеханического влияния, 3 – область сварного шва.

граммного комплекса AZtec для каждой анализируемой области были определены средние размеры кристаллитов как диаметры окружностей, ограничивающих участки площадью, эквивалентной средней площади\_микрокристаллитов.

При проведении текстурного анализа в качестве лабораторной принята система координат (Х. Ү. Z). Ось Х параллельна горизонтальной оси образца, совпадающей с направлением деформации при сварке (соответственно, оси симметрии трубных изделий), ось У параллельна вертикальной оси образца, ось Z направлена нормально плоскости рисунка, то есть плоскости, с которой производилась съемка (рис. 1). Относительно ланной системы координат определяли компоненты текстуры в индексах Миллера. На всех приведенных в работе рисунках: ось Унаправлена вертикально; ось Х – горизонтально; Z – перпендикулярно к плоскости рисунка. Исследование текстуры проводили с использованием построения прямых полюсных фигур (ППФ) и сечений функций распределения ориентировок (ФРО) в пространстве углов Эйлера.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микроструктуры исходного металла, области (1, 5), зоны термомеханического влияния, области (2, 4), и сварного шва, область (3), выявил наличие пакетов мартенсита, состоящих из вытянутых дисперсных кристаллитов (рис. 2). Наблюдали заметные различия в средних размерах кристаллитов, как в исходной микроструктуре сталей (1.7 ± 0.2 мкм для 40ХМФА и 1.4 ± 0.2 мкм для 30ХГСА), так и в области сварного шва (1.9 ± ± 0.2 мкм для 40ХМФА и 1.3 ± 0.2 мкм для 30ХГСА).

Спектры межзеренных (межкристаллитных) границ также соответствовали мартенситной струк-



**Рис. 2.** Микроструктура сварного изделия из сталей 40ХМФА и 30ХГСА в виде карт ориентационного контраста (EBSD) с нанесением межкристаллитных границ (а–д) и ориентационных карт с выделением ориентировки  $\{110\}\langle 001\rangle$  (е–к): а, е – 40ХМФА, область 1, исходное состояние; б, ж – 40ХМФА, область 2, 3ТМВ; в, з – область 3, сварной шов; г, и – 30ХГСА, область 4, 3ТМВ; д, к – 30ХГСА, область 5, исходное состояние; на (е–к) точная ориентировка  $\{110\}\langle 001\rangle$  выделена черным цветом, остальные ориентировки показаны в градациях серого цвета по степени отклонения от точной, максимальное отклонение (60°) соответствует белому цвету.





**Рис. 3.** Спектры межкристаллитных границ (а, в, д, ж) и специальных границ (б, г, е, з), полученные методом EBSD: а, 6 – 40ХМФА, область 2, 3ТМВ; в, г – 40ХМФА, область 3, сварной шов; д, е – 30ХГСА, область 3, сварной шов; ж, з – 30ХГСА, область 4, 3ТМВ.

туре (рис. 3) [17, 18]: все высокоугловые границы сосредоточены в углах разориентации от 49° до 60° (рис. 3а, 3в, 3д, 3ж); в спектрах специальных границ преимущественно фиксировали границы решетки совпадающих узлов –  $\Sigma$ 3,  $\Sigma$ 11,  $\Sigma$ 25b,  $\Sigma$ 33с и  $\Sigma$ 41c (рис. 3б, 3г, 3е, 3з). В работе [19] показано, что появление данного спектра является результатом сдвигового фазового превращения в соответствии с ориентационными соотношениями (ОС) промежуточными между ОС Курдюмова–Закса (K–3) и ОС Нишиямы–Вассермана (H–B), которые реализуются в сталях [20, 21].

Очевидно, что проведенные исследования микроструктуры подтверждают вывод, ранее сделанный в [4, 5], о реализации процесса фазовой перекристаллизации в области сварного шва. Заметно больший размер кристаллитов в области шва для стали 40ХМФА, по-видимому, связан с более продолжительным пребыванием материала в аустенитной области в процессе охлаждения. Это обусловлено как более низкой температурой  $A_{C3}$  у стали 40ХМФА по сравнению с 30ХГСА, так и дополнительным разогревом более высокоуглеродистого материала в момент прохождения в соседней с ним области процесса фазового превращения, идущего с выделением тепла.

Кристаллографические текстуры обеих сталей в исходном состоянии (рис. 4a, 4e) являются сложными, многокомпонентными, очень сильно рассеянными, очевидно, определенными технологической предысторией изготовления обоих свариваемых изделий. В области сварного шва (рис. 4в, 4г) в обеих сталях наблюдается рассеянная текстура с хорошо выраженной компонентой близкой к (110)[001] (ребровая текстура, текстура Госса). В 3TMB (рис. 4б, 4д) фиксируются состояния, являющиеся "усредненными" между исходными текстурами сталей и текстурой шва.

Таким образом, в области сварного шва в результате двух последовательно реализованных процессов — горячей деформации аустенита и сдвигового фазового превращения при охлаждении, происходит формирование однокомпонентной текстуры мартенсита. Этот факт является достаточно интересным и требует дополнительного анализа, поскольку кристаллография образования мартен-



**Рис. 4.** Текстура различных областей сварного изделия в виде ППФ {100}, {110}, {111} в сталях 40ХМФА (а, б, в) и 30ХГСА (г, д, е): а, е – области 1, 5 (исходное состояние); б, д – области 2, 4 (3ТМВ); в, г – область 3 (сварной шов).



**Рис. 5.** Исходная текстура свариваемых изделий (а,  $6 - 40 XM \Phi A$ , ж,  $3 - 30 X\Gamma CA$ ) и текстура областей возле сварного шва (в,  $r - 40 XM \Phi A$ ; д, е –  $30 X\Gamma CA$ ) виде сечений  $\Phi PO$ : а, в, д, ж,  $u - \phi 2 = 0^{\circ}$ ; 6, r, е, з,  $\kappa - \phi 2 = 45^{\circ}$ . На "и" и "к" приведены стандартные сетки для расшифровки  $\Phi PO$  с нанесением элементарных ячеек кристаллической решетки, вид в направлении Z.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

сита предполагает возникновение практически бестекстурного состояния. Это связано с тем, что в результате прохождения сдвигового  $\gamma \rightarrow \alpha M$ -превращения с выполнением определенных ОС промежуточных между ОС К-3 и ОС Н-В любая ориентировка аустенита превращается в 24 (K–3) или 12 (H–B) ориентировок мартенсита [22–24], оси которых равномерно распределены по пространственной сфере.

Детальный анализ текстуры сварного шва, проведенный с использованием построения ФРО (рис. 5), показал, что ориентировка, видимая на ППФ как единственная, в действительности является комбинацией двух симметричных ориентировок из совокупности близкой к  $\{210\}\langle012\rangle$ , отклоненных от идеальной ребровой на углы  $18^\circ - 26^\circ$ . "Носителями" данных ориентировок являются отдельные пластины в мартенситных пакетах (рис. 2в), общее количество которых даже с учетом рассеяния  $\pm 20^\circ$  составляет не более 30%. Большинство данных пластинок отделено от соседствующих с ними специальной границей  $\Sigma 3$  (двойниковой).

Большую часть "текстурного фона" на ФРО составляют сильно рассеянные ориентировки, повернутые относительно двух вышеобозначенных вокруг их осей (110) на угол близкий к 70°, т.е. находящиеся в специальной разориентации  $\Sigma$ 3.

Согласно результатам расчетов, подобных, проведенным в работах [25, 26], описанное выше текстурное состояние становится возможным, если зарождение кристаллитов новой фазы (в данном случае мартенсита) происходит на специальных границах матричной фазы (аустенита), в первую очередь  $\Sigma$ 3. Формирование кристаллитов новой фазы на кристаллографически упорядоченных межзеренных границах матричного материала достаточно однозначно определяет их ориентировки.

При сравнительно небольших степенях деформации любого металлического материала в нем формируется кристаллографическая текстура, состоящая из стабильных ориентировок, практически неизменяющихся при дальнейшем увеличении степени нагружения [27]. При деформации металла с гранецентрированной кристаллической решеткой в результате его одноосного нагружения формируется сложная аксиальная текстура с преимущественной осью (111) параллельной направлению максимальной деформации [28]. По-видимому, напряженно-деформационное состояние, реализующееся в месте контакта свариваемых сталей, в данном случае предполагает формирование текстуры аустенита преимущественно в виде двух ориентировок из совокупности {112}(111) (например, (1, 1, -2) [1, 1, 1] и (-1, -1, 2) [1, 1, 1]), являющихся стабильными компонентами сдвиговой текстуры [27]. Данные ориентировки находятся по отношению друг к другу в точной специальной разориентации  $\Sigma$ 3. Соответственно, границы между зернами с данными ориентировками, которые возникают с большой вероятностью, также оказываются специальными —  $\Sigma$ 3. Расчеты показывают, что при формировании кристаллитов мартенсита в соответствие с ОС К-З на данных границах возникают ориентировки из совокупности близкой к {22,11,1} $\langle$ 7,16,1 $\rangle$ , отклоненные от точной ориентировки (110)[001] по плоскости на ~19° и по направлению на 26°, т.е. хорошо описывающие экспериментально зафиксированное текстурное состояние в области сварного шва.

#### выводы

1. Установлено, что в зоне шва, полученного ротационной сваркой трением среднеуглеродистых легированных сталей, формируется мартенситная структура, характеризующаяся наличием выраженной кристаллографической текстуры близкой к (110)[001], ось которой является нормальной к поверхности шва.

2. На основе предположения о возникновении зародышей новой фазы на специальных границах  $\Sigma$ 3 при сдвиговом превращении деформированного аустенита, реализующегося в соответствие с многовариантными ориентационными соотношениями, показана возможность возникновения практически однокомпонентной текстуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Структура" Гр № АААА-А18-118020190116-6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Виль В.И. Сварка металлов трением. М.: Машиностроение, 1970. 176 с.
- 2. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч II. Деформация. М.: Издательство МИСИС, 1997. 527 с.
- 3. Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Чащухина Т.И., Воронова Л.М. Структура железа, деформированного кручением под давлением при 250°С // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1292–1298.
- Priymak E.Y., Yakovleva I.L., Atamashkin A.S., Stepanchukova A.V. Evolution of Microstructure in the Thermomechanically Affected Zone of Welded Joints of Medium-Carbon Steels in the Process of Rotary Friction Welding // Metal Sci. Heat Treatment. 2021. V. 62. P. 731–737.
- 5. *Priymak E.Yu., Stepanchukova A.V., Bashirova E.V., Fot A.P., Firsova N.V.* Special Features of Induction Annealing of Friction Stir Welded Joints of Medium-Alloy Steels // Metal Sci. Heat Treatment. 2018. V. 59. № 9–10. P. 624–629.
- Stütz M., Buzolin R., Pixner F., Poletti C., Enzinger N. Microstructure development of molybdenum during rotary friction welding // Mater. Characterization. 2019. V. 151 P. 506–518.

- Nagira T., Liu X., Ushioda K., Fujii H. Microstructural Evolutions of 2N grade Pure Al and 4N Grade High-Purity Al During Friction Stir Welding // Materials. 2021. V. 14. P. 3606. https://doi.org/10.3390/ma14133606
- Su J.Q., Nelson T.W., Mishra R., Mahoney M. Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminium // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 713– 729.

https://doi.org/10.1016/s1359-6454(02)00449-4

- Mironov S., Inagaki K., Sato Y.S., Kokawa H. Effect of Welding Temperature on Microstructure of Frictionstir Welded Aluminum Alloy 1050 // Metall. Mater. Trans. A. 2015. V. 46. P. 783–790.
- Suhuddin U.F.H.R., Mironov S., Sato Y.S., Kokawa H. Grain structure and texture evolution during friction stir welding of thin 6016 aluminum alloy sheets // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 1962–1969. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.029
- Liu X.C., Sun Y.F., Nagira T., Ushioda K., Fujii H. Strain rate dependent micro-texture evolution in friction stir welding of copper // Materialia. 2019. V. 6. P. 100302. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100302
- Jeon J., Mironov. S., Sato Y.S., Kokawa H., Park S.H.C., Hirano S. Grain structure development during friction stir welding of single-crystal austenitic stainless steel // Metall. Mat. Trans. A. 2013. V. 44. P. 3157–3166.
- Mironov S., Sato Y.S., Kokawa H. Structural response of superaustenitic stainless steel to friction stir welding // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 5472–5481.
- Xu N., Chen L., Feng R.N., Song Q.N., Bao Y.F. Recrystallization of Cu–30Zn brass during friction stir welding // J. Mater. Research Technology. 2020. V. 9. P. 3746– 3758.

https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.001

- 15. Priymak E.Yu., Atamashkin A.S., Kuzmina E.A., Tulibaev E.S. The use of rotational friction welding for manufacture of exploration drill pipes: Industrial experience and research // Chernye Metally. 2020. № 4. P. 37–42.
- Kichkina A.A., Matrosov M.Yu., Efron L.I., Klyukvin M.V., Golovanov AV. Effect of structural anisotropy of ferritebainite pipe steel of mechanical properties in tensile and impact bending tests // Metallurgist. 2011. V. 54. № 11–12. P. 808–816.
- 17. Lobanov M.L., Borodina M.D., Danilov S.V., Pyshmintsev I.Yu., Struin A.O. Texture inheritance on phase transition in low-carbon, low-alloy pipe steel after thermomechanical controlled processing // Steel Trans. 2017. V. 60. № 11. P. 710–716.

- Lobanov M.L., Pyshmintsev I.Y., Urtsev V.N., Danilov S.V., Urtsev N.V., Redikultsev A.A. Texture Inheritance in the Ferrito-Martensite Structure of Low-Alloy Steel after Thermomechanical Controlled Processing // Phys. Met. Metal. 2019. V. 120. № 12. P. 1180–1186.
- Lobanov M.L., Rusakov G.M., Redikul'tsev A.A., Belikov S.V., Karabanalov M.S., Struina E.R., Gervas'ev A.M. Investigation of Special Misorientations in Lath Martensite of Low Carbon Steel Using the Method of Orientation Microscopy // Phys. Met. Metal. 2016. V. 117. № 3. P. 254–259.
- 20. Gundyrev V.M., Zel'dovich V.I., Schastlivtsev V.M. Crystallographic analysis of the fcc → bcc martensitic transformation in high-carbon steel // Phys. Met. Metal. 2014. V. 115. № 10. P. 973–980.
- Gundyrev V.M., Zel'dovich V.I., Schastlivtsev V.M. Orientation relationship and the mechanism of martensite transformation in medium-carbon steel with batch martensite // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. V. 81. № 11. P. 1289–1294.
- 22. Gong W., Toyota Y., Paradowska A.M., Kelleher J.F., Zhang S.Y. Effects of ausforming temperature on bainite transformation, microstructure and variant selection in nanobainite steel // Acta Mater. 2013. № 61. P. 4142–4154.
- 23. *Kitahara H., Ueji R., Tsuji N., Minamino Y.* Crystallographic Features of Lath Martensite in Low-Carbon Steel // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 1279–1288.
- Pereloma E.V., Fayez Al-Harbi, Gazder A.A. The crystallography of carbide-free bainites in thermo-mechanically processed low Si transformation-induced plasticity steels // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 96–110.
- Lobanov M.L., Pastukhov V.I., Redikul'tsev A.A. Effect of Special Boundaries on γ→ α Transformation in Austenitic Stainless Steel // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. № 4. P. 396–402.
- Lobanov M.L., Zorina M.A., Reznik P.L., Pastukhov V.I., Redikultsev A.A., Danilov S.V. Specific features of crystallographic texture formation in BCC-FCC transformation in extruded brass // J. Alloys Compounds. 2021. V. 882. P. 160231.
- Hölscher M., Raabe D., Lücke K. Relationship Between Rolling Textures and Shear Textures in F.C.C. and B.C.C. Metals // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. № 3. P. 879–886.
- Hirsch J. Textures in industrial aluminum alloys / in: Advances in the Metallurgy of Aluminum Alloys. ASM-International Materials Park Ohio, 2001. P. 276– 281.

### СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911

# К ВОПРОСУ СТАБИЛИЗАЦИИ ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАЛЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В ХОДЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2022 г. Д. А. Рыжкова<sup>*a*</sup>, С. Л. Гафнер<sup>*a*</sup>, Ю. Я. Гафнер<sup>*a*</sup>, \*

<sup>а</sup>Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, просп. Ленина, 90, Абакан, 655017 Россия \*e-mail: vgafner@khsu.ru

> Поступила в редакцию 30.11.2021 г. После доработки 22.02.2022 г. Принята к публикации 02.03.2022 г.

Одним из возможных способов улучшения технических характеристик QLED и OLED светодиодов может стать использование явления поверхностного плазмонного резонанса, возникающее во внедренных в светодиоды наночастицах серебра. В ходе проведенных экспериментов стало понятно, что частота и интенсивность плазмонного резонанса сильно зависят от формы и размера используемых Ад-наночастиц. Следовательно, подгонкой данных параметров плазмонной наноструктуры и ее внутреннего строения можно добиться существенного прогресса в формировании технических решений по созданию новейших светодиодов. Для этого методом молекулярной динамики исследована термическая стабильность строения малых нанокластеров серебра с целью нахождения условий создания устойчивых икосаэдрических структур. Было найдено, что использование Ад-нанокластеров с разупорядоченным начальным строением в большинстве случаев приводило к образованию требуемой пятичастичной симметрии в области рабочих температур светодиода, что является недостижимым при имеющихся сейчас методах синтеза. Предложенные в статье идеи могут быть использованы для создания более стабильного эффекта поверхностного плазмонного резонанса в OLED- и QLED-светодиодах следующего поколения.

*Ключевые слова:* структурная стабильность, нанокластеры, серебро, компьютерное моделирование, структура, сильная связь

DOI: 10.31857/S0015323022060134

#### введение

Использование наночастиц серебра в высокотехнологичных областях современной промышленности происходит не только благодаря их физико-химическим свойствам [1, 2], а также из-за наличия большого разнообразия методов синтеза, которые позволяют получать частицы требуемых размеров, формы и химического состава. Использование наноматериалов уже сейчас привело к миниатюризации технических устройств и созданию ряда прорывных технологий в биомедицине, оптоэлектронике, фотокатализе и т.д. В качестве наиболее интересного для нас примера рассмотрим современные светодиоды (LED – light-emitting diode), которые фактически произвели революцию в области представления изображений. Обычно такие светодиоды состоят из неорганических полупроводниковых материалов, например, тонких пленок на основе Ga [3]. Для светодиодов с квантовыми точками (QLED – quantum dot light-emitting) diode) используются и другие активные материалы,

такие как семейства полупроводников ZnO, CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe [4–6].

При дальнейшем развитии данных технологий было предложено несколько методов улучшения свойств светодиодов, в основном с применением явления поверхностного плазмонного резонанса (SPR – surface plasmon resonance) металлических наночастиц Ag. Оказалось, что данный эффект не только существенно увеличивает время жизни светодиода, но и повышает его световую эффективность (фотолюминесценцию, проводимость, электролюминесценцию и т.д.) [7].

Однако поверхностный плазмонный резонанс очень чувствителен к форме наночастиц, что, в свою очередь, напрямую влияет на общие свойства светодиодов. В работе [8] было проведено исследование влияние Au-наностержней и Au-наносфер на SPR эффект и показано, что плазмонное излучение наностержней и наносферAu достаточно сильно различается, составляя 650 и 520 нм соответственно. Помимо формы плазмонных наночастиц, их размер также влияет на технические характеристики светодиода [9]. В экспериментальных работах [10, 11] сообщают об усилении зеленого излучения в OLED благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса Ад-наночастиц со средним размером 80 нм. Опыты показали увеличение на 30% интенсивности излучения на длине волны 535 нм по сравнению со случаем без включения наночастиц Ад в активный слой. Кроме того, в зависимости от степени покрытия поверхности плазмонными наночастицами Аu или Ад наблюдается увеличение плотности тока до двух раз по сравнению с устройством без таких добавок [12, 13].

В исследовании [14] было найдено, что светодиоды с 10%-ным внедрением нанокомпозитов из оксида графена — Ад показывали приблизительно 45% улучшение их максимальной яркости и эффективности по току. Таким образом, включение плазмонныхнаночастиц Ад в проводящий активный слой различной химической композиции продемонстрировало значительное улучшение большинства общих характеристик светодиодов [15–19].

На основе проведенного анализа основных экспериментальных данных по возможному улучшению технических характеристик различных светодиодов (LED, QLED, OLED – organic light-emitting diode) можно сделать вывод о том, что одним из таких путей будет включение в активный слой металлических плазмонных наночастиц для использования их в формировании поверхностного плазмонного резонанса. Следовательно, подгонкой размера, внешнего вида плазмонной наноструктуры и ее внутреннего строения, можно добиться существенного прогресса в формировании технических решений по созданию новейших светодиодов.

Другим важным моментом является выбор металла, который может поддерживать сильный плазмонный эффект с необходимой резонансной длиной волны, и здесь серебро является наиболее подходящим материалом для большинства современных плазмонных технологий. Помимо своих уникальных физико-химических свойств, серебро относительно дешево по сравнению с другими металлами, которые поддерживают плазмонный эффект, кроме этого, очень важным является легкость, с которой серебро может быть подготовлено в виде наноструктур с контролируемым размером и формой.

Таким образом, с точки зрения использования нанокластеров серебра в плазмонных приложениях представляется очень важным определение границ термической и размерной стабильности кристаллической структуры наночастиц. Для решения такой задачи в работе будут рассмотрены и проанализированы возможные конфигурационные изменения кластеров серебра различного начального строения (ГЦК, аморфное) с числом атомов, соответствующим ГПУ "магическим" числам, в процессе плавного нагрева до температуры плавления и предпринята попытка обозначить размерные границы наночастиц, в которых может происходить структурный переход.

#### КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В представленной работе были проанализированы процессы возможной перестройки конфигураций атомов в малых кластерах серебра различного начального строения при условии теплового воздействия. Исследования были проведены с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. В случае *ab-initio* вычислений расчет сил взаимодействия занимает очень много времени, из-за чего использование такой методики позволяет проводить физически обоснованные и точные вычисления только в пикосекундном диапазоне и для сравнительно небольших кластеров. Имеется еще один метод моделирования атомной структуры, метод вариационной квазистатики (или метод молекулярной статики), используемый в основном для определения конфигураций атомов в положении устойчивого или неустойчивого равновесия. Сущность метода состоит в минимизации потенциальной энергии системы взаимодействующих частиц как функции координат для нахождения наиболее стабильной конфигурации. При относительной простоте данного метода возможности его применения ограничены учетом только потенциальной энергии относительных смещений атомов в исследуемой системе. Это возможно при условии, что материал находится при температуре 0 К, когда кинетическая составляющая общей энергии равна нулю. В таком приближении не представляется возможным исследовать динамику структурно-энергетических превращений в материале в зависимости от температуры и времени.

В настоящее время большая часть исследований структурно-энергетических превращений в материалах на атомном уровне, выполняемых с помощью компьютерного моделирования, проводится с использованием метода молекулярной динамики (МД), который и был применен для решения поставленных задач. Метод молекулярной динамики, по сравнению с другими способами компьютерного моделирования, обладает важными преимуществами. Он позволяет решать задачи, касающиеся проблем структурно-энергетических трансформаций как в кристаллических, так и в некристаллических материалах, деформации и аморфизации атомных систем в условиях температурно-силовых воздействий. Метод молекулярной динамики хорошо зарекомендовал себя при проверке выводов различных теорий, в особенности теорий жидкостей и аморфных фаз, исследовании структурноэнергетических трансформаций дефектов и фазовых переходов. Данный подход позволяет рассчитывать широкий спектр свойств системы, как термодинамических, так и кинетических, причем в данном методе имеется возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем.

Процесс МД-моделирования наноструктур полностью опирается на достаточно подробное описание частиц, входящих в их состав. В молекулярной динамике чаще всего используется классическая точка зрения, согласно которой атомы или молекулы представляются как точечные массы, взаимодействующие посредством сил, зависящих от расстояния между этими объектами. Такие силы при компьютерном анализе рассчитывают при помощи различного рода потенциалов межатомного взаимодействия, и уровень достоверности полученных результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала. Поэтому после анализа различных видов представления потенциальной энергии, имитация нанокластеров Ад была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя потенциалов сильной связи (tight binding second moment approximation – TB-SMA) с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно.

Данные потенциалы, основанные на приближении вторых моментов гамильтониана сильной связи, были разработаны Клери (Cleri) и Розато (Rosato) [20]. Предложенный ими модифицированный метод сильной связи (tight-binding) был успешно использован в целом ряде кластерных исследований. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних *d*-электронов. Второй момент плотности состояния есть µ2, и экспериментально установлено, что энергия когезии металлов пропорциональна ширине плотности состояний, которая в приближении вторых моментов есть просто  $\sqrt{\mu_2}$ . Если принимаются во внимание только  $dd\sigma$ -,  $dd\pi$ - и  $dd\delta$ -орбитали, то, согласно данной модели, зонная энергия атома і может быть записана как

$$E_B^i = -\left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left(-2q_{\alpha\beta}\left(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1\right)\right)\right)^{1/2}, \quad (1)$$

которая зависит только от расстояния между атомами *i* и *j*, т.е. *r<sub>ij</sub>*. Кроме того, модель имеет слагаемое, отвечающее за отталкивающее взаимодействие, в виде суммы борн-майеровских парных ионных потенциалов:

$$E_{R}^{i} = \sum_{j} A_{\alpha\beta} \exp\left(-p_{\alpha\beta} \left(r_{ij} / r_{0}^{\alpha\beta} - 1\right)\right), \qquad (2)$$

где α и β – различные типы атомов. Таким образом, полная энергия системы имеет вид:

$$E_c = \sum_i \left( E_R^i + E_B^i \right). \tag{3}$$

Величины  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$  и  $r_0^{\alpha\beta}$ , а также радиус обрезания потенциала  $r_c$ , определяют параметры элементов системы. Величины  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}$  и  $q_{\alpha\beta}$  находятся подгонкой к экспериментальным значениям энергии когезии, параметру решетки, объемному модулю *B* и упругим постоянным  $C_{44}$  и *C*'. Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает упругие свойства, характеристики дефектов и плавление для широкого круга ГЦК- и ГПУ-металлов. На наш взгляд, она является одной из наиболее подходящих схем для компьютерного анализа малых металлических частиц, состоящих из нескольких сотен атомов.

Потенциалы, разработанные Клери и Розато, хорошо зарекомендовали себя при моделировании металлических систем и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. В частности, было произведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов и их малых комплексов), ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т.д.), а также фононных спектров. В целом на основе анализа данных различных авторов можно сделать вывод, что используемые нами потенциалы на качественном и количественном уровне удовлетворительно описывают поведение ряда термодинамических величин металлических кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования с использованием других коллективных потенциалов не превысили 3-5%.

Имитация Ад-кластеров проведена в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [21]. В этом случае число частиц N, объем V и температура T остаются постоянными (*NVT* ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю. Температуру в процессе моделирования определяли посредством средней кинетической энергии атомов, которую рассчитывали на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени h = 1 фс. Структурные переходы определяли при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальных структур были использованы сферические кластеры серебра. В случае первичной аморфной структуры нанокластеров частицы, вырезанные из идеальной ГЦК-решетки, претерпевали процедуру нагрева до полного разрушения дальнего порядка в них. Далее, с целью фиксации аморфного строения, кластеры подвергали "мгновенной" заморозке до температуры 20 К. Затем для оценки термической устойчивости малых Ад-кластеров моделируемые системы были плавно нагреты до 1000 К с помощью термостата Нозе. Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе подвода тепловой энергии температуру ступенчато изменяли с шагом в 20 К, а в области структурных переходов с шагом 5 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживали 1.0 нс. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. RalfMeyer, UniversityDuisburg, Germany.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении компьютерного анализа термической стабильности строения наночастиц серебра были выбраны нанокластеры диаметром до 2.0 нм. Основной причиной выбора стал тот факт, что наиболее интересные для нас плазмонные оптические свойства определяются наблюдающимися в нанокластерах Ад квантовыми эффектами, которые наиболее отчетливы при размерах до 2.0 нм [22]. В этом случае можно считать, что нанокластеры серебра обладают уже не объемными, а молекулярно-подобными свойствами, поскольку их размеры сопоставимы с длиной волны Ферми электронов (~0.5 нм для Ag). Поэтому малые кластеры Ад имеют дискретные энергетические электронные уровни, ведущие, например, к сильной флуоресценции [23]. По всей видимости, именно благодаря данному обстоятельству нанокластеры с диаметром 2.0 нм оказались более эффективными при улучшении технических характеристик QLED- и OLED-светодиодов по сравнению с наночастицами большего размера. Другим важным следствием квантовых эффектов является то, что в наночастицах малого размера существенную роль в стабильности строения могут играть так называемые "магические" числа различной природы. Остановимся на технологической стороне этого вопроса чуть более подробно.

Помимо рассмотренных в [8] наностержней и наносфер из серебра, экспериментально были проанализированы другие плазмонные Ag наноструктуры, такие как нанокубы и нанозвезды. Оказалось, что благодаря своим острым граням и краям именно эти структуры имеют тенденцию к максимальному улучшению основных свойства светодиодов [18, 24–26]. Включение Ад-наночастиц такой формы в активный слой светодиодов привело к увеличению выхода по току в 75 раз, а также к увеличению интенсивности электролюминесценции примерно вдвое [18]. В целом, структуры с острыми углами имеют пики интенсивности излучения, смещенные в красную область, по сравнению с округлыми структурами аналогичных размеров. Однако усечение углов влияет не только на частоту излучения, но и изменяет электрическое поле вблизи поверхности частицы, приводящее к концентрации света в наноразмерных объемах и резкому увеличению интенсивности свечения этих областях, что и требуется в QLED- и OLED-технологиях.

В наших ранних работах по данной тематике [27, 28] уже проводили анализ термической стабильности ряда размеров малых нанокластеров серебра при условии их начального ГЦК-строения. На основе проведенных компьютерных экспериментов можно однозначно определить невозможность сохранения кубической формы у таких Ад наночастиц в рабочей области температур светодиода. Причина состоит в огромном проценте поверхностных атомов, которые за счет уменьшения координационного числа являются термически подвижными. Поэтому уже при комнатной температуре происходит явно выраженная диффузионная перестройка наночастиц с целью уменьшения поверхностной энергии. Атомы верхнего слоя буквально скользят по поверхности, пытаясь занять энергетически более выгодные позиции. Результатом является формирование у нанокластера подобия сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением.

Данный результат мы считаем достаточно важным, т.к. симметрия частиц в явном виде влияет на величину рассеяния и поглощения световой волны. Без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет незначительным. Для высокосимметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры, сильный диполь может быть легко сформирован. Так, разделение заряда на углах куба создаст диполь, потому что **УГЛЫ НАХОДЯТСЯ НА ПРОТИВОПОЛОЖНЫХ СТОРОНАХ ЛИ**нии симметрии. По аналогии, для сфер разделение заряда происходит в полностью изотропной среде. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрии, например, треугольные пластины, не могут образовать сильный диполь, что приводит к слабой абсорбции света.

Формирование икосаэдрического строения наночастиц в этом контексте имеет принципиальное значение. Понятно, что наибольшая минимизация объема определяется формированием икосаэдра (Ih) Макея, поверхность которого состоит из 20 равносторонних треугольников. Икосаэдры Макея большего размера формируются добавлением дальнейших Ih оболочек, что и приводит к минимизации площади поверхности кластера и, соответственно, выигрышу в поверхностной энергии. Таким образом, образуя правильную икосаэдрическую (декаэдрическую) структуру в наночастицах серебра, мы решаем задачу формирования высокосимметричной фигуры, имеющей, помимо прочего, максимально возможное число острых углов для стока электронов, необходимых для увеличения светимости светодиода.

Данная статья посвящена рассмотрению вопросов получения термически устойчивого икосаэдрического (декаэдрического Dh) строения нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм, у которых в качестве исходной фазы были приняты ГЦК или аморфная конфигурации, что позволяет проследить влияние начальной морфологии Аднаночастиц на характер возможных структурных переходов.

В работе [29] средствами компьютерного моделирования нами исследована структурная стабильность малых нанокластеров серебра с размерами, соответствующими ряду "магических" чисел ГЦКстроения при условии исходной аморфной конфигурации (Ag<sub>79</sub>, Ag<sub>135</sub> и Ag<sub>201</sub>). Полученные закономерности сравнивали с данными [27, 28] для аналогичного набора частиц с начальной ГШК-морфологией. Было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов исследуемых нанокластеров резко отличается от ранее наблюдаемых: отсутствуют ГЦК- и ГПУ-конфигурации на фоне преобладания Ih модификаций. На основе полученных данных был сделан вывод, что использование разного начального строения малых нанокластеров серебра позволяет в ходе термической эволюции создать кластеры с требуемым внутренним строением, что может быть недостижимо при обычных химических или физических методах синтеза.

Результаты [29] по стабилизации икосаэдрического строения нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм показались нам очень многообещающими, поэтому в данной статье был проведен дальнейший анализ таких вопросов уже с учетом роли "магических" чисел ГПУ-структур для кластеров серебра (Аg<sub>89</sub>, Ag<sub>120</sub>, Ag<sub>153</sub> и Ag<sub>177</sub>) с начальной аморфной фазой.

Хорошо известно, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим "магическим" числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины. При этом степень дефектности поверхности кластеров с "магическими" числами атомов минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительной, что оказывает существенное влияние на явление поверхностного плазмонного резонанса. Т.е. в случае малых кластеров часто именно "магические" числа различной природы играют решающую роль в стабилизации того или иного внутреннего строения. Так как нас интересует формирование устойчивой икосаэдрической структуры в нанокластерах серебра, то естественно проверить предельные случаи такой устойчивости, то есть кластеры с "магическими" размерами ГЦК-[29] и ГПУ-фазы.

В объемном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решетку, но конкуренция между объемной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию сразу нескольких различных изомеров. Одна из причин появления различных структурных модификаций заключается в очень близких значениях энергий связи, рассчитанных у разных структур. Так. различие по этому параметру в случае наночастиц золота при N = 55 атомов составило 9.4 мэВ/атом между аморфной и Іh структурами, приN = 75 атомов декаэдрическая (Dh) модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5.7 мэВ/атом [30]. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие самого различного внутреннего строения.

В качестве характерного примера роли геометрических "магических" чисел в термической стабильности строения кластеров серебра рассмотрим конфигурационные изменения кластеров Ад размером 89 и 153 атомов, что соответствует ГПУструктурным "магическим" числам. Выбор именно этой политипной модификации обусловлен тем обстоятельством, что она очень схожа с ГЦКстроением, которое является стандартным для серебра. Так как энергии связи таких структур очень близки, то представляется очевидным, что в случае малых размеров металлические наночастицы под действием имеющейся тепловой энергии будут способны переходить из ГЦК в ГПУ-модификации или в обратном направлении. Поэтому представляет интерес выяснения вопроса, смогут ли геометрические ГПУ "магические" числа стабилизировать ГПУ/ГЦК-строение в ходе подвода тепловой энергии.

Сравнительный анализ начнем срезультатов для кластеров  $Ag_{89}$  и  $Ag_{153}$  начального ГЦК-строения [28]. Кратко опишем полученные особенности поведения данных наночастиц при условии плавного подвода термической энергии. Из данных моделирования видно, что в 80% случаев при нагреве кластера  $Ag_{89}$  (D = 1.48 нм) его потенциальная энергия резко понижается и уже при T = 73 К наночастица пытается осуществить переход из начальной ГЦК-фазы к икосаэдрической модификации. Падение потенциальной энергии составило здесь примерно 0.085 Рид. (13 мэВ/атом), что является очень существенной величиной. Однако термической энергии атомов нанокластера  $Ag_{89}$  все же оказывается недостаточно, чтобы осуще-

ствить диффузионный переход полностью, и атомы в частице образуют не совсем идеальное Ih строение. В остальных 20% проведенных опытов начальная ГЦК-структура кластеров трансформировалась в смесь ГЦК- и ГПУ-фаз. Такой переход также сопровождался понижением потенциальной энергии кластеров в интервале температур от 66 до 78 K, хотя и не таким существенным.

Следовательно, даже в случае достаточно малого кластера наличие геометрического "магического" числа ГПУ-структуры не может гарантировать ее появление в ходе нагрева кластера с ГЦК-строением или как-то стабилизировать исходную ГЦК-фазу. Сравнивая Аg<sub>89</sub> с кластером Ад<sub>79</sub> (ГЦК "магическое" число) [27], необходимо отметить, что, несмотря на одинаковое начальное строение и близкое число атомов, для Ag<sub>89</sub> только в 20% случаев фиксировалась ГЦК/ГПУ-структура, в то время как для кластеров Аg<sub>79</sub> ГЦК строение оказывалось термически стабильным в 100% модельных опытов. Таким образом, можно отметить, что "магическое" ГПУ-структурное число оказывает дестабилизирующее влияние на исходное ГЦК-строение кластера Ад<sub>89</sub>.

Данный вывод согласуется с результатами [22], где было показано, что даже при очень низких температурах ГЦК-кластер Ag<sub>89</sub> является энергетически намного менее стабильным по отношению к кластерам с икосаэдрическим или декаэдрическим строением. Т.е. переход к этим структурам в процессе подвода тепловой энергии может стать энергетически более выгодным, что и было продемонстрировано при нашем моделировании. Однако большой энергетический разрыв между структурами типа Ih, Dh и ГЦК, ГПУ в кластере Ag<sub>89</sub> в большинстве случаев не позволяет сформировать идеальную пятичастичную структуру во время такого конфигурационного перехода.

Ситуация с  $Ag_{153}$  [28] оказывается аналогичной рассмотренному выше случаю  $Ag_{89}$ . Так как кластер  $Ag_{153}$  обладает большим размером, то начальная ГЦК-конфигурация в ходе нагрева сохранялась намного дольше, примерно до 380—400 К. При таких температурах начинался процесс атомной перестройки в направлении ГПУ-строения, но одновременно с этим происходило и частичное формирование икосаэдрической фазы. В результате резкой конкуренции между ними кластеру  $Ag_{153}$  не удается сформировать ни одну четко определяемую структуру, из-за чего наблюдали его смешанное строение вплоть до температуры плавления.

Далее рассмотрим термическую эволюцию строения нанокластеров серебра Ag<sub>89</sub> и Ag<sub>153</sub>, но уже с исходным расположением атомов, соответствующим аморфному строению. Для частиц Ag<sub>89</sub> наблюдали поведение, аналогичное Ag<sub>79</sub> [29], только в данном случае имело место увеличение доли стабильной конечной аморфной структуры с 70 до 90%. Т.е. в подавляющем большинстве случаев эволюция происходила по следующему сценарию: при температуре примерно 300 К наблюдалась небольшая перестройка внутреннего строения, сопровождающаяся слабым уменьшением потенциальной энергии кластера. Точно такое же поведение наблюдали и у  $Ag_{79}$  [29] при температуре примерно T = 250 К. Далее подвод тепловой энергии приводил при T = 500-550 К к достаточно сильному падению потенциальной энергии кластера, примерно на 0.05 Рид., что дает увеличение энергии связи на 7.6 мэВ/атом. Однако какую-либо явно выраженную структуру в кластере  $Ag_{89}$  выделить все же не удалось.

В остальных 10% модельных опытов термическая эволюция происходила чуть по иному сценарию. Первичное, также небольшое падение потенциальной энергии наблюдали уже при температуре T = 150 K, а не 300 K, как в большинстве случаев. Однако его оказывалось достаточным для формирования не совсем четко выраженного пятичастичного строения.

Таким образом, если для кластера Ag<sub>79</sub> (ГЦК-"магическое" число) смена исходного строения с ГЦК на аморфное в ходе нагрева привела к значительному росту вероятности формирования икосаэдрической (декаэдрической) структуры [29], то для кластера Ад<sub>89</sub> (ГПУ-"магическое" число) этого не произошло. В процессе подвода тепловой энергии у кластеров серебра такого размера образования четко выраженных структур не наблюдали. Полученный результат можно объяснить тем обстоятельством, что аморфное строение характеризуется пониженным координационным числом, из-за чего атомы обладают большей свободой для перемещения. В случае кластеров такого малого размера это может привести к достаточно низкому значению поверхностной энергии. ГЦК-кластер же из-за наличия плоских граней таким малым значением поверхностной энергии не обладает. Поэтому может сложиться ситуация, когда разупорядоченное строение может стать энергетически даже более выгодным, чем ГЦК или ГПУ.

Последним рассматриваемым кластером с ГПУ-"магическим" числом был Ag<sub>153</sub> с начальным аморфным строением. В отличие от случая кластера Ag<sub>153</sub> с исходной ГЦК-фазой [28], можно сделать вывод о том, что наличие начального аморфного строения явно облегчает формирование пятичастичного строения, которое в той или иной форме фиксировали во всех модельных экспериментах (рис. 1). Причем в 40% опытов после завершения первого этапа структурной перестройки кластер имел декаэдрическое строение, которое затем переходило вІһ модификацию при температурах, близких к точке плавления.



**Рис. 1.** Зависимость потенциальной энергии кластера Ag(N = 153 атома) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

Следовательно, по результатам проведенных компьютерных экспериментов можно сделать вывод, что даже при учете "магических" геометрических чисел ГЦК- и ГПУ-строения наличие в малых кластерах серебра начальной аморфной фазы приводит к росту вероятности получения в ходе нагрева Аg наночастиц икосаэдрической или декаэдрической структуры.

Для изучения полученных выше закономерностей далее исследовали строение наночастиц серебра с размерами, отличными от структурных "магических" чисел, для чего был взят ансамбль кластеров  $Ag_{120}$  (D = 1.53 нм) и  $Ag_{177}$  (D = 1.8 нм). Размеры кластеров были выбраны таким образом, чтобы по возможности уменьшить влияние различного рода "магических" чисел, что позволяет нам определить "свободную" эволюцию кластеров серебра при условии термического воздействия.

Для сравнительного анализа данных моделирования в случаях различного начального строения в качестве первого примера приведем результаты для ансамбля кластеров Ag<sub>120</sub> с начальной ГЦК-фазой [28]. Данные Ад кластеры демонстрировали так называемое "классическое" поведение, которое заключалось в том, что начальное кристаллическое строение (ГЦК) оказывалось очень неустойчивым и в ходе подвода тепловой энергии достаточно быстро преобразовывалось в структуру, обладающую более низким значением поверхностной энергии (Ih, Dh). Так, при температурах примерно до 200 К кластер Аg<sub>120</sub>имел исходное ГЦК-строение. Далее происходит диффузионная перестройка атомов с формированием практически правильной икосаэдрической структуры, стабильно существующей вплоть до перехода в расплавленное состояние.

Для кластеров Ag, состоящих из 177 атомов [27], полученные в ходе компьютерного моделирования результаты доказали, что для кластера серебра данного размера и начального ГЦК-строения структурный переход не характерен. С ростом температуры от 20 до 400 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК-фазу, а при дальнейшем нагревании кластера происходила слабая деформация его кристаллической решетки.

Данное поведение нанокластеров Ag<sub>177</sub> прослеживали в 60% опытов, в остальных 40% экспериментов наблюдали колебания потенциальной энергии вблизи точки плавления, что все же приводило к некоторой перестройке кластерной структуры. Анализируя изменения внутренней структуры нанокластеров Ag<sub>177</sub> этой группы, был установлен слабый структурный переход от ГЦКфазы к декаэдрической модификации в области фазового перехода твердое тело-жидкость.

Отметим, что размер N = 177 атомов достаточно далек как от различных структурных, так и электронных "магических" чисел. На наш взгляд, именно это обстоятельство определяет вид термической эволюции кластера Ag<sub>177</sub>. В подавляющем большинстве случаев его исходное ГЦКстроение сохранялось практически до температуры плавления, аналогично кластерам Ag<sub>79</sub> или Аg<sub>201</sub> [29]. Но у кластеров данных размеров ГЦКструктура была стабильной вплоть до ее разрушения в результате плавления, и основную роль в этом сыграла стабилизация строения благодаря ГЦК-структурному "магическому" числу. Если же размер кластера такому числу не соответствует (N = 177 атомов), то стабилизация структуры будет неполной. Ослабление связей между атомами, наблюдаемое вблизи температуры плавления, позволяет проявиться и другому типу атомного строения с наличием пятичастичной симметрией, что для этого размера наночастиц серебра подтверждается экспериментально [31]. Также можно сделать вывод, что, по всей видимости, размер ГЦК-кластера Ад<sub>177</sub> является именно той границей, выше которой структурам с пятичастичной симметрией становится очень сложно проявить себя из-за значительного роста в кластере энергии упругих напряжений, нивелирующих возможный выигрыш в поверхностной энергии.

Рассмотрим теперь, как изменение начального внутреннего строения данных кластеров не "магических" размеров повлияло на характер и особенности возможных структурных переходов. В качестве первого примера рассмотрим аморфный кластер Ag<sub>120</sub>. При начальных температурах кла-



**Рис. 2.** Зависимость потенциальной энергии кластера Ag (N = 120 атомов) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

стер с ГЦК строением ожидаемо является более устойчивым, обладая энергий  $E_{\rm p} = -23.21$  Рид, в то время как тот же кластер, но с аморфным начальным строением имел  $E_{\rm p} = -23.12$  Рид ( $\Delta E_{\rm p} \approx 0.09$  Рид, или  $\approx 0.01$  эВ/атом). Подобная ситуация сохранялась до начала структурной перестройки в ГЦК-кластере.

Так, при T = 200 К кластер с начальным ГЦКстроением резко изменяет свою структуру на икосаэдрическую, получая при этом дополнительный выигрыш в энергии примерно в 0.15 Рид, а аморфный кластер  $Ag_{120}$  по-прежнему сохраняет свое состояние до температур T = 350 К и только потом переходит к икосаэдрическому строению (рис. 2). При температуре T = 450 К оба кластера  $Ag_{120}$  (ГЦК и аморфный) имели примерно одинаковое значение потенциальной энергии, говорящее о примерно одинаковом качестве полученного в ходе перестройки икосаэдра. В пользу этого говорят и равные температуры плавления обеих наночастиц.

Таким образом, кластеры  $Ag_{120}$  с разным начальным строением в ходе термического воздействия образовали икосаэдрические структуры примерно одинакового качества, но в кластере с начальным ГЦК-строением это произошло на 150 К раньше. Причина этого, на наш взгляд, очевидна: при температуре T = 100 К ГЦК строение давало лишь небольшой выигрыш в энергии  $\Delta E_p \approx 0.01$  эВ/атом по отношению к кластеру с начальным аморфным строением, и при сохранении ГЦК структуры уже при T = 300 К такой кластер обладал бы уже большим значением энергии  $\Delta E_p \approx 0.006$  эВ/атом. В кластере же с начальной аморфной структурой изменения строения происходили плавно, и как



**Рис. 3.** Зависимость потенциальной энергии кластера Ag (N = 177 атомов) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

только значения тепловой энергии kT становится достаточным, начинается оптимизация расположения атомов для того, чтобы перевести кластер  $Ag_{120}$  в энергетически более выгодное состояние также с формированием икосаэдра.

Последним рассмотренным случаем будет кластер Ag<sub>177</sub> с начальным аморфным строением. Результаты проведенного нами моделирования показывают, что в случае начального ГЦК-строения в кластерах серебра с размером более 170–180 атомов даже в ходе теплового воздействия невозможно добиться формирования икосаэдрической (декаэдрической) структуры. Характер же поведения нанокластеров Ад<sub>177</sub> с начальным разупорядоченным расположением атомов претерпевал по отношению к этому случаю значительные изменения. Здесь предпочтительным стал структурный переход к икосаэдру (≈80% опытов), произошедший при температурах порядка 350-400 К (рис. 3). Энергетический выигрыш такого перехода Аморфное  $\rightarrow$  Ih составил примерно 0.15 Рид (0.0115 эВ/атом), что делает икасаэдрическое строение нанокластеров Ag<sub>177</sub> достаточно устойчивым. В нашем случае оно сохранялось вплоть до температуры плавления. В других 20% проведенных нами компьютерных экспериментов был отмечен иной вариант термической эволюции кластеров Ag<sub>177</sub>с начальной аморфной структурой. При температурах 200-250 К процесс подвода тепловой энергии приводил к падению потенциальной энергии на  $\Delta E_{\rm p} = 0.23$  Рид (0.0177 эВ/атом) с формированием деказдра. Далее до температур плавления значительных изменений ни по энергии, ни по строению практически не фиксировали.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из возможных способов улучшения характеристик OLED- и QLED-светодиодов является использование эффекта поверхностного плазмонного резонанса, возникающего в наночастицах серебра [32]. На основе проведенных исследований был сделан вывод о том, что наиболее эффективными с точки зрения SPR-эффекта должны стать малые высокосимметричныенаночастины. что сразу ставит вопрос о формировании в плазмонныхнаночастицахикосаэдрического строения. Поэтому в данной работе методом молекулярной динамики исследована термическая стабильность внутреннего строения малых нанокластеров серебра (диаметром до 2.0 нм) с целью нахождения технологических условий создания устойчивых икосаэдрических структур. Было найдено, что применение на начальном этапе термического воздействия Ад нанокластеров с разупорядоченным (аморфным) строением в большинстве исследуемых случаев приводило к образованию в области рабочих температур светодиода требуемой пятичастичной симметрии Ад наночастиц, что является недостижимым использованием имеющихся сейчас методах синтеза, при которых обычно происходит образование ГЦК-строения. Предложенные в статье идеи могут быть использованы для создания более стабильного SPR-эффекта в OLED- и OLED-светодиодах следующего поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-48-190002). Ю.Я. Гафнер также благодарит НОЦ "Енисейская Сибирь" за помощь в проведении исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kiss F. D., Miotto R., Ferraz A. Size effects on silver nanoparticles' properties // Nanotechnology. 2011. V. 22. Art. № 275708.
- Luo W., Hu W., Xiao S.Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 2359–2369.
- Nagpal K., Rauwel E., Ducroquet F., Rauwel P.Assessment of the optical and electrical properties of lightemitting diodes containing carbon-based nanostructures and plasmonic nanoparticles: a review // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 1078–1092.
- Lin Q., Song B., Wang H., Zhang F., Chen F., Wang L., Li L.S., Guo F., Shen H.High-Efficiency Deep-Red Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Type-II CdSe/CdTe Core/Shell Quantum Dots as Emissive Layers // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 7223–7229.
- Jang E.-P., Han C.-Y., Lim S.-W., Jo J.-H., Jo D.-Y., Lee S.-H., Yoon S.-Y., Yang H. Synthesis of Alloyed ZnSeTe Quantum Dots as Bright, Color-Pure Blue Emitters // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 46062–46069.

- Neves M.C., Martins M.A., Soares-Santos P.C.R., Rauwel P, Ferreira R.A.S., Monteiro T., Carlos L.D., Trindade T.Photoluminescent, transparent and flexible diureasil hybrids containing CdSe/ZnS quantum dots // Nanotechnology. 2008. V. 19. Art. № 155601.
- HoonSeo T., Kyoung Kim B., Shin G., Lee C., Jong Kim M., Kim H., Suh E.-K. Graphene-silver nanowire hybrid structure as a transparent and current spreading electrode in ultraviolet light emitting diodes // Appl. Phys. Letters. 2013. V. 103. Art. № 051105.
- Tanaka T., Totoki Y., Fujiki A., Zettsu N., Miyake Y., Akai-Kasaya M., Saito A., Ogawa T., Kuwahara Y. Enhanced Red-Light Emission by Local Plasmon Coupling of Au Nanorods in an Organic Light-Emitting Diode // Appl. Phys. Express. 2011. V. 4. Art. № 032105.
- Jin Y., Li Q., Li G., Chen M., Liu J., Zou Y., Jiang K., Fan S.Enhanced optical output power of blue light-emitting diodes with quasi-aligned gold nanoparticles // Nanoscale Res. Letters. 2014. V. 9. Art. № 7.
- Shin J.B., Baek S.-W., Lee S.M., Kim M., Lee J.-Y., Choi K.C.Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes by Plasmonic Silver Nanoparticles // IEEE Photonics Technol. Letters. 2016. V. 28. P. 371–374.
- Choi J., Kim S., Park C.H., Kwack J.H., Park C.H., Hwang H., Im H.-S., Park Y.W., Ju B.-K. Light extraction enhancement in flexible organic light-emitting diodes by a light-scattering layer of dewetted Ag nanoparticles at low temperatures // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 32373–32379.
- Jesuraj P.J., Jeganathan K., Navaneethan M., Hayakawa Y. Far-field and hole injection enhancement by noble metal nanoparticles in organic light emitting devices // Synth. Met. 2016. V. 211. P. 155–160.
- 13. Feng J., Sun D., Mei S., Shi W., Mei F., Zhou Y., Xu J., Jiang Y., Wu L.Plasmonic-enhanced organic lightemitting diodes based on a graphene oxide/Au nanoparticles composite hole injection layer // Front. Mater. 2018. V. 5. Art. № 75.
- Jung M., Mo Yoon D., Kim M., Kim C., Lee T., Hun Kim J., Lee S., Lim S.-H., Woo D.Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered Ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. № 013306.
- Jayabharathi J., Prabhakaran A., Thanikachalam V., Sundharesan M.J. Hybrid organic-inorganic light emitting diodes: effect of Ag-doped ZnO // Photochem. Photobiol. A. 2016. V. 325. P. 88–96.
- Okamoto K., Niki I., Shvartser A., Narukawa Y., Mukai T., Scherer A.Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells // Nat. Mater. 2004. V. 3. P. 601–605.
- Kwon M.-K., Kim J.-Y., Kim B.-H., Park I.-K., Cho C.-Y., Byeon C.C., Park S.-J. Surface-plasmon-enhanced light-emitting diodes / Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 1253–1257.
- Chen S.-H., Huang C.-L., Yu C.-F., Wu G.-F., Kuan Y.-C., Cheng B.-H., Li Y.-R. Efficacy improvement in polymer LEDs via silver-nanoparticle doping in the emissive layer // Opt. Letters. 2017. V. 42. P. 3411–3414.
- You J.B., Zhang X.W., Dong J.J., Song X.M., Yin Z.G., Chen N.F., Yan H. Localized-surface-plasmon enhanced the 357 nm forward emission from ZnMgO films capped by Pt nanoparticles // Nanoscale Res. Letters. 2009. V. 4. P. 1121–1125.
- 20. *Cleri F., Rosato V.* Tight binding potentials for transition metal alloys // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 22–33.
- 21. *Pang T.* An introduction to computational physics (University Press, Cambridge, 2006).
- Akbarzadeh H., Yaghoubi H. Molecular dynamics simulations of silver nanocluster supported on carbon nanotube // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 418. P. 178–184.
- 23. Hua D., Hongtao Y. A Mini Review on Controlling the Size of Ag Nanoclusters by Changing the Stabilizer to Ag Ratio and by Changing DNA Sequence // Adv. in Natural Sci.2015. V. 8. P. 1–8.
- Deng L., Yang J., Zhan N., Yu T., Yu H., Chen S. Highperformance solution-processed white organic light-emitting diodes based on silica-coated silver nanocubes // Opt. Letters. 2019. V. 44. P. 983–986.
- Munkhbat B., Pöhl H., Denk P., Klar T.A., Scharber M.C., Hrelescu C. Performance boost of organic light-emitting diodes with plasmonicnanostars // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. P. 772–781.
- 26. Yu T., Deng L., Xia P., Lu Y., Zhan N., Chen S. Ultrahigh-performance blue organic light-emitting diodes

based on SiO<sub>2</sub> coated Ag nanocubes and its working mechanism // Org. Electron. 2019. V. 75. Art.  $N_{\rm P}$  105388.

- Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л. Роль "магических" чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра // ФТТ. 2015. V. 57. Р. 2061–2070.
- 28. *Gafner Y., Gafner S., Bashkova D.* On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics // J. Nanoparticle Research. 2019. V. 21. Art. № 243.
- 29. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Влияние "магических" ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра // Письма в ЖЭТФ. 2021. V. 113. Р. 669–677.
- Garzon I.L., Michaelian K., Beltran M.R., Posada-Amarillas A., Ordejon P., Artacho E., Sánchez-Portal D., SolerJ.M. Lowest energy structures of gold nanoclusters // Phys. Rev. Letters. 1998. V. 81. P. 1600–1603.
- Baletto F., Ferrando R.Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 371–423.
- 32. Yang K.Y., Choi K.C., Ahn C.W. Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic lightemitting device structure: Cathode structure for plasmonic application // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. Art. № 173301.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:620.186.8

# АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ НАКЛОНА В α-Ті: СТРУКТУРА, ЭНЕРГИЯ, ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ САМОДИФФУЗИЯ

© 2022 г. М. Г. Уразалиев<sup>а</sup>, М. Е. Ступак<sup>а</sup>, В. В. Попов<sup>а, \*</sup>

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

\**e-mail: vpopov@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 28.12.2021 г. После доработки 01.03.2022 г. Принята к публикации 05.03.2022 г.

Методами компьютерного моделирования с использованием межатомного потенциала погруженного атома исследованы симметричные границы наклона [2  $\overline{110}$ ](01  $\overline{13}$ ) и [2  $\overline{110}$ ](02 $\overline{21}$ ) в ГПУ титане. Методом молекулярно-статического моделирования рассчитаны структура и энергии рассматриваемых границ, энергии образования вакансий в них. Методом молекулярной динамики исследована устойчивость границ при повышенных температурах и рассчитаны коэффициенты зернограничной самодиффузии. Установлено, что граница [2  $\overline{110}$ ](01  $\overline{13}$ ) стабильна до температуры фазового превращения ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК (1155 K), а граница [2  $\overline{110}$ ](02 $\overline{21}$ ) – до 900 К. Показано, что рассчитанные значения коэффициента зернограничной диффузии близки к экспериментальным.

*Ключевые слова:* границы зерен, молекулярная статика, молекулярная динамика, вакансии, диффузия **DOI:** 10.31857/S0015323022060146

### введение

Титан является важнейшим металлом в аэрокосмической технике, находит широкое медицинское применение. Свойства поликристаллического титана напрямую зависят от структуры и свойств границ зерен (ГЗ). Самодиффузия по высокоугловым ГЗ составляет основу механизмов миграции ГЗ, роста зерен, ползучести Кобла и других диффузионно-контролируемых процессов в поликристаллах.

Экспериментальные исследования зернограничной диффузии не могут дать информацию о диффузии в конкретной зернограничной области, поэтому данные исследования дополняются исследованием структуры ГЗ и атомистическим моделированием диффузионных процессов.

Компьютерное моделирование ГЗ преимущественно использует модель бикристалла с разориентировкой, соответствующей теории решеток совпадающих узлов [1–4], которая не всегда подходит для определения и классификации ГЗ в гексагональных решетках [5]. Поэтому в настоящей работе не приводится значение обратной плотности совпадающих узлов в обозначениях границы.

Данная работа посвящена исследованию структуры большеугловых специальных границ зерен наклона в α-титане, имеющем гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую решетку.

Согласно [6] атомистическое компьютерное моделирование специальных ГЗ в ГПУ-металлах возможно, если углы разориентировки соответствуют кристаллографическим плоскостям, которые совпадают с плоскостями границ зерен.

В литературе мало сведений о границах в ГПУ титане с осью наклона [2110]. Существует ограниченное число границ зерен с осью наклона [2110], имеющих кристаллографические плоскости ГЗ [7]. Из данного набора ГЗ для исследования выбраны две ГЗ с наименьшей энергией образования: двойниковая граница [2110](0113) с углом наклона 64.3° и симметричная граница наклона [2110](0221) с углом наклона 150.3°. При предварительном исследовании выяснено, что данные ГЗ наиболее стабильны, что делает возможным выполнить расчеты коэффициентов зернограничной диффузии вдоль этих границ.

В работе поставлены задачи рассчитать структуру и энергию рассматриваемых ГЗ, их термическую стабильность, оценить энергии образования вакансий в ГЗ, а также рассчитать коэффициенты зернограничной самодиффузии.



**Рис. 1.** Схема построения трехмерной периодической бикристаллической расчетной ячейки. Черным цветом обозначены границы зерен (ГЗ 1 и ГЗ2). Зерно 1 и зерно 2 развернуты относительно друг друга на угол θ вокруг оси *z*.

### МЕТОДИКА АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для расчета структуры и энергии ГЗ был использован метод молекулярной статики (МС). В данном методе по умолчанию отсутствует движение, поэтому считается, что отсутствие температуры соответствует условному 0 К. С использованием программы LAMMPS [8] были выполнены расчеты для двух большеугловых симметричных границ наклона:  $[2\overline{1}10](01\overline{1}3)$  и  $[2\overline{1}10](02\overline{2}1)$ .

Исходный кристаллит моделирования был ориентирован по следующим кристаллографическим направлениям:  $x_0 \parallel [0\bar{1}10], y_0 \parallel [0001], z_0 \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ . Затем блок был разделен на две части. "Зерно 1" и "Зерно 2", как показано на рис. 1. Расчетная ячейка, вмещающая в себя 2 блока, имела периодические граничные условия Борна–Кармана в трех ортогональных направлениях. Процедура построения симметричных ГЗ была подобна использованной в работах [9, 10].

Для создания специальной границы зерен каждый блок моделирования разворачивали один относительно другого вокруг оси наклона z на угол, соответствующий специальному углу  $\theta$  (рис. 1). Для формирования геометрии моделируемого блока использована программа ATOMSK [11]. В качества визуализатора для анализа структур использована программа OVITO [12].

Ячейка моделирования имеет две идентичных ГЗ: ГЗ 2<sub>,</sub> повторяющаяся на границах ячейки вследствие периодических граничных условий, и ГЗ 1 между двумя блоками (зернами) (рис. 1).

Расчетная ячейка содержала ~18 500 атомов. Размеры блока моделирования связаны с геометрией конкретной границы. Размеры ячейки для границы [2110](0221) составляют приблизительно 16 × 8.9 × 2.9 нм. Размеры блока для ГЗ [2110](0113) равны 7.2 × 9.6 × 4.8 нм. Для выбора потенциала для α-титана, наилучшим образом описывающего межатомное взаимодействие, было проведено сравнение ряда экспериментальных параметров с параметрами, рассчитанными с использованием различных потенциалов. Наиболее перспективными являются потенциалы, удовлетворительно описывающие фазовые превращения. Такими потенциалами являются потенциалы модифицированного погруженного атома [13–15] и потенциалы типа Финисса–Синклера [16].

Все эти потенциалы для титана показали хорошее согласие с экспериментальными данными (табл. 1). Наилучшее согласие с экспериментом по совокупности расчетных характеристик обеспечивает потенциал ТіЗ [16], который и использовали в расчетах.

Энергию ГЗ,  $E_{GB}$ , рассчитывали с помощью выражения:

$$E_{\rm GB} = \frac{E_{\rm p} - NE_{\rm coh}}{2S},\tag{1}$$

где  $E_{\rm p}$  — полная потенциальная энергия релаксированного бикристалла, N — число атомов в системе,  $E_{\rm coh}$  — энергия когезии (энергия связи, приходящаяся на один атом решетки идеального кристалла), S — площадь ГЗ. Наличие двух границ учитывает удвоенная площадь S в знаменателе.

Структуру и энергию ГЗ для каждой разориентировки получали для различных начальных конфигураций в результате поиска локального минимума энергии, методом сопряженных градиентов. В дальнейшем анализировали структуру, соответствующую глобальному минимуму энергии.

Проведены расчеты энергии образования вакансий в позициях, расположенных на разном

Свойства	Расчет с использованием различных потенциалов межатомного взаимодействия							Экспе-	
	Ti1 [16]	Ti2 [16]	Ti3 [16]	AlTi [17]	CoTi [15]	NiTi [13]	VNiTi [14]	римент	
а, нм	0.2947	0.2949	0.2951	0.2951	0.292	0.291	0.291	0.295 [18]	
c/a	1.588	1.597	1.593	1.585	1.633	1.62	1.633	1.587 [19]	
С11, ГПа	161	160	165	178	174	158	170	176.1 [19]	
С12, ГПа	80	70	88	74	82	109	96	86.9 [19]	
С44, ГПа	53	54	58	51	41	34	40	50.8 [19]	
С13, ГПа	86	70	83	77	73	67	72	68.3 [19]	
С33, ГПа	169	165	166	191	185	200	190	190.5 [19]	
С66, ГПа	40	45	39	52	46	25	37	44.6 [19]	
Энергия когезии, эВ/атом	5.346	5.247	5.402	4.85	4.87	4.832	4.87	4.85 [19]	
Объемный модуль упруго- сти, ГПа	115.3	106.61	111.13	107.58	109.75	111.34	112.34	105.1 [18]	
Поверхностная энергия, (0001), Дж/м <sup>2</sup>	1.346	1.882	2.212	1.725	2.094	2.023	2.023	1.92 [21]	
Энергия образования вакансии, эВ	2.67	1.7	1.62	1.83	1.78	1.83	1.46	1.27 [20]	

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных характеристик α-титана со свойствами, рассчитанными на основе потенциалов межатомного взаимодействия

расстоянии от плоскости границы. Энергию образования вакансий рассчитывали по формуле:

 $E_{\rm V} = E_{\rm f} - (N_0 - 1) \frac{E_{\rm i}}{N_0}, \qquad (2)$ 

где  $E_i$  — начальная энергия системы, до удаления атома,  $N_0$  — общее число атомов,  $E_f$  — энергия системы после удаления атома, это энергия системы  $N_0$  — 1 частиц. Член  $E_i/N_0$  — учитывает энергию, приходящуюся на один атом. Чтобы проверить устойчивость структуры ГЗ, построенных методом молекулярной статики для 0 К, при конечных температурах отжиг проводили методом молекулярно-динамического моделирования (NPT ан-



**Рис. 2.** Схема расчетной ячейки молекулярно-динамического моделирования, где *z* является осью наклона. Серым цветом указана зона с фиксированными атомами.

самбль). Стабильная структура определяется как структура, в которой конфигурация ГЗ не меняется после отжига, т.е. длительной выдержки при заданной температуре. Отжиг проводили следующим образом. Исходным состоянием была структура, полученная методом молекулярной статики. Далее выполняли нагрев от 0 К до заданной температуры в течение 2 нс. Затем следовала выдержка при постоянной температуре (достигнутой на предыдущем этапе нагрева), в течение 40 нс, после чего запускали процедуру минимизации энергии ГЗ, методом сопряженных градиентов, встроенным в LAMMPS. Значения температуры задавали в интервале 400-1200 К с шагом 50 К. Расчет коэффициента диффузии произведен для границ зерен, сохранивших свою структуру при отжиге, при разных температурах.

При проведении МД-моделирования атомы на краях блока моделирования зафиксированы. Это необходимо в силу того, что при повышенных температурах граница может мигрировать. Чтобы предотвратить миграцию, для всех температур были использованы области с фиксированными атомами, т.е. области, в которых не работал термостат (T = 0 K). Размеры данных областей составляли 0.5 нм по краям блока по оси у (рис. 2). Аналогичный подход использован в работах [22–24].

В работе выполнены расчеты зернограничной диффузии для температур, при которых граница стабильна. При этом предполагали, что зернограничная диффузия протекает по вакансионному механизму. Это предположение основывали на проведенных ранее мёссбауэровских исследованиях, которые показали, что в случае, если диффундирующий атом близок по размеру к атому матрицы, реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии [25]. Следовательно, можно достаточно уверенно утверждать, что зернограничная самодиффузия должна протекать по вакансионному механизму.

Расчет самодиффузии по ГЗ осуществляли следующим образом. Перед проведением расчета в границе зерна в позиции, соответствующей минимальной энергии образования вакансии, создавали одну вакансию. После того, как вакансия создана в нужной позиции, проводили нагрев до заданной температуры в течение 2 нс, потом отжиг в течение 40 нс, а затем моделирование диффузии в течение 20 нс.

Время шага выбирали порядка 1 фс. Время моделирования составляло 20 нс. При этом рассчитывали коллективное среднее квадратичное смещение атомов в границе зерна, ширину которой принимали ~1 нм. Коэффициент зернограничной диффузии D рассчитывали на основании среднего квадратичного смещения по формуле:

$$D = \frac{\sum \left[ \left( x_i - x_{i0} \right)^2 + \left( y_i - y_{i0} \right)^2 + \left( z_i - z_{i0} \right)^2 \right]}{6nt} \frac{n}{N}, \quad (3)$$

где  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  — координаты атомов в момент времени t;  $x_{i0}$ ,  $y_{i0}$ ,  $z_{i0}$  — исходные координаты атомов, n — количество атомов в ГЗ в блоке моделирования, N — число атомов на 1 вакансию, t — общее время молекулярно-динамического моделирования. Множитель n/N добавлен, чтобы учесть, что количество атомов в ГЗ в блоке моделирования отличается от количества атомов, приходящихся на 1 вакансию.

Количество атомов, приходящихся на 1 вакансию, рассчитывали как величину, обратную равновесной концентрации вакансий *C<sub>v</sub>*:

$$N = 1/C_{\rm y} \,. \tag{4}$$

Равновесную концентрацию вакансий рассчитывали по формуле:

$$C_{\rm v} = \exp\left(-\frac{E_{\rm v\,min}}{kT}\right),\tag{5}$$

где  $E_{\rm v\,min}$  — минимальная энергия образования вакансии в границе зерна, T — абсолютная температура.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показаны структуры релаксированных ГЗ, исследованных в настоящей работе (плоскость рисунка перпендикулярна оси наклона). Черные и светлые кружки обозначают позиции атомов в чередующихся плоскостях, перпендикулярных оси наклона, т.е. соответствуют раз-



**Puc. 3.** Рассчитанная релаксированная структура границ зерен  $[2\overline{1}\overline{1}0](01\overline{1}3) \theta = 64.3^{\circ} (a) \mu [2\overline{1}\overline{1}0](02\overline{2}1) \theta =$ = 150.3° (6).

ным атомным плоскостям. Пунктирные линии охватывают структурные элементы.

Каждая из границ образована одним типом структурных элементов (показаны пунктиром), хотя и различных. Следовательно, они относятся к типу так называемых "предпочтительных" границ. Энергия границы  $[2\overline{1}\overline{1}0](01\overline{1}3)$  составляет 0.196 Дж/м<sup>2</sup>, границы  $[2\overline{1}\overline{1}0](02\overline{2}1) - 0.286$  Дж/м<sup>2</sup>. Близкие значения энергии ГЗ наблюдали в работе [6] для границ, соответствующих минимальной энергии: двойниковой ГЗ  $[\overline{1}2\overline{1}0](\overline{1}011)$  и симметричной ГЗ  $[\overline{1}2\overline{1}0](\overline{2}021)$ , которые имеют структуру, похожую на структуру ГЗ, исследуемых в данной работе.

В работе проведены расчеты энергии образования вакансий в зависимости от расстояния от плоскости границы зерна. Зависимость энергии образования вакансии от расстояния от плоскости границы для рассматриваемых границ показана на рис. 4.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022



**Рис. 4.** Зависимость энергии образования вакансии от расстояния от плоскости границы.  $a - граница [2\bar{1}\bar{1}0](01\bar{1}3); 6 - граница [2\bar{1}\bar{1}0](02\bar{2}1).$ 

Ширина приграничной области, для которой энергия образования вакансий существенно меньше, чем энергия образования вакансий в объеме, составляет приблизительно 1 нм. Почти такое же значение приводится в работах [9, 10, 26]. Это приблизительно в два раза больше, чем структурная и диффузионная ширина ГЗ [27, 28]. Минимальная энергия образования вакансии для границы  $[2\overline{1}\overline{1}0](01\overline{1}3)$  составляет 1.405 эВ, для границы  $[2\overline{1}\overline{1}0](02\overline{2}1) - 1.447$  эВ. Следует отметить, что позиции вакансий в области ГЗ могут иметь энергию выше, чем в объеме. Подобную ситуацию наблюдали в работе [29].

Методом молекулярно-динамического моделирования проверена устойчивость структуры границ зерен при отжиге. Установлено, что струк-



**Рис. 5.** Структура границы [2110](0221) после отжига при 1000 К.

тура ГЗ  $[2\overline{1}\overline{10}](01\overline{13})$  стабильна практически до температуры фазового превращения ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК (1155 К [16]). Граница  $[2\overline{1}\overline{10}](02\overline{2}1)$  стабильна до 900 К. При более высоких температурах структура разрушается, что иллюстрирует рис.5, на котором показана структура этой границы после отжига при 1000 К. Видно, что после отжига при 1000 К наряду с участками, в которых сохраняются структурные элементы, характерные для структуры этой границы при более низких температурах отжига, появляются разупорядоченные области.

В интервалах температур, в которых структуры границ [2110](0113) и [2110](0221) стабильны, проведены расчеты коэффициентов зернограничной самодиффузии в этих границах и сравнение с результатами экспериментального измерения коэффициента зернограничной самодиффузии в титане [30].

В работе [30] получено следующее выражение для двойного произведения  $P = \delta D_{gb}$ :

$$P = 4.5^{+8.1}_{-2.9} \times 10^{-12} \times \exp\left(\frac{-186 \pm 8.3 \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^3 \text{ c}^{-1}.$$
 (6)

Полагая, что диффузионная ширина ГЗ  $\delta = 0.5$  нм, из этого выражения можно получить следующую формулу для коэффициента зернограничной самодиффузии  $D_{\rm gb}$  в ГПУ Ті:

$$D_{\rm gb} = 9.0^{+16.2}_{-5.8} \times 10^{-3} \times \\ \times \exp\left(\frac{-186.8 \pm 8.3 \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^2 \text{ c}^{-1}.$$
(7)

На рис. 6 показано сравнение рассчитанных значений коэффициента зернограничной самодиффузии в ГПУ-Ті для границ [2110](0113) и [2110](0221) с экспериментальной температур-



**Рис. 6.** Сравнение рассчитанных значений коэффициента зернограничной самодиффузии в ГПУ Ті для границ [2110](0113) и [2110](0221) с экспериментальной температурной зависимостью этого параметра [30].

ной зависимостью этого параметра, описываемой выражением (7). Видно, что во всем температурном интервале, для которого были выполнены расчеты, имеется удовлетворительное согласие расчетов и эксперимента. В большинстве случаев различие расчетных и экспериментальных значений коэффициента зернограничной самодиффузии не превышает ошибки эксперимента.

Расчет коллективного среднего квадратичного смещения в отсутствии вакансии показал, что его изменение близко к нулю, что также является подтверждением вакансионного механизма диффузии.

Имеющееся различие расчетных и экспериментальных значений коэффициента самодиффузии обусловлено тем, что расчет проводили для конкретных специальных ГЗ, а в случае эксперимента имеется ансамбль различных специальных границ и границ общего типа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-статического моделирования рассчитаны структура и энергия симметричных границ наклона [2110](0113) и [2110](0221) в ГПУ-титане и энергии образования вакансий в них.

Проанализирована зависимость энергии образования вакансий от расстояния от плоскости границы. Показано, что ширина приграничной области, для которой энергия образования вакансий существенно меньше, чем энергия образования вакансий в объеме, составляет приблизительно 1 нм. Методом молекулярно-динамического отжига проверена термическая стабильность структуры границ зерен при повышенных температурах и показано, что структура границы  $[2\overline{1}\overline{1}0](01\overline{1}3)$  в основном сохраняется до температуры фазового превращения ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК (1155 K), а границы  $[2\overline{1}\overline{1}0](02\overline{2}1) - до 900$  K.

Рассчитаны значения коэффициента зернограничной самодиффузии в ГПУ-Ті для границ [2110](0113) и [2110](0221) для нескольких температур и проведено сравнение полученных результатов с имеющимися литературными экспериментальными данными. Показано, что между ними имеется удовлетворительное согласие.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00063, https:// rscf.ru/project/21-13-00063.

При проведении работ был использован суперкомпьютер "Уран" ИММ УрО РАН.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Suzuki A., Mishin Y. Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries // Interface Sci. 2003. V. 11. P. 131–148.
- Tschopp M.A, McDowell D.L. Structures and energies of Σ3 asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium // Philosoph. Mag. 2007. V. 87. № 22. P. 3147–3173.
- 3. Векман А.В. Энергия границ зерен наклона в металлах и сплавах с гцк решеткой // Изв. Томского политехнического ун-та. 2008. Т. 313. № 3. С. 96–100.
- 4. *Hickman J., Mishin Y.* Extra variable in grain boundary description // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1. P. 010601.
- Farkas D. Grain-boundary structures in hexagonal materials: Coincident and near coincident grain boundaries // Metall. Mater. Trans. A. 1994. V. 25. P. 1337– 1346.
- Wang J., Beyerlein I.J. Atomic structures of symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 20. P. 024002.
- Xu Ch., Yuana L., Shivpuric R., Shana D., Guo B. Role of misorientation angle in twinning and dislocation slip for nano Mg bicrystals with [2110] symmetric tilt grain boundaries under uniaxial compression and tension // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 27. № 3. P. 1–35.
- Plimton S. Fast parallel algorithms for short rangemolecular dynamics. // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19.
- 9. Ступак М.Е., Уразалиев М.Г., Попов В.В. Структура и энергия симметричных границ наклона (110) в поликристаллическом W // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 877-883.
- Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. Структура и энергия симметричных границ наклона с осью (110) в Ni и энергии образования вакансий в границах зерен // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 713–720.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

- 11. *Hirel P.* "Atomsk": A tool for manipulating and converting atomic data files // Comput. Phys. Comm. 2015. V. 197. P. 212–219.
- Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012.
- 13. Kavousi S., Novak B.R., Baskes M.I., Zaeem M.A., Moldovan D. Modified embedded-atom method potential for high-temperature crystal-melt properties of Ti–Ni alloys and its application to phase field simulation of solidification // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 28. № 1. P. 015006.
- Maisel S.B., Ko W.-S., Zhang J.-L., Grabowski B., Neugebauer J. Thermomechanical response of NiTi shapememory nanoprecipitates in TiV alloys // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1(3). P. 033610.
- Oh S.-H., Seol D., Lee B.-J. Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the Co–M (M = Ti, V) binary systems // Calphad. 2020. V. 70. P. 101791.
- Mendelev M.I., Underwood T.L., Ackland G.J. Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium // J. Chem. Phys. 2016. V. 145(15). P. 154102.
- 17. Zope R.R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 024102.
- Kittel C., McEuen P., McEuen P. Introduction to Solid State Physics. Wiley, N.Y., 1996. V. 8.
- Fisher E.S., Renken C.J. Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp → bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. A482.
- Hashimoto E., Smirnov E.A., Kino T. Temperature dependence of the Doppler-broadened lineshape of positron annihilation in α-Ti // J. Phys. F Met. Phys.1984. V. 14. P. L215.

- Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals. Estimation from liquid surface tension measurements // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267–276.
- Novoselov I.I., Kuksin A.Y., Yanilkin A.V. Energies of formation and structures of point defects at tilt grain boundaries in molybdenum // Phys. Solid State. 2014. V. 56. P. 1401–1407.
- Wang J., Beyerlein I.J. Atomic Structures of [0–110] Symmetric Tilt Grain Boundaries in Hexagonal Close-Packed (hcp) CrystalsModel// Simul. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 20. P. 3557–3568.
- Cahl J.W., Mishin Y., Suzuki A. Coupling grain boundary motion to shear deformation// Acta Mater. 2006. V. 54. P. 4953–4975.
- 25. *Popov V.V.* Mossbauer spectroscopy of interfaces in metals // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
- Hallil A., Metsu A., Bouhattate J., Feaugas X. Correlation between vacancy formation and Σ3 grain boundary structures in nickel from atomistic simulations // Phil. Mag. 2016. V. 96. № 20. P. 2088–2114.
- Surholt T., Mishin Yu., Herzig Chr. Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: Investigation in type-B and type-C kinetic regimes // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 6. P. 3577–3587.
- Fultz B., Kuwano H., Ouyang H. Average widths of grain boundaries in nanophase alloys synthesized by mechanical attrition // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 3458–3466.
- Bhatia M.A., Solanki K.N. Energetics of vacancy segregation to symmetric tilt grain boundaries in hexagonal closed pack materials. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114, 244309.
- 30. Herzig C., Wilger T., Przeorski T., Hisker F., Divinski S. Titanium tracer diffusion in grain boundaries of  $\alpha$ -Ti,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, and  $\gamma$ -TiAl and in  $\alpha 2/\gamma$  interphase boundaries // Intermetallics. 2001. V. 9. P. 431–442.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.26

# ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА ДО ТЕМПЕРАТУРЫ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И УПРОЧНЕНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti—10V—2Fe—3AI С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА

© 2022 г. М. С. Калиенко<sup>а, b,</sup> \*\*, А. В. Желнина<sup>а</sup>, А. Г. Илларионов<sup>b, c,</sup> \*

<sup>а</sup>ПАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА", ул. Парковая, 1, Верхняя Салда, 624760 Россия <sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

\*e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru \*\*e-mail: kamak@yandex.ru Поступила в редакцию 20.02.2022 г. После доработки 15.03.2022 г. Принята к публикации 21.03.2022 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа и дюрометрии изучено влияние скорости нагрева до температуры старения  $500^{\circ}$ C на протекание фазовых превращений, формирование структурно-фазового состояния и изменение твердости в закаленном титановом сплаве Ti-10V-2Fe-3Al с различным содержанием углерода. Показано, что изменение скорости нагрева и содержания углерода в сплаве влияет на температуры экзотермических пиков фазовых превращений, связанных с распадом в процессе нагрева метастабильного  $\beta$ -твердого раствора, полученного закалкой. Установлено, что уменьшение скорости нагрева до температуры старения с 40 до  $10^{\circ}$ C/мин и повышение содержания углерода с 0.008 до 0.034 мас. % в закаленном сплаве Ti-10V-2Fe-3Al увеличивают дисперсность образующихся при старении вторичных фаз, способствуя повышению твердости сплава. Рассмотрено влияние скорости нагрева и содержания углерода на изменение параметров фиксируемых после обработки фаз, рассчитанных с использованием метода полнопрофильного анализа линий на дифрактограммах.

*Ключевые слова:* титановый сплав Ti–10V–2Fe–3Al, углерод, скорость нагрева, старение, структура, фазовый состав, параметры фаз, твердость, рентгеновская дифракция **DOI:** 10.31857/S0015323022060080

## введение

 $(\alpha + \beta)$ -Сплавы титана переходного класса, в частности Ti–10V–2Fe–3Al, благодаря высокому уровню механических свойств в термоупрочненном состоянии (удельной прочности, вязкости разрушения, характеристик усталости) широко используются в авиастроении при изготовлении высокопрочных конструкционных элементов, например, узлов шасси самолетов [1–3].

Сплав Ti–10V–2Fe–3Al преимущественно применяют после упрочняющей термической обработки, включающей закалку и старение. Диффузионно-контролируемое превращение закаленной  $\beta$ матрицы с образованием пластин вторых фаз и последующий их рост — это процессы, которые определяют упрочнение сплава при старении [4, 5]. Хорошо известно, что кинетика выделения и размеры вторичной  $\alpha_{\rm B}$ -фазы в термически упрочняемых сплавах титана сильно зависят от параметров термической обработки. А именно, температура старения и скорость нагрева существенно влияют на морфологию α<sub>в</sub>-фазы и, как следствие, на комплекс механических свойств сплавов [6-8]. В одной из первых опубликованных работ по сплаву Ti-10V-2Fe-3Al [4], раскрывающей взаимосвязи между структурой и механическими свойствами, было отмечено существенное влияние скорости нагрева на прочность сплава после старения. Показано, что предел прочности сплава после медленного нагрева выше на 200 МПа в сравнении с этой характеристикой после быстрого нагрева при аналогичной длительности старения (500°С, 1-8 ч), но значения скорости нагрева в работе не приведены. В других работах также не удалось найти данных о влиянии определенной скорости нагрева до температуры старения на структуру и свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al. В работе [9], используя синхротронное излучение in-situ, было

показано, что при увеличении скорости нагрева с 20 до 50°С/мин до температуры старения β-закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al пики экзотермических и эндотермических превращений на кривых ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) смещаются в область больших температур, также наблюдается изменение последовательности фазовых превращений. Однако в работе не рассмотрено влияние наблюдаемых явлений на механические свойства сплава. Ранее показано [10], что образование метастабильных фаз при нагреве до температуры старения оказывает существенное влияние на последующее выделение а<sub>в</sub>-фазы и упрочение сплава. Помимо скорости нагрева на дисперсность  $\alpha_{\rm B}$ -фазы, образующейся при старении, оказывает влияние содержание в сплаве углерода [11–13], но природа этого влияния остается дискуссионной. В частности, в работах [11, 14, 15] указывается, что повышение содержания углерода способствует образованию более дисперсной вторичной  $\alpha_{\rm B}$ -фазы, подавлению образования зернограничной α-фазы в сплавах титана на основе β-фазы при старении. Причины этого указываются разные, включая как образование С-кластеров [14] или комплексов "углерод-кислород-вакансия" [11], выступающих местами зарождения для  $\alpha_{\rm B}$ -фазы, так и рассмотрение карбида титана в сплавах с повышенным содержанием углерода как геттера, который снижает уровень кислорода в матрице, что подавляет образование зернограничной α-фазы [15]. В связи с этим, цель настоящей работы состоит в установлении влияния скорости нагрева и содержания углерода на дисперсность вторичных фаз, образующихся в ходе нагрева, и дюрометрические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом для исследования служили горячедеформированные в ( $\alpha + \beta$ )-области прутки диаметром 22 мм из сплава Ti-10V-2Fe-3Al (мас. %) производства ПАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА". В работе исследовали сплавы двух плавок с различным содержанием углерода 0.008 и 0.034 мас. %, которое было определено атомно-эмиссионным методом. Образцы, отобранные от прутков, были термообработаны путем закалки в воду с температуры на 45°С ниже температуры полиморфного ( $\alpha + \beta$ )  $\rightarrow \beta$ -превращения ( $T_{nn}$ ). Состояние после закалки в воду соответствовало начальному для дальнейших исследований.

Изучение процессов распада при непрерывном нагреве метастабильного β-твердого раствора, полученного при закалке сплавов, проводили методом ДСК на приборе Netzsch STA449F3 с использованием цилиндрических образцов диаметром 5 мм и высотой 1.5 мм. В качестве образца эталона для калибровки прибора использовали сапфир. Образцы помещали в платиновые тигли, их нагрев и охлаждение осуществляли в проточной атмосфере аргона. Кривые ДСК строились с учетом базовой линии, полученной при нагреве пустых тиглей. Нагрев образцов до температуры 500°С осуществляли со скоростями 10, 20, 40°С/мин, по достижении 500°С следовало охлаждение со скоростью 40°С/мин.

Изучение структуры и измерение твердости проводили на шлифованных и полированных образцах в продольном сечении прутка. Микроструктуру исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 3D FEG с использованием детектора обратно-отраженных электронов (BSED). Твердость по Виккерсу определяли на микрошлифах после исследования методом РЭМ. Измерения проводили на твердомере DuraScan50 при нагрузке 9.8 Н (10 отпечатков на образец).

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) образцов осуществляли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye (Cu $K_{\alpha}$ -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА). Дифрактограммы были записаны в диапазоне углов  $2\theta = 34^{\circ} - 120^{\circ}$ , шаг  $0.01^{\circ}$ , экспозиция 1 секунда в точке. Полнопрофильный анализ полученных дифрактограмм проводили в программе TOPAS 3. Для подгонки профильной функции уточняли параметры модели, состоящей из следующих фаз (в скобках указана их пространственная группа симметрии): первичной и вторичной  $\alpha$ -фазы (*P*6<sub>3</sub>/*mmc*),  $\alpha$ " (*Cmcm*) и β-фазы (*Im-3m*). Качество подгонки профиля дифрактограммы оценивали по весовому фактору недостоверности  $R_{wp}$ , а также визуально по разностной кривой. Юстировку дифрактометра проводили, используя эталон корунда (NIST SRM 1976b).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура сплава после закалки с  $(T_{nn} - 45)^{\circ}$ С характеризуется наличием в β-матрице частиц первичной  $\alpha$ -фазы ( $\alpha_{\Pi}$ ) глобулярной морфологии размером 2–3 мкм (рис. 1а,  $\alpha_{\Pi}$ -фаза имеет наиболее темный контраст на снимках), объемная доля которой составляет 13–15%, что согласуется с результатами работы [4].

Согласно данным РСФА после закалки сплавы имеют фазы со следующими параметрами кристаллических решеток: – в сплаве с 0.008 мас. % С  $a_{\beta} = 0.3240$  нм,  $a_{\alpha} = 0.2932$  нм,  $c_{\alpha} = 0.4676$  нм, c/a = 1.595; в сплаве с 0.034 мас. % С  $a_{\beta} = 0.3239$  нм,  $a_{\alpha} = 0.2932$  нм,  $c_{\alpha} = 0.4683$  нм, c/a = 1.597. Сравнительный анализ этих параметров показывает, что увеличение содержания углерода в сплаве с 0.008 до 0.034 мас. % с пособствует преимущественно росту периодов решетки и параметра c/a первич-



**Рис. 1.** Микроструктура сплава Ti–10V–2Fe–3Al с разным содержанием углерода после закалки (а) и нагрева с различной скоростью до 500°С (б–д). а–в – сплав с 0.008 мас. % С, г, д – сплав с 0.034 мас. % С; скорость нагрева: б, г – 20°С/мин, в, д – 40°С/мин.

ной α-фазы. Это подтверждают данные предыдущих исследований [16] о влиянии углерода на параметры ГПУ-решетки α-фазы.

Микроструктура предварительно закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al после непрерывного нагрева до 500°С и последующего охлаждения представлена на рис. 1.

Сравнительный анализ структуры до и после непрерывного нагрева показал, что в процессе нагрева образцов до температуры старения со всеми исследуемыми скоростями происходит распад закаленной β-матрицы (светлый контраст на снимках) с образованием однородно распределенных мелкодисперсных вторичных частиц пластинчатой морфологии (рис. 16–1д). При скорости нагрева 20°С/мин вторичные частицы намного дисперснее, чем после нагрева со скоростью 40°С/мин. Повышение содержания углерода в сплаве так же приводит к увеличению дисперсности вторичных частиц (рис. 1). Эти результаты, полученные в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al, согласуются с данными предыдущих исследований титановых сплавов на основе  $\beta$ -фазы [4, 11, 12], в соответствии с которыми размер вторичных пластин, образующихся при одинаковой температуре старения, уменьшается при снижении скорости нагрева и повышении содержания углерода в сплаве титана.



**Рис. 2.** ДСК кривые нагрева до температуры 500°С со скоростями 10, 20, 40°С/мин закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al с разным содержанием углерода.



**Рис. 3.** Дифрактограммы сплава Ti-10V-2Fe-3Al c разным содержанием углерода после старения при 320°C в течение 98 ч. а -0.008 мас. % C, б -0.034 мас. % C.

На рис. 2 представлены ДСК кривые, полученные при нагреве с разной скоростью до 500°С образцов сплава с различным содержанием углерода. Анализ профиля ДСК кривых показал, что все шесть кривых имеют по два характерных ярко выраженных экзотермических эффекта, очевидно, связанных с разными стадиями распада метастабильного  $\beta$ -твердого раствора. Экзоэффекты смещаются в область больших температур с увеличением скорости нагрева.

Первый экзотермический эффект, имеющий пики в области температур 290–360°С, характеризует  $\beta \rightarrow \omega$ -превращение. Это следует из данных работы [9] и подтверждено нами рентгенографически (рис. 3) при съемке образцов, подвергнутых длительному старению в течение 98 ч при температуре 320°С, сопоставимой с темпера-

турой экстремума низкотемпературного экзоэффекта (табл. 1).

На полученных дифрактограммах с образцов, состаренных при 320°С, кроме дифракционных линий матричного  $\beta$ -твердого раствора и первичной  $\alpha_{\Pi}$ -фазы обнаружены линии  $\omega$ -фазы, которая имеет следующие параметры — в сплаве с 0.008 мас. % С  $a_{\omega} = 0.4583$  нм,  $c_{\omega} = 0.2833$  нм, c/a = 0.618; в сплаве с 0.034 мас. % С  $a_{\omega} = 0.4585$  нм,  $c_{\omega} = 0.2838$  нм, c/a = 0.619.

Сравнительный анализ фиксируемых параметров кристаллической решетки  $\omega$ -фазы в сплавах с разным содержанием углерода показал, что с повышением содержания углерода в сплаве наблюдается рост периодов решетки *а* и *с*  $\omega$ -фазы, а вместе с ними и параметра *с/а*. Как отмечено вы-

**Таблица 1.** Температуры пиков экзотермических эффектов на ДСК кривых, связанных с образованием  $\omega$ - и  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")- $\phi$ аз в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al с содержанием 0.008 и 0.034 мас. % углерода при нагреве до температуры старения 500°С

	Температура, °С					
Скорость нагрева, °С/мин	0.008 м	ac. % C	0.034 мас. % С			
	ω-фаза	α <sub>в</sub> (α")-фазы	ω-фаза	α <sub>в</sub> (α")-фазы		
10	300	449	291	442		
20	320	471	323	462		
40	352	выше 500	361	490		

ше, аналогичным образом углерод влияет на параметры решетки первичной  $\alpha_{\Pi}$ -фазы, которые после старения при 320°С сохраняются на уровне, характерном для закаленного состояния.

Второй экзотермический эффект с пиками в области температур 440–500°С, согласно данным РСФА (рис. 4), связан с протеканием при распаде  $\beta \rightarrow \alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ") превращения, где  $\alpha_{\rm B}$  – вторичная  $\alpha$ -фаза с ГПУ-решеткой, а  $\alpha$ " – промежуточная фаза с ромбической решеткой.

В табл. 1 представлены данные ДСК по температуре экстремумов экзоэффектов, вызванных выделением  $\omega$ - и  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")-фаз в исследованных сплавах при разных скоростях нагрева. Сравнительный анализ полученных температур показал, что увеличение скорости нагрева сплавов с 10 до 40°С/мин приводит к повышению температур пиков экзоэффектов выделения  $\omega$ - и  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")-фаз на 70 и 50 град, соответственно (табл. 1). При содержании в сплаве меньшего количества углерода (0,008 мас. %) соответствующие пики выделения  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")-фаз выше на 7–10°С, чем при 0.034 мас. % С (табл. 1).

Качественная оценка размера вторичных частиц  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha''$ )-фаз, образующихся при непрерывном нагреве, может быть получена методом полнопрофильного анализа дифрактограмм, если размеры частиц менее 60 нм [17]. На рис. 4 приведены данные полнопрофильного анализа дифрактограмм образцов, подвергнутых непрерывному нагреву. По этим данным после нагрева до 500°С и последующего охлаждения в структуре сплавов присутствуют четыре фазы –  $\alpha_{\Pi}$ ,  $\alpha_{\rm B}$ ,  $\alpha''$ ,  $\beta$ .

В результате расчета дифрактограмм были определены параметры решеток фиксируемых фаз и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определяющих характерные размеры  $\alpha_{B^-}$ ,  $\alpha''$ -,  $\beta$ -фаз, рис. 5. Анализ этих результатов позволил выявить следующие закономерности.

В сплаве одного состава, подвергнутом нагреву с различными скоростями, с повышением скорости нагрева имеют тенденцию к увеличению – период решетки матричного β-твердого раствора, ОКР β-матрицы, вторых фаз (α<sub>B</sub>, α"), ромбичность  $\alpha$ "-фазы, характеризуемая уровнем различия периода *а* и параметра *b*/ $\sqrt{3}$  в кристаллической решетке  $\alpha$ "-фазы, а к снижению — параметр *с/а* для ГПУ решетки первичной и вторичной  $\alpha$ -фазы (рис. 5).

Характерное влияние скорости нагрева на параметры фаз мы связываем с отмеченным выше при исследовании методом ДСК (рис. 2, табл. 1) более поздним по температуре развитием процессов распада β-твердого раствора с выделением вторых фаз ( $\alpha_{\rm B}$ ,  $\alpha''$ ) и менее полным протеканием процессов установления термодинамического равновесного химического состава во вторичной α-фазе при увеличении скорости непрерывного нагрева. В результате этого, в матричном β-твердом растворе менее полно реализуется процесс его распада при увеличении скорости нагрева, и, соответственно, он менее обогащается в ходе распада В-стабилизаторами (ванадием, железом), способствующими снижению периода его решетки [16]. В первичной и вторичной  $\alpha$  ( $\alpha$ ")-фазах, наоборот, сохраняется повышенное содержание  $\beta$ -стабилизаторов, в первую очередь, ванадия, который, как известно, способствует снижению параметра с/а [18] и увеличению ромбичности α"-фазы [19].

Повышение температуры начала превращения при непрерывном нагреве с более высокой скоростью способствует образованию вторых фаз большего размера, приводя к увеличению получаемых из расчета дифрактограмм значений ОКР для этих фаз после обработки (рис. 5а, 5б). В исследуемых сплавах величина ОКР  $\alpha_B$ -фазы примерно в 1.5-2 раза больше, чем значения ОКР для α"-фазы, и разница между ними уменьшается при поскорости непрерывного вышении нагрева (рис. 5б). По-нашему мнению, это связано с тем, что образование α"-фазы при распаде β-твердого раствора, как известно [9], начинается раньше, чем  $\alpha_{\rm B}$ -фазы, и поэтому размер выделений  $\alpha''$ -фазы меньше. При повышении скорости нагрева сокращается еще и время на рост этих фаз, особенно α<sub>в</sub>-фазы, что способствует уменьшению разницы в размерах ОКР α<sub>в</sub>- и α"-фаз.



**Рис. 4.** Дифрактограммы сплава Ti-10V-2Fe-3Al с разным содержанием углерода после нагрева с различными скоростями до 500°C (a, 6) и с выделенными профилями линий фаз, полученных после нагрева со скоростью 10°C/мин (B, r).

Необходимо отметить, что для фиксируемых после обработки фаз ( $\beta$ ,  $\alpha_B$ ,  $\alpha_\Pi$ ), имеющих по 2 атома на элементарную ячейку кристаллической решетки, объем, приходящийся на элементарную ячейку, увеличивается в последовательности  $\beta - \alpha_B - \alpha_\Pi$ (рис. 5в). Это вполне закономерно, так как именно в этой последовательности наблюдается снижение содержания в фазах  $\beta$ -стабилизаторов (ванадия, железа), вносящих основной вклад в уменьшение объема элементарной ячейки.

С повышением содержания углерода от сплава к сплаву, при одинаковой скорости непрерывного нагрева, имеется тенденция, с одной стороны, фиксации более высокого значения параметра *с/а* первичной и вторичной α-фаз и, с другой стороны, получения меньших значений OKP, характерных для вторых фаз ( $\alpha_{\rm B}$ ,  $\alpha''$ ) и  $\beta$ -матрицы (рис. 5а, 5б, 5г). Первый эффект объясняется характерным влиянием углерода на параметр c/a в ГПУ решетке  $\alpha$ -фазы [16], отмеченным выше. Второй эффект, подтверждает данные работы [11], согласно которых, увеличение содержания углерода в твердом растворе в титановых сплавах на основе  $\beta$ -фазы способствует измельчению вторых фаз при старении.

В работе [11] выдвинута гипотеза, что при старении сплава Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al уменьшение размера выделяющейся вторичной  $\alpha_{B}$ -фазы при увеличении содержания растворенного углерода в матричной  $\beta$ -фазе связано с увеличением количества образующихся в  $\beta$ -твердом растворе комплексов "углерод—кислород—вакансия", на кото-



**Рис. 5.** Изменение параметров фаз от скорости нагрева сплава Ti-10V-2Fe-3Al с разным содержанием углерода: а – ОКР  $\beta$ -фазы; б – ОКР  $\alpha_{B^-}$ ,  $\alpha$ "-фаз; в – объема элементарной ячейки  $\beta$ -фазы,  $\alpha_{\Pi^-}$ ,  $\alpha_B$ -фаз;  $\Gamma$  – параметра  $c/a \alpha_{\Pi^-}$ ,  $\alpha_B$ -фаз;  $\alpha_{\Pi^-}$ ,  $\alpha_B$ -фаз;  $\alpha_{\Pi^-}$ ,  $\alpha_{\Pi^-}$ ,

рых облегчено выделение α<sub>в</sub>-фазы. В нашем случае определенным подтверждением данной гипотезы служат результаты по изменению пара-

метра  $c/a \alpha_{\rm B}$ -фазы в зависимости от содержания углерода в сплаве при одинаковой скорости непрерывного нагрева (рис. 5г). Как отмечено вы-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022



628

**Рис. 6.** Зависимость твердости закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al с разным содержанием углерода от скорости нагрева до 500°С.

ше, с увеличением содержания углерода в сплаве параметр  $c/a \alpha_{\rm B}$ -фазы имеет тенденцию к росту, и одной из наиболее вероятных причин этого является возрастание количества в α<sub>в</sub>-фазе растворенного углерода и кислорода, повышающих данный параметр [16]. А это как раз возможно в результате образования выше указанных комплексов "углерод-кислород-вакансия". На это дополнительно указывают и данные по химическому составу исследуемых сплавов. В сплаве с повышенным содержанием углерода 0.034 мас. % концентрация других элементов, повышающих параметр c/a – Al (3.13 мас. %), O (0.1 мас. %), находится либо на более низком уровне, чем в сплаве с 0.008 мас. % углерода (Al – 3.15 мас. %, O – 0.11 мас. %), либо на сопоставимом – для азота – это около 0.003 мас. %.

На рис. 6 представлены результаты измерения твердости исследуемых сплавов, подвергнутых непрерывному нагреву до 500°С и последующему охлаждению. Твердость сплава после закалки составляет около 300 HV. После нагрева до температуры старения 500°С со скоростями 40, 20, 10°C/мин образцов сплава с 0.008 мас. % С твердость увеличивается до 400, 430, 435 HV, соответственно. При содержании углерода в сплаве 0.034 мас. % после аналогичных скоростей нагрева наблюдается большее увеличение твердости до 440–460 HV (рис. 6).

Полученные данные хорошо согласуются с результатами оценки размеров (ОКР) упрочняющих фаз, выделяющихся при старении сплавов с разным содержанием углерода (рис. 56). Уменьшение при медленной скорости нагрева и более высоком содержании углерода размера образующихся частиц  $\alpha_{\rm B}$ -,  $\alpha$ "-фаз, а, соответственно, и расстояния между ними, как известно, приводит к увеличению сопротивления движению дислокаций при деформации и повышению прочности (твердости) сплава [20], что и отражено на рис. 6.

Таким образом, в работе установлено как скорость нагрева до температуры старения и содержание углерода в сплаве Ti-10V-2Fe-3A влияют на дисперсность образующихся при нагреве  $\alpha_B$  ( $\alpha$ ")-фаз. Полученные в настоящем исследовании результаты весьма важны для учета факторов, оказывающих влияние на механические свойства сплава, и оптимизации технологического процесса производства полуфабрикатов из сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы структура, фазовый состав закаленного из ( $\alpha + \beta$ )-области высокопрочного титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al с разным содержанием углерода после различных скоростей нагрева (10, 20, 40°С/мин) до температуры старения 500°С. Методом ДСК определены температурные интервалы образования вторичных фаз при нагреве. Проведен расчет параметров решеток фиксируемых фаз и размера ОКР  $\alpha_{B^-}$ ,  $\alpha$ "- и  $\beta$ -фазы методом полнопрофильного анализа дифрактограмм, измерена твердость сплава. На основании анализа полученных в ходе исследования результатов сделаны следующие выводы:

1. Показано, что уменьшение скорости непрерывного нагрева с 40 до 10°С/мин до температуры старения 500°С закаленного сплава Ti–10V–2Fе– 3Al способствует получению более дисперсных выделений вторичных  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")-фаз, обеспечивая более высокий уровень твердости сплава после охлаждения с температуры нагрева. Такое влияние скорости нагрева на структуру и свойства связано с зафиксированным методом ДСК эффектом смещения в область более низких температур интервала  $\beta-\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ") –превращения при снижении скорости нагрева, что, как известно, способствует образованию более дисперсных зародышей вторичных выделений.

2. Установлено, что увеличение содержания углерода в сплаве с 0.008 до 0.034 мас. % обеспечивает дополнительное измельчение образующихся при непрерывном нагреве с одной скоростью вторичных  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")-частиц и, соответственно, повышение характеристик твердости. В ходе полнопрофильного фазового анализа исследуемых сплавов подтверждена версия о том, что при повышении содержания углерода измельчение вторичных  $\alpha_{\rm B}$  ( $\alpha$ ")-выделений обусловлено образованием в  $\beta$ -твердом растворе комплексов "углерод-кислород-вакансия", способствующих ускорению образования вторичных фаз и закономерным образом влияющих на параметр  $c/a \alpha_{\rm B}$ -фазы.

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

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Boyer R.R., Briggs R.D. The Use of  $\beta$  Titanium Alloys in the Aerospace Industry // J. Mater. Eng. Perform. 2005. V. 14. P. 681–685.
- Cotton J.D., Briggs R.D., Boyer R.R., Tamirisakandala S., Russo P., Shchetnikov N., Fanning J.C. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications // JOM. 2015. V. 67. P. 1281–1303.
- 3. *Williams J.C., Boyer R.R.* Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components // Metals. 2020. V. 10. № 6. P. 705.
- Duerig T.W., Terlinde G.T., Williams J.C. Phase transformations and tensile properties of Ti–10V–2Fe–3AI // Metal. Trans. A. 1980. V. 11. № 12. P. 1987–1998.
- 5. 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. T. 121. № 12. С. 1324–1330.
- Wang B., Liu Z., Gao Y., Zhang S., Wang X. Microstructural evolution during aging of Ti–10V–2Fe–3Al titanium alloy // J. University Sci. Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Material. 2007. V. 14. № 4. P. 335–340.
- Ivasishin O.M., Markovsky P.E., Matviychuk Y.V., Semiatin S.L., Ward C.H., Fox S.A comparative study of the mechanical properties of high-strength β-titanium alloys // J. Alloys Compounds. 2008. V. 457. № 1–2. P. 296–309.
- Kent D., Wang G., Wang W., Dargusch M.S. Influence of ageing temperature and heating rate on the properties and microstructure of β Ti alloy, Ti–6Cr–5Mo–5V– 4Al // Mater. Sci. Eng.: A. 2012. V. 531. P. 98–106.
- Barriobero-Vila P., Requena G., Warchomicka F, Stark A., Schell N., Buslaps T. Phase transformation kinetics during continuous heating of a β-quenched Ti-10V-2Fe-3Al alloy // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 3. P. 1412–1426.

- Ohmori Y., Ogo T., Nakai K., Kobayashi S. Effects of ω-phase precipitation on β → α, α" transformations in a metastable β titanium alloy // Mater. Sci. Eng.: A. 2001. V. 312. № 1–2. P. 182–188.
- 11. *Wu X., del Prado J., Li Q., Huang A., Hu D., Loretto M.H.* Analytical electron microscopy of C-free and C-containing Ti–15–3 // Acta Mater. 2006. V. 54. № 20. P. 5433–5448.
- 12. Желнина А.В., Калиенко М.С., Щетников Н.В. Исследование влияния углерода на деформационное поведение и микроструктуру сплава Ti-10V-2Fe-3Al // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. С. 166-172.
- Cao S., Zhou X., Lim C.V.S., Boyer R.R., Williams J.C., Wu X. A strong and ductile Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta-C) alloy achieved by introducing trace carbon addition and cold work // Scripta Mater. 2020. V. 178. P. 124–128.
- Alam T., Kami P., Cao L., Nag S., Bettles C.J., Wu X., Banerjee R. On the role of C addition on alpha precipitation in a beta titanium alloy // Met. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. № 3. P. 1089–1095.
- Chen Z.Q., Hu D., Loretto M.H., Wu X. Influence of 0.2 wt % C on the aging response of Ti-15-3 // J. Mater. Sci. Techn. 2004. V. 20. № 6. P. 756-764.
- 16. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир. 1979. 512 с.
- Калиенко М.С., Волков А.В., Желнина А.В. Использование полнопрофильного анализа дифрактограмм для оценки дисперсности вторичной альфафазы титана в высокопрочных титановых сплавах // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 428–433.
- Aurelio G., Guillermet A.F., Cuello G.J., Campo J. Metastable Phases in the Ti–V System: Part I. Neutron Diffraction Study and Assessment of Structural Properties // Metal. Mater. Trans. A. 2002. V. 33A. № 5. P. 1307– 1317.
- Dobromyslov A.V., Elkin V.A. The orthorhombic α"-phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups //Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438–440. P. 324–326.
- 20. *Nie J.F.* Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys // Scripta Mater. 2003. V. 48. № 8. P. 1009–1015.

# СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'784:532.739.2

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

© 2022 г. И.И.Горбачев<sup>а,</sup> \*, Е.И.Корзунова<sup>а</sup>, В. В. Попов<sup>а</sup>

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

\**e-mail: gorbachev@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 25.02.2022 г. После доработки 17.03.2022 г. Принята к публикации 18.03.2022 г.

Предложен алгоритм для прогнозирования фазового состава низколегированных титансодержащих сталей после затвердевания. Алгоритм учитывает возможность выделения четырех фаз: TiN, TiS, MnS и  $TiC_{0.5}S_{0.5}$ . Выполнены расчеты, в которых исследовано изменение фазового состава стали в процессе кристаллизации, а также влияние содержания Ti, N и S в сплаве на количество образующихся фаз-выделения.

*Ключевые слова:* моделирование, алгоритм, структура, фазовый состав, кристаллизация **DOI:** 10.31857/S0015323022060079

## введение

Малоуглеродистые низколегированные стали широко используются для изготовления труб для магистральных трубопроводов высокого давления [1–3]. Современные технологии производства низколегированных сталей должны обеспечивать управление структурообразованием на всех этапах их производства. Формирование фазового состава и структуры сталей начинается уже при кристаллизации.

Знание интервала затвердевания необходимо для управления технологическим процессом непрерывного литья. Качество и эффективность производства могут быть улучшены, если температуры ликвидуса и солидуса могут быть предсказаны с высокой степенью точности.

Для выбора оптимального состава стали и режимов последующей обработки необходимо знать фазовый состав сталей, формирующийся в процессе кристаллизации, поскольку он может в значительной степени определять структуру и свойства сталей при последующей термической и термомеханической обработке.

В состав низколегированных сталей практически всегда входит марганец и в небольшом количестве присутствуют титан, сера и азот. Поэтому в процессе кристаллизации в сталях этого класса могут образовываться нитриды, сульфиды и карбосульфиды титана, а также сульфиды марганца [4–6]. Необходимо уметь прогнозировать долю этих соединений, поскольку они могут оказывать значительное влияние на структуру и свойства сталей, получаемые при последующей обработке. Так крупные нитриды, сформировавшиеся при кристаллизации, являются концентраторами напряжений. Сульфиды марганца при горячей прокатке вытягиваются в строчки, что может приводить к различной степени охрупчиванию стали в листах и прутках в зависимости от направления прилагаемой нагрузки.

К настоящему времени разработаны численные методы, позволяющие проследить пути превращения и формирования фазового состава на основании термодинамических расчетов. Обычно расчеты проводятся для двух классических пределов: приближение правила рычага и приближение Гулливера—Шейла [7, 8]. В первом случае предполагается полное равновесие между присутствующими фазами. Это означает, что все химические элементы могут быстро диффундировать как в жидкой, так и в твердых фазах. При использовании приближения Гулливера—Шейла предполагается, что диффузия в твердых фазах заморожена.

На практике большинство промышленных сталей содержат в своем составе элементы внедрения и замещения. Элементы внедрения, такие как углерод и азот, имеют высокую диффузионную подвижность в твердой фазе, в то время как элементы замещения имеют низкую диффузионную подвижность. Таким образом, приближения правила рычага и Гулливера—Шейла подходят не полностью. Чтобы преодолеть эту проблему, было разработано приближение частичного равновесия [9, 10], которое предполагает быструю диффузию элементов внедрения в твердой фазе при замороженной диффузии элементов замещения.

Большинство исследований, посвященных моделированию процесса кристаллизации стали, нацелены на определение температурного интервала кристаллизации и не рассматривают образование избыточных фаз в процессе затвердевания расплава [11–13].

Имеются две работы, в которых сделана попытка учесть образование избыточных фаз при кристаллизации [4, 14], но при этом сделаны серьезные упрощения и допущения. В частности, не учитывали тот факт, что азот характеризуется быстрой диффузией в твердой фазе, а также возможность образования карбосульфида титана, и использовали устаревшие термодинамические параметры.

Целью настоящей работы было разработать алгоритм, актуализировать термодинамическое описание и выполнить моделирование процесса кристаллизации в малоуглеродистых низколегированных сталях.

#### ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА

Предлагаемый алгоритм применим для моделирования процесса кристаллизации в малоуглеродистых сталях, содержащих менее 0.1 мас. % С, которые кристаллизуются с образованием  $\delta$ -феррита. Разработанная в настоящей работе модель кристаллизации была построена на основе приближения частичного равновесия. Предполагается, что реализуется быстрая диффузия всех элементов в жидкой фазе, тогда как диффузия элементов замещения в феррите подавлена, а диффузия углерода и азота протекает быстро. При этом учтена возможность выделения из жидкой фазы в процессе кристаллизации нитрида титана TiN, карбосульфида титана TiC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>, сульфида титана TiS и сульфида марганца MnS.

В первую очередь оценивается температура начала затвердевания и температуры начала выделения избыточных фаз.

В первом приближении температуры начала затвердевания феррита оценивали по формулам, полученным на основании анализа диаграмм состояния двойных систем, приведенных в [15], а также на основе термодинамических расчетов:

$$T^{L \to \delta}(K) = 1811 - 75.69[\% C]_L - 11.72[\% C]_L^2 - (1)$$
  
- 4.8[% Mn]\_L - 11.4[% Si]\_L - 14.3[% S]\_L,

где  $[\% X]_L$  — концентрация элемента X в исходном расплаве, то есть в данном случае — содержание элемента X в стали.

Используя значение, определяемое выражением (1), в качестве первого приближения, температура кристаллизации рассчитывается более точно с помощью решения системы балансовых и термодинамических уравнений (подробно описаны далее, см. (8)—(15)), а также дополнительного условия равенства нулю доли феррита. В результате решения этой системы уравнений находили такую температуру, при которой начинается образование феррита.

В связи с тем, что нитриды, карбосульфиды и сульфиды титана и сульфиды марганца могут образовываться до начала затвердевания, рассчитывали температуры начала выделения из расплава этих соединений. Для этого использовали температурные зависимости констант равновесия TiN,  $TiC_{0.5}S_{0.5}$ , TiS и MnS с расплавом.

Выражения для температурных зависимостей констант равновесия TiN, TiS и MnS с расплавом были взяты из работ [4, 16, 17]:

$$\lg K_{\rm TiN} = \lg \frac{a_{\rm Ti}^L a_{\rm N}^L}{a_{\rm TiN}} = -\frac{15780}{T} + 5.63,$$
 (2)

$$\lg K_{\rm TiS} = \lg \frac{a_{\rm Ti}^L a_{\rm S}^L}{a_{\rm TiS}} = -\frac{8000}{T} + 4.00,$$
 (3)

$$\lg K_{\rm MnS} = \lg \frac{a_{\rm Mn}^L a_{\rm S}^L}{a_{\rm MnS}} = -\frac{8236}{T} + 5.03.$$
(4)

Температурная зависимость константы равновесия карбосульфида  $TiC_{0.5}S_{0.5}$  с расплавом была рассчитана из выражения для произведения растворимости карбосульфида в аустените, полученного в работе [5]:

$$\lg K_{\mathrm{TiC}_{0.5}S_{0.5}} = \lg \frac{a_{\mathrm{Ti}}^{L} \left(a_{\mathrm{C}}^{L}\right)^{2} \left(a_{\mathrm{S}}^{I}\right)^{2}}{a_{\mathrm{TiC}_{0.5}S_{0.5}}} = -\frac{12748}{T} + (5)$$
  
+ 8.442 - 0.98 \lg T + 1.09 \times 10<sup>-4</sup>T.

Активности продуктов реакции  $a_{\text{TiN}}$ ,  $a_{\text{TiS}}$ ,  $a_{\text{MnS}}$  и  $a_{\text{TiC}_{0.5}S_{0.5}}$  принимали равными единице. Активности титана  $(a_{\text{Ti}})$ , азота  $(a_{\text{N}})$ , углерода  $(a_{\text{C}})$ , марганца  $(a_{\text{Mn}})$  и серы  $(a_{\text{S}})$  в расплаве рассчитывали по формулам вида:

$$\lg a_i^L = \lg [\% i]_L + \sum_j {}^L e_i^l [\% j]_L,$$
(6)

где [% *i*] — концентрация *i*-го элемента в расплаве,  ${}^{L}e_{i}^{j}$  — коэффициенты взаимодействия элементов в расплаве.

Моделирование процесса кристаллизации происходит на основе пошаговой процедуры, т.е. на каждом температурном шаге текущее значение температуры уменьшается на величину  $\Delta T$ , и рассчитывается состояние системы, соответствующее новой температуре. Для начала расчетов выбирается температура на несколько градусов выше наибольшей из температур: начала затвердевания или начала выделения избыточных фаз и запускается пошаговая процедура. На каждом шаге проверяется возможность образования избыточных фаз и при выполнении условия их образования рассчитывается количества избыточных фаз, формирующихся на каждом шаге, и состав жидкости.

Начиная с температуры начала кристаллизации, на каждом (k-ом) температурном шаге рассчитываются массовые доли жидкой фазы  $Q_L^k$  и феррита  $Q_{\delta}^k$  и соответствующее этому увеличение массовой доли  $\delta$ -феррита на величину  $\delta Q_{\delta}$ , а также изменение состава расплава. Расчет выполняется на основе приближения частичного равновесия, то есть по углероду и азоту предполагается равновесие между всем  $\delta$ -ферритом и расплавом, а по остальным элементам — только между расплавом и очередной порцией феррита.

Балансовые уравнения для углерода и азота имеют вид:

$$[\%C]_{L}^{k}Q_{L}^{k} + [\%C]_{\delta}^{k}Q_{\delta}^{k} = C_{C} - [\%C]_{TiC_{0.5}S_{0.5}}^{k-1},$$
(7)

$$[\% N]_{L}^{k} Q_{L}^{k} + [\% N]_{\delta}^{k} Q_{\delta}^{k} = C_{N} - [\% C]_{TiN}^{k-1}.$$
 (8)

Здесь  $[\%C]_L^k$  и  $[\%N]_L^k$  – концентрация С и N в жидкой фазе на *k*-ом температурном шаге;  $[\%C]_{\delta}^k$  и  $[\%N]_L^k$  – концентрация С и N в δ-феррите на *k*-ом температурном шаге;  $C_C$  и  $C_N$  – содержание С и N в стали;  $[\%C]_{TiC_0,S_{0,5}}^{k-1}$  – количество углерода, связанного в карбосульфид титана на (k - 1)-ом температурном шаге;  $[\%N]_{TiN}^{k-1}$  количество азота, связанного в нитрид титана на (k - 1)-ом температурном шаге.

Для остальных элементов балансовые уравнения имеют вид:

$$[\% X]_{L}^{k'} Q_{L}^{k} + [\%' X]_{\delta}^{k'} Q_{\delta}^{k} = [\% X]_{L}^{k-1}.$$
 (9)

Здесь  $[\%'X]^k_{\delta}$  – концентрация элемента X X<sub>i</sub> в

очередной порции  $\delta$ -феррита на шаге k; ' $Q_L^k$  и ' $Q_\delta^k$  – относительные массовые доли жидкой фазы и феррита, образовавшиеся на k-ом температурном шаге:

$${}^{\prime}\mathcal{Q}_{\delta}^{k} = \frac{\mathcal{Q}_{\delta}^{k} - \mathcal{Q}_{\delta}^{k-1}}{\mathcal{Q}_{L}^{k}},\tag{10}$$

$$Q_L^k = 1 - Q_\delta^k. \tag{11}$$

Частичное термодинамическое равновесие формулируется как равенство химических потенциалов в расплаве и δ-феррите для быстро диффундирующих элементов внедрения (углерода и азота), а для медленно диффундирующих элементов замещения — как равенство химических потенциалов в расплаве и очередной порции δ-феррита. Разработанная термодинамическая модель создана для моделирования формирования фазового состава при кристаллизации низколегированных сталей. Поэтому при термодинамическом описании фаз использовали приближение разбавленных растворов. С учетом этого условия равновесия между расплавом и δ-ферритом для углерода и азота записывали в виде:

$$\lg[\% C]_{L}^{k} + \sum_{j} {}^{L} e_{C}^{j} [\% j]_{L}^{k} + \lg^{L} f_{C}^{o} = 
= \lg[\% C]_{\delta}^{k} + \sum_{j} {}^{\delta} e_{C}^{j} [\% j]_{\delta}^{k} + \lg^{\delta} f_{C}^{o},$$
(12)

$$lg[\% N]_{L}^{k} + \sum_{j} {}^{L}e_{N}^{j}[\% j]_{L}^{k} + lg {}^{L}f_{N}^{o} =$$
  
= lg[\% N]\_{\delta}^{k} + \sum\_{j} {}^{\delta}e\_{N}^{j}[\% j]\_{\delta}^{k} + lg {}^{\delta}f\_{N}^{o}, (13)

где  ${}^{f}f_{X}^{0}$  — коэффициент активности элемента X в бесконечно разбавленном растворе фазы *f*.

При расчетах частичного равновесия для углерода и азота между расплавом и твердыми фазами для всех фаз в качестве стандартного состояния этих элементов принимали графит и газообразный азот N<sub>2</sub>.

Для элементов замещения условия равновесия между расплавом и очередной порцией δ-феррита имели вид:

$$\lg[\% i]_{L}^{k} + \sum_{j} {}^{L} e_{i}^{j} [\% j]_{L}^{k} + \lg {}^{L} f_{i}^{0} =$$
  
= 
$$\lg[\% i]_{\delta}^{k} + \sum_{j} {}^{L} e_{i}^{j} [\% j]_{\delta}^{k} + \lg {}^{\delta} f_{i}^{0} + \frac{\Delta G_{i}^{L \to \delta}}{2.3026 RT},$$
(14)

где  $\Delta G_i^{L \to \delta}$  — изменение энергии Гиббса при фазовом превращении  $L \to \delta$ .

Для основного элемента (Fe) условие равновесия между расплавом и очередной порцией δ-феррита имело вид:

$$\lg[\% \operatorname{Fe}]_{L}^{k} = \lg[\%' \operatorname{Fe}]_{\delta}^{k} + \frac{\Delta G_{\operatorname{Fe}}^{L \to \delta}}{2.3026 RT}.$$
 (15)

# ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ

Необходимыми параметрами являются коэффициенты активности компонентов в расплаве и  $\delta$ -феррите, коэффициенты взаимодействия компонентов в этих фазах и изменения свободной энергии компонентов при фазовом превращении  $L \rightarrow \delta$ .

Нами были проанализированы имеющиеся на сегодняшний день опубликованные термодинамические параметры.

В табл. 1 приведены выражения для температурных зависимостей логарифмов коэффициен-

Элемент	$\lg {}^L f_i^0$	$\lg {}^{\delta} f_i^0$	$\Delta G_i^{L  o \delta}$
С	1201/T - 2.12 [18]	5608/ <i>T</i> - 3.32 [15]	_
N	523/ <i>T</i> + 1.056 [19]	1620/ <i>T</i> + 1.475 [19]	_
S	-2007/T - 8.857 + + 1.96lgT - 0.218 × 10 <sup>3</sup> T [20]	-1414/ <i>T</i> - 2.186 [20]	$34357 - 115.39T + 13.513T \ln T$ [24]
Mn	-147/ <i>T</i> - 1.967 [21]	-144/T - 1.928 [21]	$-12194.93 + 8.6683T + 1.265152 \times 10^{30}T^{-9} [24]$
Si	-9065/T + 0.519 [22]	-9571/T + 0.726 [22]	$-2827.165 + 7.058387 T - 4.2037 \times 10^{30} T^{-9} [24]$
Ti	-2704/T-1.724 [23]	-2888/T-1.097 [23]	$-362851.813 + 2659.389T - 364.436T \ln T + + 164.626 \times 10^{-3}T^2 - 13.302 \times 10^{-6}T^3 + + 65031766T^{-1} [24]$

**Таблица 1.** Коэффициенты активности элементов в расплаве и  $\delta$ -феррите и изменения свободной энергии при фазовом превращении  $L \to \delta$ 

**Таблица 2.** Коэффициенты взаимодействия элементов в расплаве  $\binom{L}{e_i^j}$ 

			i			
j	С	Ν	Mn	Si	Ti	S
С	-311/T + 0.32 [18]	0.11 [25]	-53/T + 0.02 [25]	89/ <i>T</i> + 0.06 [25]	-480/T + 0.22 [25]	0.09 [1]
N	191/T - 0.01 [25]	8/ <i>T</i> + 0.05 [19]	-61/T - 0.01 [25]	77.9/ <i>T</i> [25]	-8507/T + 4.18 [16]	0.01 [26]
Mn	-242/T + 0.09 [25]	-240/T + 0.05 [25]	1.76/ <i>T</i> [21]	-0.01 [26]	0.02 [26]	-0.05 [26]
Si	209/ <i>T</i> + 0.14 [25]	156/T + 0.05 [25]	-0.01 [26]	460/T - 0.17 [22]	-0.03 [26]	0.06 [4]
Ti	-1916/T + 0.86 [25]	29110/T + 14.3 [16]	0.017 [26]	-0.04 [26]	24/ <i>T</i> [23]	-0.11 [26]
S	0.24 [4]	0.0234 [26]	-0.03 [26]	0.07 [1]	-0.05 [26]	0.06 [26]

тов активности элементов в расплаве и  $\delta$ -феррите и изменений свободных энергий при фазовом превращении  $L \rightarrow \delta$ . Параметры взаимодействия элементов в расплаве и  $\delta$ -феррите приведены в табл. 2, 3.

# РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Моделирование процесса кристаллизации на основе предложенного алгоритма было проиллюстрировано (рис. 1) на примере расчета низколегированной малоуглеродистой стали соста-

e_i^j)	)
2	j i

	i							
j	С	N	Mn	Si	Ti	S		
С	0.31 [18]	0.351 [25]	-	4.153/ <i>T</i> + 0.099 [27]	—	_		
Ν	0.41 [25]	0 [19]	-216/T + 0.053 [22]	138/ <i>T</i> + 0.1 [25]	-0.59 [25]	—		
Mn	—	-847/T + 0.208 [25]	2.93/ <i>T</i> - 0.0013 [21]	-0.12 [4]	_	_		
Si	9.71/T + 0.23 [27]	270/ <i>T</i> + 0.021 [25]	-0.057 [4]	313.8842 - 0.096 [22]	—	0.19 [4]		
Ti	_	-2.01 [25]	-		55.84/ <i>T</i> -0.027 [23]	_		
s	-	—	-	0.22 [4]	—	50.7/T + 0.015 [20]		

%

100

80

60

40

20

0

Жидкость

1800

Доля твердого раствора, мас.

Рис. 1. Изменение фазового состава стали с при охлаждении.

δ-феррит + жидкость

TiN

1760

Температура, К

TiC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>

1740

MnS

δ-феррит

1780

ва 0.08 мас. % C, 1.5 мас. % Mn, 0.01 мас. % S, 0.04 мас. % Si, 0.02 мас. % Ti и 0.005 мас. % N, которая кристаллизуется с образованием  $\delta$ -феррита. Из рис. 1 видно, что в стали данного состава до начала кристаллизации ни одна из четырех фазвыделения не образуется. Вторые фазы появляются лишь при дальнейшем охлаждении системы после начала кристаллизации и выделяются в следующей последовательности: TiN, затем карбосульфид титана TiC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> и под конец затвердевания появляется MnS.

Как можно заметить, сульфид титана TiS не появляется, что согласуется с утверждением авторов работы [5], что образование сульфидов титана в обычных низколегированных сталях маловероятно, и вместо них выделяются карбосульфиды TiC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>. Хотя ранее предполагали, что в стали с содержанием Ti менее 0.1 мас. % образуются суль-



фиды титана, а при большем его количестве могут

Помимо приведенных выше результатов исследования изменения фазового состава стали в процессе кристаллизации с помощью данного алгоритма нами были выполнены расчеты влияния содержания Ti, N и S в стали на конечный фазовый состав после завершения затвердевания. Для этого состав стали при моделировании варьировали для указанных элементов в диапазонах (в мас. %): 0–0.01 по N, 0–0.02 по S и 0–0.05 по Ti. Для остальных элементов задавали средний состав (мас. %) – 0.08 C, 0.005 N, 1.5 Mn, 0.02 Ti, 0.04 Si, 0.01 *S*, который соответствует типовому составу выпускаемых малоуглеродистых низколегированных сталей. Результаты расчетов представлены на рис. 2–4.

Из расчетов по влиянию азота в стали (см. рис. 2) видно, что после достижения некоторого количества азота, он начинает связывать Ti в TiN. И далее, чем больше азота в стали, тем больше доля TiN, а содержание Ti в твердом растворе, соответственно, тем меньше. Одновременно с этим уменьшается доля  $TiC_{0.5}S_{0.5}$ , а доля MnS растет. Последнее, очевидно, происходит из-за перехода серы из  $TiC_{0.5}S_{0.5}$ , которая и связывает Mn в сульфид марганца MnS.

Содержание S в стали (см. рис. 3) в первую очередь влияет на количество фаз-выделения, в состав которых входит сера – MnS и  $TiC_{0.5}S_{0.5}$ , их доля в сплаве после завершения кристаллизации возрастает с увеличением количества S в стали, для MnS – линейно, а для  $TiC_{0.5}S_{0.5}$  – более плавно. Доля TiN с увеличением количества S в сплаве несколько уменьшается, хотя зависимость явно выражена слабее, чем для долей MnS и  $TiC_{0.5}S_{0.5}$ .



Рис. 2. Зависимость фазового состава стали после окончания кристаллизации от содержания N в стали.



Рис. 3. Зависимость фазового состава стали от содержания S в стали после окончания кристаллизации.

0.020

0.016

0.012

0.008

0.004

0

б-феррит

1720

Доля TiN, MnS, TiC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>, мас. %



Рис. 4. Зависимость фазового состава стали от содержания Ті в стали после окончания кристаллизации.

Концентрация Ті в твердом растворе почти не зависит от содержания S в сплаве.

Из зависимостей, приведенных на рис. 4, видно, что увеличение количества Ті в стали приводит к возрастанию массовых долей ТіN и ТіC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> и к линейному росту финального содержания Ті в твердом растворе. Доля MnS с появлением TiC<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> при увеличении содержания Ті в твердом растворе уменьшается.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан алгоритм для моделирования процесса кристаллизации и прогнозирования фазового состава низколегированных титансодержащих сталей после затвердевания.

Выполнены расчеты процесса кристаллизации, на основании которых проанализировано изменение фазового состава стали в процессе кристаллизации и влияние содержания в стали азота, серы и титана на фазовый состав, формирующийся в процессе затвердевания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Функция" № 122021000035-6).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пышминцев И.Ю., Смирнов М.А. Структура и свойства сталей для магистральных трубопроводов. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2019. 242 с.
- Урцев В.Н., Корнилов В.Л., Шмаков А.В., Краснов М.Л., Стеканов П.А., Платов С.И., Мокишн Е.Д., Урцев Н.В., Счастливцев В.М., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. Формирование структурного состояния высокопрочной низколегированной стали при горячей прокатке и контролируемом охлаждении // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1335–1344.

- Шиляев П.В., Денисов С.В., Стеканов П.А., Корнилов В.Л., Краснов М.Л., Урцев В.Н., Капцан Ф.В.О., Шмаков А.В, Счастливцев В.М., Горностырев Ю.Н., Лобанов М.Л., Платов С.И. Производство стального проката нового поколения в условиях ПАО "ММК" // Металлург. 2020. № 9. С. 47–54.
- Herman J.C., Messien P., Greday T. Inclusion Globularisation by Precipitation of Titanium Compounds // Met. Repts C.R.M. Benelux. 1982. № 59. P. 11–24.
- Liu W.J., Yue S., Jonas J.J. Characterization of Ti Carbosulfide Precipitation in Ti Microalloyed Steels // Metallurgical Transactions A. 1989. V. 20A. P. 1989– 1907.
- 6. *Гольдитейн М.И., Житова Л.П., Попов В.В.* Влияние карбонитридов титана на структуру и свойства малоуглеродистых сталей // ФММ. 1981. Т. 51. № 6. С. 1245–1252.
- 7. *Gulliver G.H.* The Quantitative Effect of Rapid Cooling Upon the Constitution of Binary Alloys // Inst. Met. 1913. V. 9. № 1. P. 120–157.
- Scheil E.Z. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. // Metallkd. 1942. V. 34. P. 70–72.
- 9. *Chen Q., Sundman B.* Computation of partial equilibrium solidification with complete interstitial and negligible substitutional solute back diffusion // Materials Transactions. 2002. V. 43. № 3. P. 551–559.
- Zhang H., Nakajima K., Gandin C.A., He J. Prediction of carbide precipitation using partial equilibrium approximation in Fe-C-V-W-Cr-Mo high speed steels // ISIJ. 2013. V. 53. № 3. P. 493–501.
- 11. *Kozeschnik E., Rindler W., Buchmayr B.* Scheil–Gulliver simulation with partial redistribution of fast diffusers and simultaneous solid–solid phase transformations // Int. J. Mat. Res. 2007. V. 98. № 9. P. 826–831.
- Koshikawa T., Gandin C.-A., Bellet M., Yamamura H., Bobadilla M. Computation of Phase Transformation Paths in Steels by a Combination of the Partial- and Para-equilibrium Thermodynamic Approximations. // ISIJ International. 2014. V. 54. № 6. P. 1274–1282.
- Schaffnit P., Stallybrass C., Konrad J., Stein F., Weinberg M. A Scheil–Gulliver model dedicated to the solidification of steel // CALPHAD. 2015. V. 48. P. 184– 188.
- Попов В.В., Хоменко А.О. Моделирование фазообразования в литых сталях с титаном// Металлы. 1994. № 4. С. 82–88.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем / Справочник в 3 т. / Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
- Kim Wan-Yi. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen, and TiN formation in liquid iron // ISIJ International. 2007. V. 47. № 8. P. 1082–1089.
- Kor G.J.W., Turkdogan E.T. Sulfides and oxides in Fe-Mn alloys: Part III. Formation of oxisulfides during freezing of steel // Met. Trans. 1972. V. 3. № 5. P. 1269–1278.
- Gustafson P. A Thermodynamic Evaluation of Fe–C System // Scandinavian Journal of Metallurgy. 1985. V. 14. P. 259–267.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

- Frisk K. A thermodynamic evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems // CALPHAD. 1991. V. 15. № 1. P. 79–106.
- Guillermet A.F., Hillert M., Jansson B., Sundman B. An Assessment of the Fe–S System Using a Two-Sublattice Model for the Liquid Phase // Met. Trans. B. 1981. V. 12(B). P. 745–754.
- Qiu C. A thermodynamic evaluation of the Fe–Mn–N system// Met. Trans. A. 1992. V. 24(A). P. 629–645.
- 22. *Lacaze J., Sundman B.* An Assessment of the Fe–C–Si System // Met. Trans. A. 1991. V. 22A. P. 2211–2223.
- Dumitrescu L.F.S., Hillert M, Saunders N. Comparison of Fe-Ti Assessments // J. Phase Equilibria. 1998. V. 19. № 5. P. 441-448.

- 24. *Dinsdale A.T.* SGTE data for pure elements // CALPH-AD. 1991. V. 15. № 4. P. 317–425.
- 25. *Kunze, J.* Nitrogen and Carbon in iron and steel thermodynamics. Berlin: Akademie Verlag, 1990. 245 p.
- 26. Балковой Ю.В., Алеев П.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в твердых растворах на основе железа / Черная металлургия: обзорная информация. М.: Черметинформация, 1987. 41с.
- 27. Nishizawa, T., Ishida K., Ohtani H., Kami C., Suwa M. Experimental study on interaction parameter for carbon and alloying elements in austenite and ferrite // Scandinavian J. Metallurgy. 1991. V. 20. № 1. P. 62–71.

# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

# ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА AI–5Si–1.3Cu–0.5Mg

© 2022 г. Р. Ю. Барков<sup>а, \*</sup>, М. Г. Хомутов<sup>а</sup>, М. В. Главатских<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 30.09.2021 г. После доработки 05.03.2022 г. Принята к публикации 10.03.2022 г.

Исследованы структура и свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg–0.15Zr–0.15Y в литом состоянии, после закалки и старения слитка и деформированного листа. Установлено, что введение добавок циркония и иттрия приводит к небольшому модифицированию и повышению однородности зеренной структуры литого сплава. В процессе кристаллизации образуются частицы фаз Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Y и Al<sub>11</sub>Cu<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, которые не изменяют морфологии и не растворяются в процессе гомогенизации. За счет меньшего размера зерна и наличия фаз кристаллизационного происхождения исследованный сплав имеет предел текучести на 30–40 МПа выше, чем сплав без добавок, как при комнатной температуре, так и при 200°C. В закаленном после прокатки и состаренном состоянии предел текучести составляет 289–296 МПа, предел прочности 374–387 МПа и относительное удлинение 13.5–15.5%. Легирование силуминов дешевым иттрием совместно с цирконием является более предпочтительным, чем эрбием для повышения эксплуатационных характеристик, особенно при повышенных температурах.

*Ключевые слова:* алюминиевые сплавы, цирконий, иттрий, микроструктура, фазовый состав, старение, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S001532302206002X

#### введение

Выделение циркония в виде дисперсных частиц из пересыщенного при кристаллизации твердого раствора алюминия приводит к упрочнению и повышению порога рекристаллизации как в алюминии [1-4], так и в магналиях [5-7]. Дополнительное легирование скандием резко повышает упрочняющий эффект [8-11]. Однако высокая стоимость скандия направляет на поиск более дешевых альтернативных легирующих добавок, в том числе и для литейных сплавов на основе системы Al-Si [12-15]. Наряду с весьма эффективным эрбием, повышающим упрочняющий эффект при отжиге слитков и являющимся модификатором зеренной структуры [12–16], добавка иттрия представляет большой научный интерес [17-28]. Иттрий совместно с цирконием и/или скандием повышает плотность выделения L12 дисперсоидов в процессе отжига слитков, приводя к росту прочности и температуры начала рекристаллизации алюминия [17-23], магналиев [24, 25] и сплавов на основе системы Al-Cu [26-31], повышая при этом уровень литейных свойств алюминиевомедных сплавов. Добавка иттрия является эффективным модификатором структуры сплава Al-Si-Mg (А357) [32, 33], при этом не влияя на процесс старения [32]. Силумины, содержащие около 4% кремния, отличаются хорошей технологичностью при обработке давлением [14, 15] и при литье [34–37], а цирконий и иттрий снижают склонность этих сплавов к разупрочнению в процессе отжига после деформации.

Настоящее исследование направлено на определение влияния совместного легирования иттрием и цирконием на структуру и механические свойства сплава Al—5Si—1.3Cu—0.5Mg.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплав состава (мас. %) Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg-0.15Zr-0.15Y (AlSiYZr015) выплавлен в печи сопротивления из Al (99.99%), магния (99.9%) лигатур Al-53.5Cu, Al-12Si, Al-5Zr и Al-10Y. Для сравнения использовали базовый сплав Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg (AlSi) и сплав Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg-0.15Zr-0.15Er (AlSiErZr015) [14, 15]. Разливку проводили в графитовую изложницу с внутренней полостью 15 × 30 × 150 мм при скорости охлаждения примерно 15 K/c.

Термическую обработку проводили в печах "Nabertherm" и "SNOL" с вентилятором и точностью поддержания температуры 1°С. Слитки



Рис. 1. Зеренная структура исследованных сплавов в литом состоянии: а – базовый сплав AlSi [15], б – сплав AlSiYZr015.

после гомогенизации при 495°С в течение 3 ч и последующей закалки прокатаны с 15 мм до толщины 8 мм при температуре 460–480°С и до 1 мм при комнатной температуре. Старение в течение разного времени при температурах 150, 180 и 210°С проводили после закалки как литого, так и деформированного сплава.

Подготовку шлифов для микроструктурных исследований производили на шлифовально-полировальной установке Struers Labopol-5. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (СМ) Neophot 30 и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энерго-дисперсионного детектора X-Max 80.

Твердость измеряли стандартным методом Виккерса, ошибка в определении не превышала 3 HV. Испытания на растяжение образцов, отобранных из 1 мм листов, проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 серии Allround в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Испытания на сжатие образцов литого сплава, предварительно гомогенизированных в течение 3 ч при температуре 495°C с последующей закалкой и старением при температуре 180°C в течение 3 ч, проводили при комнатной и повышенной температурах на комплексе Gleeble-3800.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Легирование малыми добавками циркония и иттрия не оказывает существенного модифицирующего влияния на зеренную структуру (рис. 1). Однако, в базовом сплаве AlSi (рис. 1а) зерно сильно неоднородно — 150—750 мкм, в то время как в сплаве AlSiYZr015 зерно имеет размер в интервале 100— 400 мкм. Иттрий оказывает несколько меньшее модифицирующее влияние, чем эрбий, при наличии 0.15% которого в сплаве AlSiErZr размер зерна составляет в среднем 200 мкм [15]. Интерметаллиды типа Al<sub>3</sub>Zr, Al<sub>3</sub>Y и Al<sub>3</sub>(Zr,Y) имеют параметр решет-ки близкий к параметру решетки алюминия, ввиду чего являются весьма эффективными модификато-рами зерна как подложки при кристаллизации.

Микроструктура литого сплава AlSiYZr015 и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области представлены на рис. 2. В микроструктуре отмечено наличие алюминиевого твердого раствора (Al), эвтектики ((Al) + Si) и светлых включений избыточных фаз  $\theta(Al_2Cu)$ , Q(Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>) и (Al,Cu,Y,Si) и (Al,Cu,Y). Аналогичная структура сформирована в сплавах с добавками эрбия и циркония [14, 15]. Фазы  $\theta(Al_2Cu)$ ,  $Q(Al_5Cu_2Mg_8Si_6)$ , образованные основными легирующими элементами: кремнием, медью и магнием, отмечены в структуре белыми прямоугольником и овалом (рис. 2). Частица, выделенная прямоугольником, обогащена только медью и соответствует фазе  $\theta(Al_2Cu)$ . В овале находится частица, обогащенная медью, магнием и кремнием, которая соответствует фазе  $Q(Al_5Cu_2Mg_8Si_6)$ . В выделенном белом круге присутствуют две яркие частицы, обогащенные иттрием и медью – одна продолговатая более светлая и вторая компактная темнее.

Продолговатая частица богатая медью и иттрием, скорее всего, соответствует фазе  $Al_8Cu_4Y$ , которая кристаллизуется в тройных и многокомпонентных сплавах системы Al-Cu-Y [26–30]. Компактная частица содержит в дополнение кремний и может соответствовать фазе  $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ , которая была выявлена в сплаве Al-Cu-Y с примесями кремния и железа [29].

Гомогенизация перед закалкой при 495°С приводит к фрагментации и сфероидизации кремния и растворению неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения θ и Q (рис. 3),



**Рис. 2.** Микроструктура (СЭМ) литого сплава AlSiYZr015 и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (черный прямоугольник).

в результате чего концентрация легирующих элементов в твердом растворе увеличивается (табл. 1). Полное растворение неравновесного избытка фаз происходит после 3 ч отжига, когда концентрация меди и магния в твердом растворе достигает максимума (табл. 1). Частицы фаз  $Al_8Cu_4Y$  и  $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ не изменяют морфологии и не растворяются в процессе гомогенизации (рис. 3). Концентрация Y и Zr в твердом растворе находится в интервале 0.1–0.2%. В результате структура сплава после закалки представлена пересыщенным твердым раствором на основе алюминия, эвтектическим кремнием размером 1–2 мкм, более мелкими частицами иттрий-содержащих фаз.

После закалки с 495°С с выдержкой 3 ч сплав состарен в течение разного времени при температурах 150, 180 и 210°С. Наличие иттрия и циркония не оказывает существенного влияния на кинетику старения и твердость сплава [14]. С увеличением температуры уменьшается время достижения пи-ковой твердости, максимальная твердость достигнута после старения при 150°С в течение 5 ч и 180°С в течение 1 ч (рис. 4).

В табл. 2 представлены результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенной температурах исследованного сплава в сравнении со сплавами AlSi и AlSiErZr015. Предел текучести сплавов с добавками циркония и эрбия или иттрия при комнатной температуре существенно выше, чем в базовом сплаве AlSi. Больший предел текучести объясняется меньшим размером зерна и наличием в структуре дисперсных фаз кристаллизационного происхождения с иттрием или эрбием. При этом сплав AlSiYZr015, имея большее



**Рис. 3.** Микроструктура (СЭМ) сплава AlSiYZr015 после гомогенизации при 495°С в течение 3 ч перед закалкой.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6



**Рис. 4.** Зависимости твердости от времени старения закаленного литого сплава AlSiYZr015.

2022

Элемент	AlSi [15]			AlSiErZr015 [15]			AlSiYZr015		
SJEMENT	литой	1 час	3 часа	литой	1 час	3 часа	литой	1 час	3 часа
Cu	0.5	1.3	1.5	0.5	1.3	1.4	0.6	1.4	1.5
Si	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	0.6	1.1	1.1
Mg	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.4
Y (Er)	_	_	_	0.1-0.2					
Zr	—	—	_	0.1-0.2					

**Таблица 1.** Изменение концентрации легирующих элементов в алюминиевом твердом растворе в зависимости от времени гомогенизации перед закалкой литых сплавов (мас. %)

Таблица 2. Предел текучести на сжатие (МПа) при комнатной и повышенной температурах

Сплав	20°C	200°C
AlSi [15]	$240 \pm 1$	$178 \pm 1$
AlSiErZr015 [15]	$290\pm 6$	$230\pm 8$
AlSiYZr015	$282 \pm 8$	$202 \pm 6$

зерно, чем сплав AlSiErZr015, уступает последнему по величине предела текучести, что особенно заметно при повышенной температуре 200°С. Однако исследуемый сплав обладает большим, чем базовый AlSi пределом текучести.

После прокатки сплав отжигали при 495°C с выдержкой 10 мин, закаливали и старили при температурах 150, 180 и 210°C.

В закалённом с 495°С после прокатки состоянии сплав имеет размер зерна около 10–15 мкм, что соответствует структуре сплава AlSiErZr015 в том же состоянии [15]. Старение после закалки



Рис. 5. Зависимости твердости от времени старения сплава AlSiYZr015 после прокатки и закалки с 495°С с выдержкой 10 мин (вставка — зеренная структура сплава после закалки).

деформированных листов (рис. 5) проходит примерно так же, как и старение после закалки слитков (рис. 4). При этом несколько больший прирост твердости достигнут после старения при 150°С за счет того, что деформация, накопленная при прокатке, активирует низкотемпературное старение. Аналогичные результаты получены на сплаве AlSiErZr015 [15].

Рекристаллизация в сплаве AlSiYZr015 происходит в интервале 300—350°С (рис. 6) так же, как и в сплаве без добавок [14] и с добавками эрбия и циркония [14, 15]. Исследуемый сплав так же, как и AlSiErZr015 после часового отжига при 350°С имеют частично рекристаллизованную структуру (вставки микроструктур на рисунке 6 и [15]).

Листы сплава AlSiYZr015 в закаленном после прокатки и состаренном состоянии имеют предел текучести 289–296 МПа, предел прочности 374– 387 МПа и относительное удлинение 13.5–15.5%. Исследуемый сплав несколько превосходит сплав AlSiErZr015 по показателям, как прочности, так и



**Рис. 6.** Зависимости твердости от температуры отжига в течение 1 часа деформированного сплава AlSiYZr015 и зеренная структура после отжига при 300 и  $350^{\circ}$ C.

Состояние	σ <sub>0.2</sub> , МПа	$\sigma_{_{\rm B}}$ , МПа	δ, %	σ <sub>0.2</sub> , МПа	$\sigma_{_{\rm B}}$ , МПа	δ, %
		AlSiErZr015 [15]		AlSiYZr015		
150°С, 8 часов	$276 \pm 1$	$378 \pm 1$	$14.5\pm2.5$	$289 \pm 1$	$387 \pm 1$	$15.5 \pm 2.2$
180°С, 4 часа	$283\pm1$	$362 \pm 1$	$12.8\pm1.2$	$296 \pm 1$	$374 \pm 1$	$13.5\pm1.6$

**Таблица 3.** Механические свойства сплавов AlSiYZr015 и AlSiErZr015 по результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях

пластичности после старения по одинаковым режимам (табл. 3).

В данном случае, ввиду меньшей стоимости иттрия, легирование силуминов им представляется более перспективным. Легирование иттрием совместно с цирконием повышает эксплуатационные характеристики, как при комнатной температуре, так и при повышенных, в том числе и после термомеханической обработки.

### выводы

Исследовано влияние добавок иттрия и циркония по 0.15% каждого на структуру и механические свойства сплава Al—5Si—1.3Cu—0.5Mg в литом состоянии, после закалки и старения слитка и деформированного листа:

 введение добавок циркония и иттрия приводит к небольшому модифицированию и повышению однородности зеренной структуры литого сплава;

— частицы фаз  $Al_8Cu_4Y$  и  $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ , выявленные в литой структуре, не изменяют морфологии и не растворяются в процессе гомогенизации;

 исследованный сплав за счет меньшего размера зерна и наличия фаз кристаллизационного происхождения имеет предел текучести на сжатие 282 МПа при комнатной температуре и 202 МПа при 200°С, что на 30–40 МПа выше, чем сплав без добавок;

– в закаленном после прокатки и состаренном состоянии сплав AlSiYZr015 имеет предел текучести 289–296 МПа, предел прочности 374–387 МПа и относительное удлинение 13.5–15.5%, превосходя сплав AlSiErZr015 как по прочности, так и по пластичности после старения по одинаковым режимам;

 ввиду меньшей стоимости иттрия, легирование силуминов им представляется более перспективным, чем эрбием.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Nes E.* Precipitation of the metastable cubic Al3Zrphase in subperitectic Al–Zr alloys // Acta Metall. 1972. V. 20. P. 499–506.
- 2. Xin-yu Ü, Er-jun G., Rometsch P., Li-juan W. Effect of one-step and two-step homogenization treatments on

distribution of Al<sub>3</sub>Zr dispersoids in commercial AA7150 aluminium alloy // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2012. V. 22 P. 2645–2651.

- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600°C // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 1182– 1195.
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 114–127.
- Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K., Mochugovskiy A.G., Zadorozhnyy M.Yu., Tabachkova N.Yu., 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.
- Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy V.K. Precipitation behavior of L12 Al<sub>3</sub>Zr phase in Al–Mg–Zr alloy // Mat. Char. 2018. V. 139. P. 30–37.
- 7. *Ma Y., Mishra R.S.* Development of ultrafine-grained microstructure and low temperature (0.48 Tm) superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr // Scr. Mater. 2005. V. 53. P. 75–80.
- 8. *Fuller C.B., Seidman D.N.* Temporal evolution of the nanostructure of Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of Al<sub>3</sub>(Sc<sub>1 − x</sub>Zr<sub>x</sub>) precipitates // Acta Mater. 2005. V. 53. № 20. P. 5415–5428.
- 9. *Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., 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. № 15. P. 5184–5195.
- Zolotorevskiy V.S., Dobrojinskaja R.I., Cheverikin V.V., Khamnagdaeva E.A., Pozdniakov A.V., Levchenko V.S., Besogonova E.S. Evolution of structure and mechanical properties of Al-4.7Mg-0.32Mn-0.21Sc-0.09Zr alloy sheets after accumulated deformation during rolling // Phys. Met Metall. 2016. V. 117. № 11. P. 1163–1169.
- Zolotorevskiy V.S., Dobrojinskaja R.I., Cheverikin V.V., Khamnagdaeva E.A., Pozdniakov A.V., Levchenko V.S., Besogonova E.S. Strength and Substructure of Al– 4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr Alloy Sheets // Phys. Met Metall. 2017. V. 118. № 4. P. 407-414.
- Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Er addition to Al– Si–Mg-based casting alloy: effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties // J. Alloys. Compd. 2017. V. 708. P. 1234–1244.
- 13. *Colombo M., Gariboldi E., Morri A.* Influences of different Zr additions on the microstructure, room and high temperature mechanical properties of an Al–7Si–

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

0.4Mg alloy modified with 0.25% Er // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 713. P. 151–160.

- Barkov R.Yu., Mochugovskiy A.G., Khomutov M.G., Pozdniakov A.V. Effect of Zr and Er Small Additives on Phase Composition and Mechanical Properties of Al– 5Si–1.3Cu–0.5Mg Alloy // Phys Met Metall. 2021. V. 122. № 2. P. 161–168.
- Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Khomutov M.G., Pozdniakov A.V. Effect of the Zr and Er Content on the Structure and Properties of the Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg Alloy // Phys. Met Metall. 2021. V. 122. P. 614–620.
- Pozdniakov A.V., Yarasu V., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy // Mat. Letters. 2017. V. 202. P. 116–119.
- 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 // Met. Sci. Heat Treat. 2017. V. 58. № 9–10. P. 537–542.
- Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu. Effect of impurities on the phase composition and properties of a new alloy of the Al-Y-Er-Zr-Sc system // Metallurgist. 2019. V. 63. № 1-2. P. 79-86.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotorevskiy 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.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu. Microstructure and mechanical properties of novel Al–Y–Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 36. P. 1–6.
- Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Mamzurina O.I., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Proviryakov A.S., Mikhailovskaya A.V., Pozdniakov A.V. Effect of Yb on the Structure and Properties of an Electroconductive Al–Y–Sc Alloy // Phys. Met Metall. 2020. V. 121. № 6. P. 604–609.
- Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Bochvar N.R., Lysova E.V., Tarytina I.E. Effect of yttrium and chromium on the recrystallization of Al–Sc alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2007. V. 2007. P. 335–339.
- Gao H., Feng W., Wang Y., Gu J., Zhang Y., Wang J., Sun B. Structural and compositional evolution of Al3(Zr,Y) precipitates in Al–Zr–Y alloy // Mater. Charact. 2016. V. 121. P. 195–198.
- Cao F, Zhu X., Wang S., Shi L., Xu G., Wen J. Quasi-superplasticity of a banded-grained Al–Mg–Y alloy processed by continuous casting-extrusion // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 690. P. 433–445.

- 25. Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V., Tkachuk E., Zolotorevskiy 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.
- 26. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Y.* Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // Mater. Sci. Technol. 2018. V. 34. № 12. P. 1489–1496.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu, Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu– Y–Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 758. P. 28–35.
- Amer S.M., Barkov R.Y., Yakovtseva O.A., Pozdniakov A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys // Phys of Met and Metall. 2020. V. 121. № 5. P. 476–482.
- 29. Amer S.M., Barkov R.Y., Pozdniakov A.V. Effect of Iron and Silicon Impurities on Phase Composition and Mechanical Properties of Al–6.3Cu–3.2Y Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 10. P. 1002–1007.
- Amer S.M., Barkov R.Y., Pozdniakov A.V. Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu– Y–Zr Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 12. P. 1227–1232.
- Min Li, Hongwei Wang, Zunjie Wei, Zhaojun Zhu The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al-5 wt. % Cu based alloy // Mat. and Des. 2010. V. 31. P. 2483– 2487
- Guoling Mao, Shanguang Liu, Zhen Wu, Congcong Zhu, Wenli Gao. The effects of Y on primary a-Al and precipitation of hypoeutectic Al–Si alloy // Mater. Lett. 2020. V. 271. P. 127795.
- 33. Guoling Mao, Han Yan, Congcong Zhu, Zhen Wu, Wenli Gao. The varied mechanisms of yttrium (Y) modifying a hypoeutectic AleSi alloy under conditions of different cooling rates // J. Alloys Compd. 2019. V. 806. P. 909–916.
- 34. *Новиков И.И.* Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. 299 с.
- Eskin D.G, Suyitno, Katgerman L. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys // Prog. in Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 629–711.
- Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V. Determining the hot cracking index of Al–Si–Cu–Mg casting alloys calculated using the effective solidification range // Int. J. Cast Met. Res. 2014. V. 27. № 4. P. 193–198.
- 37. Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al–Cu–Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation // Phys. Met. Metall. 2012. V. 113. № 11. P. 1052–1060.

# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА AI-Cu-Gd

© 2022 г. М. В. Барков<sup>*a*</sup>, О. И. Мамзурина<sup>*a*</sup>, М. В. Главатских<sup>*a*</sup>, Р. Ю. Барков<sup>*a*</sup>, \*, А. В. Поздняков<sup>*a*</sup>

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

\*e-mail: barkov@misis.ru Поступила в редакцию 13.12.2021 г. После доработки 25.01.2022 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

Проведено исследование влияния примесей железа и кремния на фазовый состав и свойства нового квазибинарного сплава системы Al–Cu–Gd. Микроструктура литого сплава представлена алюминиевым твердым раствором, дисперсной эвтектикой с фазой Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Gd, в которой растворяется около 1% примеси железа, и фазой (AlGdCuSi), примерного состава Al<sub>80</sub>Gd<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub>Si<sub>5</sub>. Высокотемпературная гомогенизация при 600°С приводит к фрагментации и сфероидизации фаз кристаллизационного происхождения, в том числе и фазы образованной примесью кремния. При отжиге деформированных листов при температурах до 250°С разупрочнение, связанное с прохождением процессов возврата и полигонизации, в сплавах с примесями и без протекает примерно одинаково. Полностью структура рекристаллизуется после часового отжига при 300°, при этом средний размер зерна составляет 7.5 мкм и незначительно больше после отжига при 550°С – 11 мкм. После отжига прокатанных сплавов при 100–150°С предел текучести составляет 227–276 МПа при удлинении более 5%. Примеси железа и кремния не оказывают негативного влияния на микроструктуру и механические свойства нового состава.

*Ключевые слова:* алюминиевые сплавы, гадолиний, примеси, микроструктура, фазовый состав, твердость

DOI: 10.31857/S0015323022060031

#### введение

Наличие неизбежных для алюминия примесей железа и кремния может существенно влиять на фазовый состав и, соответственно, структуру алюминиевых сплавов. Морфология фаз с примесями меняется от пластинчато-игольчатой до разветвленной компактной, что может существенно сказаться на пластичности [1, 2]. При разработке новых сплавов необходимо обязательно учитывать влияние примесей. Исследования последних лет показали перспективность систем Al-Ce-Cu [3, 4], Al-Cu-Y [5-10], Al-Cu-Er [6, 9-14], Al-Cu-Yb [15] и Al-Cu-Gd [15] для разработки на их основе новых высокотехнологичных и жаропрочных литейных и деформируемых сплавов. Тройные квазибинарные сплавы этих систем имеют узкий интервал кристаллизации, а эвтектические фазы высокую термическую стабильность [5, 6, 11, 15]. Дополнительное легирование позволяет существенно повысить их прочностные характеристики [7-10, 12-14]. Авторы работ [16, 17], изучая влияние примесей на фазовый состав и свойства тройных сплавов Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, выявили образование в процессе кристаллизации достаточно компактных фаз  $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$  и  $Al_3Er_2Si_2$ . Железо при этом растворялось в другой фазе кристаллизационного происхождения, не образуя грубых пластинчатых частиц. В дополнение кремний в сплавах алюминия с редкоземельными металлами [18-20] приводит к ускорению процессов упрочнения при отжиге. В работе [21] установлено, что добавка иттрия в сплав со скандием и цирконием приводит к образованию фазы (Al,Y,Fe,Si)/Al<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>Y, при этом скандий полностью растворяется в матрице. Наличие примесей в сплаве Al-Y-Er-Zr-Sc несколько снижает эффект упрочнения из-за частичного связывания циркония, эрбия и иттрия в фазы кристаллизационного происхождения с иттрием и эрбием [22]. Малые добавки гадолиния в алюминиевых сплавах, легированных так же цирконием и/или скандием, позволяют повысить эффект от дисперсионного упрочнения [23-26].

Настоящее исследование посвящено изучению влияния примесей железа и кремния на фазовый состав и механические свойства деформируемого сплава Al-4.5Cu-2.5Gd.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплав состава Al-4.5Cu-2.5Gd-0.15Fe-0.15Si (AlCuGdFeSi) выплавлен в печи сопротивления из Al (99.7%), меди (99.9%) и лигатуры Al-10Gd (все составы указаны в мас. %). Расплав заливали в медную водоохлаждаемую изложницу с внутренней полостью 20 × 40 × 100 мм при скорости охлаждения около 15 К/с. Термическую обработку проводили в печах "Nabertherm" и "Snol" с вентилятором и точностью поддержания температуры 1°С. Подготовку шлифов для микроструктурных исследований производили на шлифовально – полировальной установке Struers Labopol-5. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (CM) Zeiss и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энергодисперсионного детектора X-Max 80. Калориметрический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Labsys Setaram. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием дифрактометра Brucker D8 Advanced. Слиток после термической обработки (гомогенизации при 600°С в течение 3 ч с последующей закалкой в воде) был прокатан до толщины 10 мм при температуре 440°С и до 1 мм при комнатной температуре. Отжиг после прокатки проводили при температурах 100–550°С в течение различного времени. Твердость измеряли стандартным методом Виккерса при нагрузке 49 Н и выдержке 15 с. Испытания на растяжение проводили на машине Zwick/Roell Z250 серии Allround с автоматическим датчиком продольной деформации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 иллюстрирует микроструктуру и фазовый состав исследуемого сплава AlCuGdFeSi в литом состоянии. Микроструктура представлена алюминиевым твердым раствором (Al), дисперсной эвтектикой и отдельными более светлыми включениями фазы кристаллизационного происхождения (рис. 1а). Средняя концентрация меди в (Al) составляет 1.4%, гадолиния – 0.2% и кремния – 0.1%. Дисперсная эвтектика состоит из (Al) и фазы, обогащенной медью и гадолинием, в которой также определено около 1% Fe. Основной эвтектической фазой является фаза Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Gd, как и в сплаве без примесей [15]. На рентгенограмме определены пики этой фазы в интервале углов

40°-41° (серая кривая для сплава AlCuGdFeSi). Для сравнения на рис. 16 (черная кривая) также приведена рентгенограмма сплава того же состава без примесей. Более светлые включения в микроструктуре обогащены медью, гадолинием и кремнием. На рентгенограмме сплава с примесями выявлены пики, которых не было в сплаве AlCuGd на углах 31°, 33.5° и 36.8°. Данные пики соответствуют фазе образованной примесью кремния (AlGdCuSi). Согласно точечному анализу в СЭМ эта фаза содержит около 60.5Al, 23Gd, 13Cu и 3.5Si (в массовых %), что в атомных процентах составит 82.5Al, 5.4Gd, 7.5Cu и 4.6Si. C учетом, что фаза достаточно дисперсная, содержание в ней легирующих элементов занижено на фоне алюминиевой матрицы. Однако соотношение элементов в фазе в разных частицах примерно постоянно. И в первом приближении фазу можно записать как Al<sub>80</sub>Gd<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub>Si<sub>5</sub>.

Температура солидуса сплава AlCuGdFeSi составляет  $612^{\circ}$ C, а ликвидуса –  $633^{\circ}$ C (рис. 2).

В соответствие с этим, гомогенизацию слитка проводили при температуре 600°С. В процессе гомогенизации перед закалкой происходит растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения, фрагментация и сфероидизация равновесных интреметаллидов. После 1 ч гомогенизации (рис. 3а) размер частиц избыточных фаз составляет около 1 мкм, увеличение времени до 3 ч приводит к их незначительному росту до 1.5 мкм. При этом частицы фазы (AlGdCuSi) также приобретают компактную сферическую форму (рис. 3б). Шестичасовая гомогенизация при 600°С приводит к еще большему росту частиц, но при этом состав алюминиевого твердого раствора уже не изменяется. После 1 ч содержание меди составляет 1.5%, а после 3 ч выдержки достигает максимума в 1.7%.

Зависимости твердости холоднодеформированного сплава от времени отжига при 100, 180 и 210°С и от температуры отжига в течение 1 ч представлены на рис. 4. Для сравнения результаты сопоставлены с характеристиками сплава AlCuGd близкого состава без примесей [15]. После прокатки твердость листа сплава AlCuGd составляет 103 HV, а сплава с примесями примерна та же -101 HV. Разупрочнение при низких температурах до 250°С в обоих сплавах протекает примерно одинаково. Твердость резко снижается после 0.5 ч с постепенным замедлением после 2 ч и практически не изменяется до 6 ч отжига (рис. 4а). Разупрочнение при температурах до 250°С связано с прохождением процессов возврата и полигонизации. Зеренная структура после часа отжига при 250°С представлена вытянутыми в направлении прокатки волокнами (вставка микроструктуры на



**Рис. 1.** Литая микроструктура и распределение легирующих элементов между фазами (а) (СЭМ) и рентгенограмма (б) сплава AlCuGdFeSi (черная линия – сплав AlCuGd, серая – исследуемый сплав AlCuGdFeSi).

рис. 46). Полностью рекристаллизованная структура со средним размером зерна 7.5 мкм выявлена после отжига при 300°С (вставка микроструктуры на рис. 46). При увеличении температуры отжига до 550°С размер зерна несущественно увеличивается до 11 мкм. При этом сплав с примесями имеет несколько более высокую твердость в сравнение со сплавом близкого состава без примесей. Похожие результаты получены при исследовании влияния примесей на свойства сплавов AlCuY [16] и AlCuEr [17].

Результаты испытаний на одноосное растяжение сплава AlCuGdFeSi в холоднодеформированном состоянии и после последующего отжига представлены в таблице в сравнение со сплавом AlCuGd без примесей. Исследуемый сплав демонстрирует достаточно высокий уровень характеристик механических свойств. Результаты по пределу текучести достаточно хорошо коррелиру-



**Рис. 2.** ДСК-кривые нагрева и охлаждения сплава AlCuGdFeSi.



**Рис. 3.** Микроструктуры сплава AlCuGdFeSi после закалки с 600°С с выдержками 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов; для (б) представлено распределение легирующих элементов между фазами в выделенном прямоугольнике.



**Рис. 4.** Зависимости твердости холоднодеформированных сплавов от времени отжига при 100, 180 и 250°С (а) и от температуры отжига в течение 1 ч (б) (пунктирные линии для сплава AlCuGd, сплошные линии для сплава AlCuGdFeSi).

ют с результатами измерения твердости. После низких температур отжига 100–150°С сплавы с примесями и без имеют примерно одинаковый предел текучести 227–276 МПа при удлинении более 5% для сплава AlCuGdFeSi. После отжига при 250°С различие в величине предела текучести более заметно — 198 МПа для сплава с примесями против 175 МПа в сплаве без примесей.

Примеси железа и кремния не оказывают негативного влияния на механические свойства нового сплава после прокатки и последующего отжига.

Состояние	σ <sub>0.2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %
Деформированное	$287 \pm 5/290 \pm 1$	$315 \pm 5/315 \pm 2$	$4.8 \pm 0.1/2.1 \pm 0.1$
Отжиг 100°С, 1 час	$276 \pm 1/266 \pm 2$	$302 \pm 2/285 \pm 3$	$5.2 \pm 0.2/3 \pm 1$
Отжиг 100°С, 3 часа	$261 \pm 3/254 \pm 3$	$294 \pm 1/278 \pm 4$	$5.8 \pm 0.4/4.2 \pm 0.6$
Отжиг 150°С, 1 час	$236 \pm 2/237 \pm 2$	$261 \pm 2/253 \pm 1$	$5.4 \pm 0.2/5.5 \pm 0.5$
Отжиг 150°С, 3 часа	$233 \pm 2/227 \pm 1$	$253 \pm 2/244 \pm 2$	$5.4 \pm 0.2/4 \pm 1$
Отжиг 250°С, 0,5 часа	$198 \pm 1/175 \pm 4$	$200 \pm 1/182 \pm 3$	$13.0 \pm 0.5/16.0 \pm 1.2$

Таблица 1. Характеристики механических свойств после испытаний на одноосное растяжение в деформированном и отожженном состояниях в сплавах AlCuGdFeSi/AlCuGd [15]

## выводы

Исследовано влияние примесей на фазовый состав и свойства квазибинарного сплава системы Al–Cu–Gd. Примеси железа и кремния не оказывают негативного влияния на микроструктуру и механические свойства нового сплава.

1. В литой структуре выявлено наличие алюминиевого твердого раствора, дисперсной эвтектики с фазой  $Al_8Cu_4Gd$ , в которой растворено около 1% примеси железа, и фазы (AlGdCuSi), примерного состава  $Al_{80}Gd_5Cu_8Si_5$ .

 Гомогенизация при 600°С приводит к фрагментации и сфероидизации фаз кристаллизационного происхождения, в том числе и фазы, образованной с примесью кремния.

3. Разупрочнение, связанное с прохождением процессов возврата и полигонизации, при температурах отжига до 250°С после прокатки в сплавах с примесями и без протекает примерно одинаково. Твердость резко снижается после 0.5 ч с постепенным замедлением после 2 ч и практически не изменяется до 6 ч отжига.

4. Структура полностью рекристаллизуется после часового отжига при 300°С, при этом средний размер зерна составляет 7.5 мкм и незначительно больше после отжига при 550°С – 11 мкм.

5. После отжига прокатанного сплава при 100– 150°С предел текучести составляет 227–276 МПа при удлинении более 5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-79-00193).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zolotorevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting Aluminum Alloys, Alcoa Technical Center, Alcoa Center, PA, United States, 2007. 530 p.
- 2. *ASM HANDBOOK.* Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V. 2. The Materials Information Company, 2010.
- Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al–Ce–Cu alloys in the Al-rich corner // Mater. Sci. Forum 2006. V. 519–521 (PART 1). P. 395–400.
- 4. *Belov N.A., Khvan A.V.* The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5473–5482.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // Mater. Sci. and Tech. 2018. V. 34. № 12. P. 1489–1496.
- Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Pozdniakov A.V. Comparative analysis of structure and properties of quasi-binary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er alloys // Phys. of Met. and Metall. 2020. V. 121. № 5. P. 528–534.

- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu– Y–Zr alloy // Mat. Sci. Eng. A. 2019. V. 758. P. 28–35.
- Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu– Y–Zr Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 12. P. 1227–1232.
- Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al–Cu–Y and Al–Cu–Er systems // Phys. Met. Metall. 2021. V. 122. P. 908–914.
- Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Structure and properties of new wrought Al–Cu–Y and Al–Cu–Er based alloys // Phys. Met. Metall. 2021. V. 122. P. 915–922.
- Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Sarsenbaev Zh., Amer S.M. and Prosviryakov A.S. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy // Phys. Met. Metall. 2019. V. 120(6). P. 614–619.
- Amer S.M., Barkov R.Yu., 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. Tech. 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.
- Amer S.M., Mikhaylovskaya A.V., Barkov R.Yu., Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Yakovtseva O.A., Glavatskikh M.V., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Pozdniakov A.V. Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al–Cu–Er–Zr Alloy // JOM. 2021. V. 73. № 10. P. 3092–3101.
- Amer S., Yakovtseva O., Loginova I., Medvedeva S., Prosviryakov Al., Bazlov A, Barkov R. Pozdniakov A. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al-Cu-Er-Mn-Zr Alloy // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 5345.
- Amer S., Barkov R., Pozdniakov A. Microstructure and Mechanical Properties of Novel Quasibinary Al–Cu–Yb and Al–Cu–Gd Alloys // Metals. 2021. V. 11. P. 476.
- Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Iron and Silicon Impurities on Phase Composition and Mechanical Properties of Al–6.3Cu–3.2Y Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 10. P. 1002–1007.
- 17. Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Impurities on the Phase Composition and Properties of a Wrought Al–6% Cu–4.05% Er Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 5. P. 495–499.
- Vo N.Q., Dunand D.C., Seidman D.N. Improving aging and creep resistance in a dilute Al–Sc alloy by microalloying with Si, Zr and Er // Acta Mater. 2014. V. 63. P. 73–85.
- De Luca A., Dunand D. C., Seidman D. N. Mechanical properties and optimization of the aging of a dilute Al– Sc–Er–Zr–Si alloy with a high Zr/Sc ratio // Acta Mater. 2016. V. 119. P. 35–42.
- 20. *Booth-Morrison C., Seidman D.N., Dunand D. C.* Effect of Er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Si alloys // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 3643–3654.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

# 648

- Pozdniakov A.V., Aytmagambetov A.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Effect of impurities of Fe and Si on the structure and strengthening upon annealing of the Al– 0.2% Zr–0.1% Sc alloys with and without Y additive // Phys. Met. Metall. 2017. V. 118. № 5. P. 479–484.
- Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu. Effect of impurities on the phase composition and properties of a new alloy of the Al-Y-Er-Zr-Sc system // Metallurgist. 2019. V. 63. № 1-2. P. 79-86.
- Karnesky R.A., van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of substituting rare-earth elements for scandium in a precipitation-strengthened Al–0.08 at. % Sc alloy // Scripta Mater. 2006. V. 55. № 5. P. 437–440.
- 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. Mat. Sci. 2006. V. 41. P. 7814–7823.
- 25. Van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Microstructural evolution and creep properties of precipitation-strengthened Al-0.06Sc-0.02Gd and Al-0.06Sc-0.02Yb (at %) alloys // Acta Mater. 2011. V. 59. № 13. P. 5224-5237.
- 26. Cacciamani G., De Negri S., Saccone A., Ferro R. The Al-R-Mg (R = Gd, Dy, Ho) systems. Part I: experimental investigation // Intermetallics. 2003. V. 11. P. 1125–113.
# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295:620.193

# КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА β-СЕZ И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 9S20К ПОСЛЕ АЗОТИРОВАНИЯ

© 2022 г. Ф. З. Бенлареш<sup>а,</sup> \*, Е. Нуисер<sup>b</sup>, Л. Яхья<sup>c</sup>, А. Нуисер<sup>d</sup>

<sup>а</sup> Технологический факультет, Университет Константина 3, Константина, 25000, Алжир <sup>b</sup> Керамическая лаборатория, Университет Константина 1, Константина, 25000, Алжир <sup>c</sup> Технологический факультет, Университет Батна 2, Батна, Алжир <sup>d</sup> Электротехнический факультет, Университет Ум-Аль-Буаги, Ум-Аль-Буаги, Алжир \*e-mail: fatima.benlahreche@univ-constantine3.dz Поступила в редакцию 05.01.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 22.03.2022 г.

Исследовано влияние жидкостного азотирования на электрохимическое поведение и механические свойства двух металлических материалов: титанового сплава β-CEZ и углеродистой стали 9S20K. Полученные микрофотографии отчетливо показывают структурные изменения, происходящие при азотировании, и позволяют определить границы азотированного слоя. Рентгенодифракционный анализ азотированных образцов позволил идентифицировать образующиеся нитриды титана и железа. Определение твердости по Викерсу, выполненное на поперечном сечении азотированных образцов сплава β-CEZ и стали 9S20K, показало увеличение твердости поверхности. Результаты электрохимических измерений свидетельствуют об увеличении стойкости к коррозии для образцов азотированного сплава β-CEZ по сравнению с необработанными образцами. Полученные результаты свидетельствуют, что азотирование позволяет улучшить механические свойства и электрохимическое поведение углеродистой стали 9S20K, однако азотирование титанового сплава β-CEZ приводит к улучшению только механических свойств, а его электрохимические свойства при этом ухудшаются.

*Ключевые слова:* β-CEZ, 9S20K, азотирование, рентгеновское излучение, определение электрохимических свойств

DOI: 10.31857/S0015323022060055

## **ВВЕДЕНИЕ**

Химико-термическая обработка поверхности включает в себя набор эффективных методов реализации гетерогенных реакций газ/твердое тело или жидкость/твердое тело, выполняемых, как правило, для сплавов на основе железа и позволяющих улучшить их поверхностные свойства.

Действительно, можно изменить химический состав поверхности путем диффузии одного или нескольких насыщающих элементов. Вследствие этого после обработки на поверхности образуется градиент твердости, сопровождающийся повышением износостойкости, усталостной прочности и коррозионной стойкости за счет повышения механических характеристик поверхности. Процессы химико-термической обработки различаются в зависимости от диффундирующих (насыщающих) элементов, обрабатываемымых материалов и насыщающих сред [1–3].

Азотирование представляет собой химико-термический процесс насыщения поверхности металлических материалов азотом [4, 5]. Азотирование выполняется в соляных ваннах (цианиды-цианаты), в газовой фазе (NH<sub>3</sub>), и, наконец, с использованием плазмы (N<sub>2</sub>). Обычная температура обработки в соляных ваннах (500–600°С) значительно ниже, чем при науглероживании, что позволяет уменьшить деформацию металлических деталей.

Влияние плазменного азотирования на коррозионные свойства нержавеющей стали 304 изучали Каминский с соавторами [6], результаты электрохимических измерений свидетельствуют об увеличении стойкости к коррозии стали 304 после плазменного азотирования.

Титан и его сплавы находят широкое применение благодаря своим замечательным свойствам, в частности, исключительной стойкости к коррозии, по причине своей высокой химической инертности в сочетании с малым удельным весом по сравнению со сталью [7–12]. Они обладают хорошими механическими свойствами и имеют довольно высокую температуру плавления [13, 14].

1000111 <b>4</b> 0 10 11						
Al	Sn	Zr	Мо	Cr	Fe	Ti
5	4	4	4	2	1	Остальное

Таблица 1. Химический состав сплава β-СЕΖ (вес. %)

Таблица 2.	Химический	состав стали	9S20K	(вес. %	)
------------	------------	--------------	-------	---------	---

С	Mn	Si	Р	S	Fe
≤0.12	1.10-0.75	0.10-0.35	≤0.03	0.08-0.13	Остальное

Поэтому эти материалы широко применяются в авиационно-космической промышленности и в автомобилестроении. Также они используются для изготовления химических реакторов из-за их высокой инертности ко многим агрессивным средам, например, содержащим хлор [15—17].

Стали и сплавы железа являются самыми известными материалами, применяемыми при изготовлении инструментов и станков, в стротельстве, автомобилестроении, а также в авиационнокосмической промышленности, благодаря своим хорошим механическим свойствам [18–23].

Согласно Аламьери с соавторами [24] коррозия низколегированных сплавов является является неизбежным, но допускающим контролирование явлением. Одним из основных способов предотвращения коррозии является использование ингибиторов коррозии. Кроме того, во многих случаях использование стали и титановых сплавов ограничивается из-за их плохих трибологических свойств и необходимо выполнять обработку поверхности.

Целью данной работы является сравнительное исследование влияния азотирования на физикохимические свойства титанового сплава β-CEZ и углеродистой стали 9S20K.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Первым исследуемым материалом был сплав β-CEZ на основе титана (Ti–5Al–4Sn–4Zr–4Mo– 2Cr–1Fe), поставляемый компанией CEZUS (Франция) в виде цилиндрических прутков, разрезаемых затем на требуемые размеры. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Таблица 3.	Состав	соляной ванны
------------	--------	---------------

Компонента	Массовая доля
CNO <sup>-</sup>	От 30 до 38%
CN <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	От 18 до 20%
CN <sup>-</sup>	От 0 до 3%

Вторым исследуемым материалом была конструкционная углеродистая сталь 9S20K, используемая для изготовления ответстственных механических деталей. Химический состав стали приведен в табл. 2.

Перед обработкой образцы полировали наждачной бумагой с различной степенью зернистости, а затем подвергали ультразвуковой очистке. Азотирование выполняли в течение 3 ч при температуре 585°C, согласно процедуре TENIFER (TF1).

Процесс TENIFER является запатентованным способом химико-термической обработки. Он основан на использовании соляной ванны с цианатом щелочного металла, состав которой указан в табл. 3.

Состав соляной ванны постоянно регулировали путем дозирования химических компонент для ограничения содержания водяного пара и аммиака, и ее эффективность проверяли микрографическим анализом контрольного образца.

Электрохимические измерения выполняли с помощью потенциостата/гальваностата EG&G 283, соединенного с тремя классическими ячейками из стекла: рабочий электрод, вспомогательный электрод из платины и насыщенный каломельный электрод сравнения (SCE). Потенциодинамические поляризационные кривые были построены при изменении потенциала в широких пределах со скоростью сканирования 0.5 мВ/с, используя программу Soft Corr III. Агрессивной средой являлся 3% раствор NaCl (вес. %).

Спектр электрохимического импеданса в широком диапазоне частот от  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц был получен, используя программу Power Suite.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографические характеристики материала в состоянии поставки. На рис. 1 изображена двухфазная микроструктура ( $\alpha + \beta$ ) сплава  $\beta$ -CEZ, эта структура образуется после распада метастабильной бета-фазы.

Сталь 9S20К имеет двухфазную микроструктуру (рис. 2), состоящую из феррита (α) и перлита.



**Рис. 1.** Микрофотография сплава  $\beta$ -CEZ в исходном состоянии.



**Рис. 2.** Микрофотография стали 9S20K в исходном состоянии.



Рис. 3. Микрофотография азотированного сплава  $\beta$ -CEZ.

Металлографические характеристики двух материалов после азотирования. Микроскопическое исследование позволяет определить границы азотированного слоя. Как видно из рис. 3 и 4; мы различаем две зоны: белая зона, соответствующая соединяющему слою, и менее контрастная зона, представляющая диффузионный слой [25–29].

Рентгенодифракционный анализ (XRD). Рентгенодифракционный анализ выполняли для обеспечения нормального протекания процесса азотирования и для определения природы образовавшихся соединений.

Полученная дифрактограмма (рис. 5) свидетельствует об образовании основных соединений TiN,  $Ti_2N$  (наиболее значимые пики). Это подтверждает эффективность обработки, выполненной в соответствии с указанными выше условиями.

Последствием такой обработки стало возникновение градиента азота в твердом растворе α-ти-



**Рис. 4.** Микрофотография азотированной стали 9S20K.

тана на глубине несколько сотых долей миллиметра с образованием на внешней поверхности слоя из нитридов титана TiN и  $Ti_2N$  толщиной несколько микрон. Соединение TiN имеет гранецентрированную кубическую структуру, тогда как соединение  $Ti_2N$  имеет тетрагональную структуру.

Дифрактограмма азотированной стали 9S20K изображена на рис.6, на которой четко видно образование нитридов железа  $\varepsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>N) с гексагональной структурой и  $\gamma'$  (Fe<sub>4</sub>N) с гранецентрированной кубической структурой.

Наблюдается высокий пик, соответствующий нитриду γ', что свидетельствует о насыщении поврехности образца азотом [4].

Определение микротвердости. Целью данного испытания является механическая проверка качества азотированного слоя. Микротвердость по Викерсу определяли в поперечном сечении образцов при нагрузке 30 г. Твердость уменьшается



**Рис. 5.** Дифрактограмма азотированного сплава  $\beta$ -CEZ.



**Рис. 7.** Профиль твердости азотированного сплава  $\beta$ -CEZ.

в направлении от поверхности в глубину образца. Действительно, выполненная обработка поверхности привела к структурному упрочнению. Профиль твердости в зависимости от глубины приведен на рис. 7.

Поверхностная твердость азотированного титанового сплава  $\beta$ -CEZ составляет порядка 542 HV, тогда как в глубине образца равна 281 HV (рис. 7). Поверхностная твердость азотированного титанового сплава почти в 1.9 раз больше, чем твердость в глубине ообразца. Действительно, выполненная обработка поверхности привела к структурному упрочнению.

Как видно из рис. 8, поверхностная твердость азотированной стали 9S20K составляет порядка 462 HV, тогда как в глубине образца равна 158 HV. Поверхностная твердость азотированной стали 9S20K почти в три раза больше, чем в глубине образца. Это может быть объяснено непосредствен-



Рис. 6. Дифрактограмма азотированной стали 9S20K.



**Рис. 8.** Профиль твердости азотированной стали 9S20K.

ной диффузией азота от поверхности в глубину образца.

Потенциодинамическая поляризация. Потенциодинамические поляризационные кривые для титанового сплава  $\beta$ -CEZ и стали 9S20K до и после азотирования строили в полулогарифмическом масштабе (рис. 9 и 10).

На рис. 9 схематически изображены анодные поляризационные кривые титанового сплава  $\beta$ -CEZ в 3% растворе NaCl до и после азотирования. Коррозионный потенциал смещается в анодном направлении при увеличении интенсивности коррозионного тока. Необработанный сплав  $\beta$ -CEZ обладает способностью самопроизвольно образовывать на своей поверхности стабильный, уплотненнный и самовосстанавливающийся оксидный слой, что обеспечивает ему исключительную стойкость к коррозии, это явление известно как пассивация.



**Рис. 9.** Потенциодинамические кривые сплава  $\beta$ -CEZ до (Untreated) и после азотирования (Nitrited).

На поверхности азотированного сплава  $\beta$ -CEZ образуется азотированный слой, состоящий в основном из нитридов титана TiN и Ti<sub>2</sub>N. Этот слой менее насыщен азотом и отличается определенной пористостью, что облегчает проникновение агрессивной жидкости, а также растворение материала. Образующаяся пористая оксидная пленка нестабильна и подвергается агрессивному воздействию до полного разрушения.

На рис. 9 видно небольшое смещение коррозионного потенциала азотированного сплава  $\beta$ -CEZ в положительном направлении от -388 до -318 мВ (SCE). Плотность коррозионного тока азотированного и необработанного образцов составляет соответственно 0.48 и 0.051 мкА/см<sup>2</sup>, плотность коррозионного тока необработанного образца примерно в 10 раз меньше, чем для образца после азотирования, а поляризационное сопротивление умень-



**Рис. 10.** Потенциодинамические кривые стали 9S20К до и после азотирования.

шается после азотирования, следовательно, электрохимическое поведение ухудшается.

На рис. 10 приведены потенциометрические кривые углеродистой стали 9S20K до и после азотирования. Низколегированная сталь 9S20K имеет плохие коррозионные характеристики, особенно в средах, содержащих хлор. Коррозионный потенциал азотированной стали 9S20K смещается в положительном направлении от -902 до -817 мВ (SCE), наблюдается уменьшение интенсивности коррозионного тока и увеличение поляризационного сопротивления.

По сравнению с необработанным состоянием азотирование стали 9S20К приводит к повышению стойкости к коррозии за счет образования нитридных фаз  $\gamma$  (Fe<sub>4</sub>N) и  $\varepsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>N), обогащенных азотом, и менее пористых, что приводит к улучшению коррозионных характеристик. В табл. 4 при-

	Коррозионный потенциал <i>Е</i> <sub>Согг</sub> , мВ	Коррозионный ток I <sub>Corr</sub> , мкА/см <sup>2</sup>	Поляризационное сопротивление <i>R</i> <sub>p</sub> , кОм см <sup>2</sup>
Необработанный сплав β-CEZ	-388	0.051	403
Азотированный сплав β-CEZ	-318	0.48	39.2
Необработанная сталь 9820К	-902	19	467
Азотированная сталь 9S20K	-817	2	4522

Таблица 4. Параметры коррозии сплава β-СЕΖ и стали 9S20К до и после азотирования

**Рис. 11.** Диаграмма Найквиста сплава  $\beta$ -CEZ в 3% растворе NaCl до и после азотирования.

200000

 $Z_{\rm Re}$ , Ом

100000

Beta CEZ Untreated

Beta CEZ Nitrided

300000

400000



**Рис. 13.** Диаграмма Боде сплава β-CEZ в 3% растворе NaCl до и после азотирования.

ведены основные результаты, полученные для потенциодинамической поляризации.

Спектроскопия электрохимического импеданса. Для лучшего понимания электрохимического поведения этих двух материалов был применен очень эффективный метод, основанный на частотном анализе и представляющий собой спектроскопию электрохимического импеданса (E.I.S).

Изображенная на рис. 11 диаграмма Найквиста для необработанного и азотированного сплава β-CEZ представляет собой дугу окружности с одной постоянной времени. Уменьшение размера дуги свидетельствует о значительном уменьшении сопротивления переносу заряда.



**Рис. 12.** Диаграмма Боде сплава β-CEZ в 3% растворе NaCl до и после азотирования.



**Рис. 14.** Диаграмма Найквиста стали 9S20К в 3% растворе NaCl до и после азотирования.

Диаграмма Боде (логарифм импеданса в зависимости от логарифма частоты), изображенная на рис. 12, имеет линейный характер с наклоном *n*, составляющим 0.79 и 0.78 для необработанного и азотированного сплава β-CEZ соответственно.

Изображенная на рис. 13 диаграмма Боде показывает изменение фазового сдвига  $\theta$  в зависимости от частоты. Увеличение фазового сдвига является явным признаком уплотненности слоя, образующегося при азотировании, особенно соединительного слоя.

Диаграмма Найквиста стали 9S20К в 3%-ном растворе NaCl до и после азотирования, изображенная на рис. 14, представляет собой дугу окруж-

 $-Z_{\text{Im}}, \text{OM}$ 

350000

300000

250000

200000

150000

100000

50000

**1**0 0



**Рис. 15.** Диаграмма Боде стали 9S20K в 3% растворе NaCl до и после азотирования.

ности, азотирование приводит к увеличению размера дуги. Чем больше размер дуги, тем выше стойкость к коррозии. Сопротивление переносу заряда для необработанной стали 9S20K составляет порядка 482 Ом, а после азотирования равно 4684 Ом. Азотирование значительно улучшаеть коррозионное поведение этой стали в 3%-ном растворе NaCl.

После азотирования показатель (*n*) равен 0.76 и максимальныйфазовый сдвиг составляет 78°, поэтому азотирование повышает уплотненность поверхности азотированной стали 9S20K.

Аналогично, диаграммы Боде для стали 9S20K показаны на рис. 15 и 16. В табл. 5 приведены параметры импеданса исследованных образцов.



**Рис. 16.** Диаграмма Боде стали 9S20К в 3%-ном растворе NaCl до и после азотирования.

# выводы

В настоящей работе исследовано влияние азотирования в соляной ванне на механические свойства и электрохимическое поведение титанового сплава  $\beta$ -CEZ и углеродистой стали 9S20K. Были получены микрофотографии азотированного сплава  $\beta$ -CEZ и стали 9S20K, позволившие определить границы азотированного слоя. Рентгенодифракционный анализ дал возможность идентифицировать образующиеся нитриды титана и железа.

При определении микротвердости по Викерсу выявлено увеличение поверхностной твердости

	$R_{\rm tc}$ , Ом см <sup>2</sup>	$Q$ , m $Om^{-1} c^n cm^{-2}$	п	$ heta_{max}$ , град
Необработанный сплав β-CEZ	415.9	23.3	0.79	78
Азотированный сплав β-CEZ	40.8	15.30	0.78	75
Необработанная сталь 9S20K	482	13.28	0.58	62
Азотированная сталь 9S20K	4684	9.5	0.76	78

Таблица 5. Параметры импеданса сплава β-CEZ и стали 9S20K до и после азотирования

этих двух материалов после азотирования за счет образования ниридов титана и железа.

Поляризационные кривые сплава β-CEZ в 3% щелочном растворе NaCl, построенные до и после азотирования, показали смещение коррозионного потенциала в положительном направлении при увеличениии плотности коррозионного тока и значительном уменьшении поляризационного сопротивления.

Спектр импеданса (Диаграммы Найквиста и Боде) необработанного и азотированного сплава β-CEZ показал уменьшение сопротивления переносу заряда для азотированного сплава β-CEZ.

Поляризационные кривые стали 9S20K в той же самой среде и при тех же условиях, построенные до и после азотирования, показали смещение коррозионного потенциала в положительном направлении при уменьшении плотности коррозионного тока и увеличении поляризационного сопротивления.

Спектр импеданса необработанной и азотированной стали 9S20K показал увеличение сопротивления переносу заряда для азотированной стали 9S20K.

Такое коррозионное поведение двух материалов связано с природой, а также с различной структурой слоев (нитрида титана и нитрида железа), образующихся при азотировании.

Можно сделать вывод, что азотирование улучшает механические свойства и электрохимическое поведение углеродистой стали 9S20K, тогда как такая же обработка титанового сплава β-CEZ приводит к улучшению только его механических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pinedo C.E., Monteiro W.A.* Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 147–150.
- Alsaran A., Karakan M., Celik A. The investigation of mechanical properties of ion-nitrided AISI 5140 lowalloy steel // Mater. Character. 2002. V. 48. P. 323–327.
- Sirin S.Y., Kaluc E. Structural surface characterization of ion nitrided AISI 4340 steel // Mater. Des. 2012. V. 36. P. 741–747.
- Benlahreche F.Z., Nouicer E. Improvement of Surface Properties of Low Carbon Steel by Nitriding Treatment // Acta Phys. Pol. A. 2017. V. 131. P. 20–23.
- Altinsoy I., Onder K.G., Celebi Efe F.G., Bindal C. Gas Nitriding Behaviour of 34CrAlNi<sub>7</sub> Nitriding Steel // Acta Phys. Pol. A. 2014. V. 125. P. 414–416.
- Kamiński J., Małkiewicz K., Rębiś J., Wierzchoń T. The Effect of glow discharge nitriding on the corrosion resistance of stainless steel orthodontic arches in artificial saliva solution // Arch. Metall. Mater. 2020. V. 65. P. 375–384.

- Nouicer E., Benlahreche F.Z., Nouicer A. Spectroscopic characterization of titanium alloy surface in a biological medium // Acta Phys. Pol. A. 2017. V. 131. P. 28–31.
- Cai Z., Shafer T., Watanabe I., Nunn M.E., Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 213–218.
- Gurappa I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions // Mater. Character. 2002. V. 49. P. 73–79.
- Huang Y.Z., Blackwood D.J. Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at different sweep rates // Electrochimica Acta. 2005. V. 51. P. 1099– 1107.
- Marino C.E.B., Mascaro L.H. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: Dissolution process of the oxide barrier // J. Electroan. Chem. 2004. V. 568. P. 115–120.
- Utomo E.P., Herbirowo S., Puspasari V. Thaha Y.N. Characteristics and corrosion behavior of Ti-30Nb-5Sn alloys in histidine solution with various NaCl concentrations // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. P. 592–601.
- Gurrappa I., Venugopala Reddy D. Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions // J. Alloys Compounds. 2005. V. 390. P. 270–274.
- Khaled M.M., Yilbas B.S., Al-Qaradawi I.Y., Coleman P.G., Abdulmalik D., Seddigi Z.S., Abulkibash A., Abu-Sharkh B.F., Emad M.M. Corrosion properties of duplex treated Ti–6Al–4V alloy in chloride media using electrochemical and positron annihilation spectroscopy techniques // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 932–937.
- 15. *Khelfaoui Y., Kerkar M., Bali A., Dalard F.* Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 200. P. 4523–4529.
- Monticelli C., Frignani A., Bellosi A., Brunoro G., Trabanelli G. The corrosion behaviour of titanium diboride in neutral chloride solution // Corrosion Sci. 2001. V. 43. P. 979–992.
- Almeida E., Costa M.R., De Cristofaro N., Mora N., Catalá R., Puente J.M., Bastidas J.M. Titanium passivated lacquered tinplate cans in contact with foods // Corrosion Eng., Sci. Technology. 2005. V. 40. P. 158– 164.
- Franz C., Besserdich G., Schulze V., Mueller H., Loehe D. Influence of transformation plasticity on residual stresses and distortions due to the heat treatment of steels with different carbon contents // J. Phys. IV. 2004. V. 120. P. 481–488.
- Slovacek M. Application of numerical simulation of heat treatment in industry // J. Phys. IV. 2004. V. 120. P. 753–760.
- Srikanth S., Saravanan P., Joseph A., Ravi K. Surface Modification of Commercial Low-Carbon Steel using Glow Discharge Nitrogen Plasma and its Characterization // J. Mater. Eng. Performance. 2013. V. 22. P. 2610–2622.
- 21. Brühl S.P., Cabo A., Tuckart W., Prieto G. Tribological behaviour of nitrided and nitrocarburized carbon steel

used to produce engine parts // Industrial Lubrication And Tribology. 2016. V. 68. P. 125–133.

- Vaghani M., Vasanwala S.A., Desai A.K. Stainless Steel As A Structural Material: State Of Review // Int. J. Engineering Research and Applications. 2014. V. 4. P. 657–662.
- Karthiga N., Praveena J.M., Deepika A., Fathima A.J.A., Bhuvaneshwari R., Christina G.D., Mary V.D., Renuga Devi N., Umasankareswari T., Rajendran S. Influence of Roseday-5 tablet on corrosion resistance of SS 316L in artificial saliva // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. P. 595–606.
- Alamiery A., Mahmoudi E., Allami T. Corrosion inhibition of low-carbon steel in hydrochloric acid environment using a Schiff base derived from pyrrole: gravimetric and computational studies // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. P. 749–765.

- Bell T., Sun Y., Suhadi A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising // Vacuum. 2000. V. 59. P. 14–23.
- Chiu L.H., Wu C.H., Chang H. Wear behavior of nitrocarburized JIS SKD61 tool steel // Wear. 2002. V. 253. P. 778–786.
- 27. *Hoffmann F.T., Mayr P.* ASM Handbook: Friction, Lubrication, and Wear Technology, OH: ASM International. Metal Park. 1992. V. 18. P. 1783.
- Podgornik B., Hogmark S. Surface modification to improve friction and galling properties of forming tools // J. Mater. Proces. Techn. 2006. V. 174. P. 334–341.
- Aydin H., Bayram A., Topçu Ş. Effect of different nitriding processes on the friction coefficient of 304 austenitic and 420 martensitic stainless steels // Industrial Lubrication and Tribology. 2013. V. 65. P. 27–36.

# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

# ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ И ЭРБИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТАРЕНИЕ СПЛАВА AI–Zn–Mg–Cu–Zr С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

© 2022 г. М. В. Главатских<sup>а, \*</sup>, Р. Ю. Барков<sup>а</sup>, М. Г. Хомутов<sup>а</sup>, А. В. Поздняков<sup>а</sup>

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

\*e-mail: glavatskikh@edu.misis.ru Поступила в редакцию 24.01.2022 г. После доработки 17.03.2022 г. Принята к публикации 22.03.2022 г.

С использованием термодинамических расчетов, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии исследован фазовый состав сплава Al-Zn-Mg-Cu-Zr с избытком меди и дополнительно легированного иттрием или эрбием. В сплаве AlZnMgCuZrY отмечено наличие фаз (Al), T, Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Y и AlMgY кристаллизационного происхождения. В сплаве с эрбием AlZnMgCuZrEr выявлено наличие трех дополнительных интерметаллидов кроме T-фазы: два интерметаллида состава близкого к фазе  $Al_8Cu_4Er$  и один состава Al<sub>3</sub>Er. В одной из частиц фазы Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Er обнаружено примерно 2 мас. % Fe. Старение при температуре 150°С показывает больший прирост твердости в сплаве с эрбием при одинаковом достигнутом уровне твердости во всех сплавах. Перестаривание при 210 и 250°С протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия при одинаковом уровне упрочнения. С учетом, что кинетику старения определяет в основном состав (Al), то различия можно объяснить более бедным по основным элементам цинку, магнию и меди твердым раствором и дисперсоидами, образованными при гомогенизации перед закалкой в сплавах с добавками. Сплавы с добавками иттрия и эрбия незначительно уступают по пределу текучести при повышенных температурах, что, вероятно, связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы, но отличаются лучшей технологичностью при литье.

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

DOI: 10.31857/S0015323022060067

# введение

При содержании цинка на уровне 3-7 мас. % и магния 1-4.5 мас. % в сплавах на основе системы Al-Zn-Mg-Cu обычно достигается максимальное упрочнение после закалки и старения [1–3]. Однако сплавы с таким соотношением Zn/Mg (более 1) обладают низким сопротивлением коррозии [2, 3] и высокой склонностью к образованию горячих трещин [4]. Сочетать достаточно высокие механические, коррозионные и технологические свойства можно при соотношении Zn/Mg примерно равном 1 [2-6]. Повышения технологичности при литье сплавов на основе системы Al-Zn-Mg возможно достичь за счет легирования эвтектикообразующими элементами [5-9]. Легирование редкоземельными и переходными металлами, в частности, цирконием способствует модифицированию зеренной структуры и упрочнению за счет образования дисперсоидов [10–16]. При этом в сплавах формируется структура, обеспечивающая хорошие удлинения при сверхпластической деформации и высокий уровень свойств после деформации [17-22].

Квазибинарные сплавы тройных систем Al-Cu-Y [23, 24] и Al-Cu-Er [24, 25], представляют большой интерес благодаря узкому интервалу кристаллизации и высокой термической стабильности фаз кристаллизационного происхождения. Дополнительное легирование цирконием позволяет существенно повысить характеристики механических свойств за счет выделения дисперсоидов Al<sub>3</sub>(Zr,Y) [26] и Al<sub>3</sub>(Zr,Er) [27, 28]. В результате литейные и деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er отличаются достаточно высокой прочностью, как при комнатной, так и при повышенных температурах [28-32]. Данная работа посвящена изучению влияния легирования иттрием и эрбием на фазовый состав и упрочнение при старении сплава системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr с повышенным содержанием меди.



**Рис. 1.** Политермический разрез Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-(0-0.25)Zr (а) и кривая неравновесной кристаллизации сплава Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-0.2Zr (б) (штриховая линия на (б) – равновесная кривая).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы для исследования выплавлены в печи сопротивления из Al (99.99%), цинка (99.9%), магния (99.9%) меди (99.9%), лигатур Al-5Zr, Al-10Y и Al-10Er. Сплавы заливали в графитовую изложницу с внутренней полостью 15 × 60 × 150 мм при скорости охлаждения около 15 К/с. Термическую обработку проводили в печах "Nabertherm" и "Snol" с вентилятором и точностью поддержания температуры 1°С. Подготовку шлифов для микроструктурных исследований осуществляли шлифовально-полировальной на установке Struers Labopol-5. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энерго-дисперсионного детектора Х-Мах 80. Калориметрический анализ выполнен на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Labsys Setaram. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием дифрактометра Brucker D8 Advanced. Термодинамические расчеты проводили с использованием программы Thermo-Calc в базе данных TCAL4.

Показатель горячеломкости (ПГ) определяли по "карандашной" пробе путем трех заливок в стальной кокиль стрежней разного диаметра с переходными сечениями [4, 7]. Твердость измеряли стандартным методом Виккерса. Комплекс Gleeble-3800 использован для испытаний на сжатие при комнатной и повышенных температурах 150, 200 и 250°С со скоростью 4 мм/мин.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основываясь на ранее проведенных исследованиях [7, 8], содержание основных добавок цинка и магния выбрано по 4.5 мас. %. Медь в высокопрочных сплавах обычно вводят на уровне 1.5 мас. %, чтобы при гомогенизации она полностью переходила в алюминиевый твердый раствор (Al). В данной работе в базовый сплав введено 2.5 мас. % меди. Избыток меди необходим для сплавов с иттрием и эрбием для образования высокотемпературных эвтектических фаз  $Al_8Cu_4Y$  и  $Al_8Cu_4Er$  [17–22]. В соответствии с этим концентрации иттрия и эрбия выбраны 0.4 и 1 мас. % соответственно, для соблюдения атомного соотношения Cu/Y и Cu/Er равного 4. Цирконий, как известно существенно повышает ликвилус алюминиевых сплавов. Для определения содержания циркония проведен расчет политермического разреза Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-(0-0.25)Zr (рис. 1а). Согласно разрезу, при увеличении содержания циркония с 0.05 до 0.25 мас. % ликвидус возрастает примерно с 680 до 800°С. Во избежание потерь легкоплавких элементов при выплавке сплавов, концентрация циркония выбрана равной 0.2 мас. %, когда температура ликвидуса составляет 770°С. Согласно кривой неравновесной кристаллизации по модели Шайля (расчет в программе Thermo-Calc) в сплаве при кристаллизации образуются фазы Al<sub>3</sub>Zr, (Al), S (Al<sub>2</sub>CuMg) и T (AlZnMgCu).

При этом доля эвтектики (Al) + S очень мала – около 2% (вставка на рис. 16).

На рис. 2 приведены микроструктуры слитков исследованных сплавов. Согласно результа-



**Рис. 2.** Литая микроструктура (СЭМ) сплавов AlZnMgCuZr (a), AlZnMgCuZrY (б) и AlZnMgCuZrEr (в) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белые прямоугольники).

там анализа химического состава с помощью СЭМ, содержание цинка в сплавах составило 4.8–5.1 мас. %, магния – 4.1–4.2 мас. %, меди 2.4–2.6 мас. %, циркония – 0.2 мас. %, иттрия и эрбия по 0.4 мас. % и 1 мас. % соответственно. В базовом сплаве AlZnMgCuZr помимо (Al) присутствует дисперсная эвтектика с фазой T (рис. 2a). Цирконий полностью растворен в (Al). Фазы S в структуре не выявлено. Фазовый состав подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 3) – на рентгенограмме отмечены пики от (Al) и T-фазы. После введения иттрия в сплаве AlZnMgCuZrY отмечено наличие двух интерметаллидов, обогащенных медью и иттрием (частицы фаз выделены



Рис. 3. Рентгенограммы исследованных сплавов.

кругами на рис. 26) и магнием и иттрием (частица фазы выделена овалом на рис. 26). Фаза богатая медью и иттрием соответствует соединению Al<sub>8-</sub> Си<sub>4</sub>Y, что подтверждается наличием пиков на рентгенограмме (рис. 3). Данных о тройной фазе AlMgY нет в базе данных, однако ранее было выявлено наличие подобной фазы в сплаве Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Y [33]. В сплаве с эрбием AlZnMg-CuZrEr отмечено наличие трех дополнительных интерметаллидов: два состава близкого к фазе Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Er (выделения овалом и прямоугольником на рис. 2в) и один состава Al<sub>3</sub>Er. Соответствуюшие пики выявлены на рентгенограмме (рис. 3). В одной из частиц фазы Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Er отмечено наличие примерно 2 мас. % Fe (частица выделена овалом на рис. 2в). Железо является неотъемлемой примесью алюминия и попадает в сплав, в том числе из лигатур. Железо предположительно замещает часть атомов меди в фазе, в таком случае ее можно записать как Al<sub>8</sub>(Cu,Fe)<sub>4</sub>Er. При этом отдельных пиков от этой фазы не отмечено на рентгенограмме (рис. 3). Растворение примеси железа в фазах Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Y и Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Er было отмечено ранее в работах [34, 35]. Концентрация иттрия и эрбия в (Al) составляет 0.1–0.2 мас. %, а цирконий также как и в базовом сплаве не образовал интерметаллидов и полностью растворился в матрице.

Температура солидуса сплава AlZnMgCuZr составляет 477°С (рис. 4), что хорошо согласуется с результатами расчетов. Два пика на ДСК-кривой при нагреве соответствуют реакциям плавления *T*- и *S*-фаз соответственно, что также подтверждают расчеты. В сплавах AlZnMgCuZrY и AlZn-MgCuZrEr при нагреве выделен один основной первый пик при температуре солидуса и высокотемпературные пики в интервале 540–580°С, соответствующие реакциям с интерметаллидами, обогащенными иттрием и эрбием.



Рис. 4. ДСК-кривые нагрева исследованных сплавов.

Сплавы гомогенизировали при 465°С в течение 1, 3 и 6 ч. В процессе гомогенизации происхолит растворение неравновесного избытка фазы *Т* и сопутствующее насыщение цинком, магнием и медью (Al). После трех часов выдержки структура практически не изменяется и содержание элементов в твердом растворе стабилизируется. При этом содержание основных твердорастворных упрочнителей в сплавах с иттрием и эрбием несколько меньше из-за образования при кристаллизации нерастворимых интерметаллидов. Микроструктура после трехчасовой гомогенизации перед закалкой представлена на рис. 5. Параллельно в сплавах должна проходить гетерогенизация с выделением  $L1_2$  дисперсоидов фаз  $Al_3(Zr)$ , Al<sub>2</sub>(Zr,Y) и Al<sub>2</sub>(Zr,Er).

После трехчасовой гомогенизации при 465°С и закалки твердость сплавов AlZnMgCuZr, AlZnMgCuZrY и AlZnMgCuZrEr составила 98, 91 и 88 HV соответственно (рис. 6). Последующее старение при температуре 150°С показывает больший прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом достигнутом уровне твердости во всех сплавах. Достижение пика твердости после старения при 180°С сокращается до 1-3 ч, при этом сплав с эрбием начинает уступать в величине упрочнения. Перестаривание при температурах 210 и 250°С протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. С учетом, что кинетику старения определяет в основном состав (Al), а во всех сплавах по



**Рис. 5.** Микроструктура (СЭМ) сплавов AlZnMgCuZr (a), AlZnMgCuZrY (б) и AlZnMgCuZrEr (в) после гомогенизации при 465°С с выдержкой 3 ч и закалки, и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белые прямоугольники).

основным элементам цинку, магнию и меди он близок, то различия в кинетике определяют дисперсоиды, образованные при гомогенизации перед закалкой.

В табл. 1 представлены результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенных темпера-

Таблица 1. Предел текучести на сжатие (МПа) при комнатной и повышенных температурах

Сплав	20°C	150°C	200°C	250°C
AlZnMgCuZr	$435\pm10$	390 ± 5	$360 \pm 5$	$295 \pm 5$
AlZnMgCuZrY	$420 \pm 15$	$350 \pm 10$	$335 \pm 15$	$265 \pm 5$
AlZnMgCuZrEr	$460 \pm 15$	$380 \pm 5$	$335 \pm 15$	$285\pm5$



Рис. 6. Зависимости твердости от времени старения при температурах 150 (а), 180 (б), 210 (в) и 250°С (г) после гомогенизации при 465°С с выдержкой 3 часа и закалки, ■ – сплав AlZnMgCuZr, • – сплав AlZnMgCuZrY, ▲ – сплав AlZnMgCuZrEr.

турах. Предел текучести сплавов при комнатной температуре находится на уровне 420–460 МПа. С повышением температуры испытания предел текучести снижается до 265-295 МПа при 250°С. При этом сплавы с добавками иттрия и эрбия незначительно уступают по пределу текучести, что, вероятно связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы. Однако сплавы с добавками отличаются лучшей технологичностью при литье - их показатель горячеломкости по карандашной пробе составил 14 мм против 16 мм у сплава без добавок. Для сравнения новые жаропрочные сплавы систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er при 250°C имеют меньший предел текучести на сжатие 197-223 МПа при лучших литейных свойствах [31]. Композиционные материалы на основе жаропрочной матрицы Al-Cu-Mn с карбидом бора [36] и жаропрочные аддитивные сплавы Al-Ce-Cu [37] также отличаются более низким пределом текучести в 160 МПа при 250°С.

## выводы

1. В сплаве AlZnMgCuZrY, помимо алюминиевого твердого раствора и фазы T, отмечено наличие двух интерметаллидов фаз Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Y и AlMgY кристаллизационного происхождения.

2. В сплаве с эрбием AlZnMgCuZrEr отмечено наличие трех дополнительных интерметаллидов фаз Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Er, Al<sub>8</sub>(Cu,Fe)<sub>4</sub>Er и Al<sub>3</sub>Er. В некоторых частицах фазы Al<sub>8</sub>Cu<sub>4</sub>Er растворяется до 2 мас. % Fe.

3. Старение при температуре 150°С показывает больший прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом достигнутом уровне твердости во всех сплавах. Перестаривание при 210 и 250°С протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. С учетом, что кинетику старения определяет в основном состав (Al), то различия можно объяснить более бедным по основным элементам цинку, магнию и меди твердым раствором и дисперсоидами, образованными при гомогенизации перед закалкой в сплавах с добавками.

4. Сплавы с добавками иттрия и эрбия незначительно уступают по пределу текучести при повышенных температурах, что вероятно связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы, но отличаются лучшей технологичностью при литье.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00305).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zou Y., Wu X., Tang S., Zhu Q., Song H., Guo M., Cao L. Investigation on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys with various Zn/Mg ratios // J. Mater. Sci. & Tech. 2021. V. 85. P. 106–117.
- 2. Золоторевский В.С. Микростроение и механические свойства литых алюминиевых сплавов: Дис. докт. техн. наук, М.: МИСиС, 1978. 444 с.
- Gerchikova N.S., Fridlyander I.N., Zaitseva N.I., Kirkina N.N. Change in the structure and properties of Al– Zn–Mg alloys // Met. Sci. & Heat Treat. 1972. V. 14. № 3. P. 233–236.
- 4. *Новиков И.И.* Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. 299 с.
- 5. Чеверикин В.В. Влияние эвтектикообразующих элементов на структуру и свойства высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg. Дис. ... канд. техн. наук, М.: МИСиС, 2007. 179 с.
- Pan Y., Zhang D., Liu H., Zhuang L., Zhang J. Precipitation hardening and intergranular corrosion behavior of novel Al–Mg–Zn(–Cu) alloys // J. All. & Comp. 2021. V. 853. P. 157199.
- Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for Promising Compositions for Developing New Multiphase Casting Alloys Based on Al–Zn–Mg Matrix Using Thermodynamic Calculations and Mathematic Modeling // Phys. Met. Metall. 2014. V. 115. № 3. P. 286–294.
- Pozdniakov A.V., Zolotorevskiy V.S., Mamzurina O.I. Determining the hot cracking index of Al-Mg-Zn casting alloys calculated using the effective solidification range // Int. J. Cast Met. Res. 2015. V. 28. № 5. P. 318– 321.
- Shurkin P.K., Akopyan T.K., Galkin S.P., Aleshchenko A.S. Effect of Radial Shear Rolling on the Structure and Mechanical Properties of a New-Generation High-Strength Aluminum Alloy Based on the Al–Zn–Mg– Ni–Fe System // Met. Sci. & Heat Treat. 2019. V. 60. P. 764–769.
- Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al– 0.5 wt % Zr-alloy // Acta Metall. 1969. V. 17. P. 269– 278.
- 11. *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.
- 12. *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al–Ti and

Al–Zr Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2007. V. 38. P. 2552–2563.

- 13. *Белов Н.А., Алабин А.Н, Прохоров А.Ю*. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов // Изв. вузов. Цвет. Металл. 2009. № 4. С. 42–47.
- Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние отжига на электросопротивление и механические свойства холоднодеформированного сплава Al– 0.6% (мас.) Zr // Цвет. Мет. 2009. № 10. С. 65–68.
- Souza P.H.L., de Oliveira C.A.S., do Vale Quaresma J.M. Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys // J. Mater. Res. Tech. 2018. V. 7. P. 66–72.
- Zakharov V.V., Fisenko I.A. Effect of Homogenization on the Structure and Properties of Alloy of the Al–Zn– Mg–Sc–Zr System // Met. Sci. & Heat Treat. 2018. V. 60. P. 354–359.
- Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Pozdniakov A.V., Portnoy V.K. A high-strength aluminium-based alloy with advanced superplasticity // J. All. Comp. 2014. V. 599. P. 139–144.
- Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Borisov A.A., Yakovtseva O.A., Portnoy V.K. High-strain-rate superplasticity of the Al–Zn–Mg–Cu alloys with Fe and Ni additions // Phys. Met. Metall. 2017. V. 118. P. 913–921.
- Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K. Effect of the solid-solution composition on the superplasticity characteristics of Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Zr Alloys // Phys. Met. Metall. 2014. V. 115. P. 730–735.
- Petrova A.N., Brodova I.G., Razorenov S.V., Shorokhov E.V., Akopyan T.K. Mechanical Properties of the Al–Zn– Mg–Fe–Ni Alloy of Eutectic Type at Different Strain Rates // Phys. Met. Metall. 2019. V. 120. P. 1221–1227.
- Brodova I.G., Shirinkina I.G., Rasposienko D.Yu., Akopyan T.K. Structural Evolution in the Quenched Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy during Severe Plastic Deformation and Annealing // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. P. 899–905.
- 22. *Shirinkina I.G., Brodova I.G.* Annealing-Induced Structural–Phase Transformations in an Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy after High Pressure Torsion // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. P. 344–351.
- 23. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Y.* Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // Mater. Sci. Tech. 2018. V. 34. № 12. P. 1489–1496.
- Amer S.M., Barkov R.Y., Yakovtseva O.A., Pozdniakov A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 5. P. 476– 482.
- 25. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Sarsenbaev Zh., Amer S.M. and Prosviryakov A.S. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy // Phys. Met. Metall. 2019. V. 120. № 6. P. 614– 619.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu, Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu– Y–Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 758. P. 28–35.
- 27. Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdniakov A.V. Effect of Zr on microstructure and me-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 6 2022

chanical properties of the Al–Cu–Er alloy //Mater. Sci. Tech. 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.

- Amer S.M., Mikhaylovskaya A.V., Barkov R.Yu., Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Yakovtseva O.A., Glavatskikh M.V., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Pozdniakov A.V. Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al–Cu–Er–Zr Alloy // JOM. 2021. V. 73. № 10. P. 3092–3101.
- Amer S., Yakovtseva O., Loginova I., Medvedeva S., Prosviryakov Al., Bazlov A, Barkov R. Pozdniakov A. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al-Cu-Er-Mn-Zr Alloy // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 5345.
- Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu– Y–Zr Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 2. P. 1227–1232.
- Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al–Cu–Y and Al–Cu–Er systems // Phys. Met. Metall. 2021. V. 122. P. 908–914.
- 32. Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Structure and properties of new wrought Al–Cu–Y and

Al-Cu-Er based alloys // Phys. Met. Metall. 2021. V. 122. P. 915–922.

- Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V., Tkachuk E., Zolotorevskiy V.S. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr-Sc alloy with low Sc content // Mat. Let. 2018. V. 217. P. 135-138.
- 34. Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Iron and Silicon Impurities on Phase Composition and Mechanical Properties of Al–6.3Cu–3.2Y Alloy // Phys. Met. Metall. 2020. V. 121. № 10. P. 1002–1007.
- 35. *Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V.* Effect of Impurities on the Phase Composition and Properties of a Wrought Al–6% Cu–4.05% Er Alloy // Phys. of Met. and Metall. 2020. V. 121. № 5. P. 495–499.
- Lotfy A., Pozdniakov A.V., Zolotorevskiy V.S., Mohamed E., Abou El-Khair M.T., Daoud A., Fairouz F. Microstructure, compression and creep properties of Al–5% Cu– 0.8Mn/5% B<sub>4</sub>C composites // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. P. 095530.
- Manca D.R., Churyumov A.Yu., Pozdniakov A.V., Prosviryakov A.S., Ryabov D.K., Krokhin A.Yu., Korolev V.A., Daubarayte D.K. Microstructure and properties of novel heat resistant Al–Ce–Cu alloy for additive manufacturing // Met. Mater. Intern. 2019. V. 25. № 3. P. 633–640.

# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.319

# НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПРИЗМАХ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

© 2022 г. И. Д. Карпов<sup>а,</sup> \*, В. Т. Эм<sup>а</sup>, С. А. Рылов<sup>а</sup>, Е. А. Сульянова<sup>b</sup>, Д. И. Сухов<sup>с</sup>, Н. А. Ходырев<sup>с,</sup> \*

<sup>а</sup>НИЦ "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия <sup>b</sup>ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, 119333 Россия <sup>c</sup>НИЦ "Курчатовский институт" – ВИАМ, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия \*e-mail: Karpov\_ID@nrcki.ru Поступила в редакцию 26.02.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 22.03.2022 г.

На примере призмы из стали марки 316L размерами  $20 \times 20 \times 70$  мм, изучено влияние направления выращивания методом селективного лазерного плавления на распределение остаточных напряжений. Исследовали призмы с разным направлением выращивания (вдоль длинного и короткого ребра). Использовали метод нейтронной стресс-дифрактометрии, который позволяет неразрушающим методом измерить все три компоненты тензора напряжений в массивных материалах и изделиях. В обоих случаях в центральной части призмы формируются сжимающие напряжения, которые при приближении к поверхности близки к нулю или переходят в растягивающие напряжения. В призме, выращенной вертикально вдоль длинного ребра, растягивающие напряжения. В призме, призмы больший объем, чем в такой же призме, выращенной вдоль короткого ребра. Максимальные растягивающие напряжения (~540 МПа) материала. Максимальные сжимающие напряжения (~-400 МПа) образуются в центральной части вертикальной призмы.

*Ключевые слова:* аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, остаточные напряжения, нейтронная стресс-дифрактометрия

DOI: 10.31857/S0015323022060092

# введение

Аддитивные технологии (АТ) сегодня – одно из наиболее динамично развивающихся направлений в современной промышленности. По сравнению с традиционными технологиями, они позволяют значительно уменьшить материалоемкость, трудоемкость и время изготовления деталей. С помощью аддитивных технологий можно получить принципиально новые материалы и изделия, которые невозможно получить традиционными технологиями. Металлические изделия с помощью аддитивных технологий получают путем послойного наплавления металла до нужной толшины. Технологии различаются способами формирования слоя (селективное плавление слоя порошка, прямое выращивание), источником энергии (лазерный или электронный луч, электрическая дуга) и видом используемого материала (порошок, проволока). Наибольшее распространение получили методы, основанные на использовании лазерного

излучения: селективное лазерное плавление (СЛП) и прямое лазерное выращивание (ПЛВ). В методе СЛП сначала формируется однородный слой порошка толщиной в несколько десятков микрон на подложке, затем с помощью лазерного луча происходит его сплавление для получения горизонтального слоя детали. Затем наносится следующий слой порошка и процесс повторяется. Суть метода ПЛВ заключается в том, что металлический порошок через специальное сопло подается в ту же область, куда подводится лазерный луч, образуя локальную ванну жидкого расплава. Соответствующий горизонтальный слой детали получают перемещением луча.

Создание АТ материала происходит при высоких градиентах температур и высоких скоростях охлаждения. Поэтому в нем возникают значительные остаточные напряжения, которые могут сильно ухудшить его усталостную прочность, приводят к короблению, образованию трещин и

Элемент	C	Si	Mn	Ni	S	Р	Cr	Мо	Fe
Bec. %	≤0.03	≤0.75	≤2.0	10-14	≤0.03	≤0.045	16-18	2.00-3.00	~65

Таблица 1. Химический состав стали марки 316 L

деформации детали [1-3]. Большие остаточные напряжения являются одним из основных факторов, препятствующих широкому распространению аддитивных производств металлических изделий. Для понимания природы остаточных напряжений в материалах, полученных АТ, и поиска путей их уменьшения исследуется влияние вида технологии и параметров технологических процессов (материал. рисунок сканирования. скорость сканирования, угол поворота между соседними слоями, мощность лазера, геометрия образца и т. д) на распределение остаточных напряжений [4-9]. Остаточные напряжения трудно рассчитать теоретически, поэтому экспериментальные исследования важны для верификации различных расчетных моделей. Отметим, что направление выращивания также является одним из технологических параметров. Однако работ, посвященных этой проблеме, сравнительно мало [9-13].

Цель настоящей работы — изучение методом нейтронной стресс-дифрактометрии влияния направления выращивания на распределение остаточных напряжений на примере двух одинаковых прямоугольных призм, выращенных методом СЛП из стали марки 316L, и сравнение полученного результата с распределением напряжений в призме, выращенной из той же стали методом ПЛВ [14]. В



**Рис. 1.** Прямые четырехугольные призмы из стали марки 316L, выращенные методом селективного лазерного плавления: а – вертикальная призма, б – горизонтальная призма. L1, L2, L3, L4, L5, L6 – линии, параллельные оси Z (продольное направление), вдоль которых измеряли напряжения. Показаны также сечения *XY*, перпендикулярные оси Z (Z = 1.5, 17, 35), в которых проводили измерение напряжений. Размеры даны в миллиметрах.

настоящее время метод нейтронной стресс-дифрактометрии является единственным методом, который, благодаря высокой проникающей способности нейтронов, позволяет неразрушающим методом измерить все три компоненты тензора напряжения в массивных металлических деталях (в стали толщиной до 50 мм) [15–17]. Проникающая способность рентгеновских лучей значительно меньше (~10 мкм в сталях), поэтому рентгеновский метод дает информацию о напряжениях на поверхности или в приповерхностных слоях материала [15].

# ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление образцов. Для приготовления образцов использовали металлопорошковую композицию (фракция 10–63 мкм, средний размер частиц 36 мкм) стали марки 316L. Химический состав стали представлен в табл. 1. Процесс СЛП выполняли на установке "Concept Laser M2 Cusing". Образцы размерами  $20 \times 20 \times 70$  (здесь и далее размеры даны в миллиметрах) выращены на общей базовой плите из стали 316L путем послойного наплавления горизонтальных слоев порошка металла. Направление выращивания первой призмы совпадало с ее длинным ребром 70 (рис. 1а), второй призмы – с ее коротким ребром 20 (рис. 16).

После изготовления образцы с помощью отрезного круга были отделены от базовой плиты и поддерживающих конструкций. Для придания правильной формы у горизонтальной призмы со стороны основания методом электроэрозионной резки был дополнительно удален слой толщиной ~1 так, что окончательный размер горизонтальной призмы составил  $20 \times 19 \times 70$  (19 – вертикальное ребро вдоль направления роста). На рис. 1 даны системы координат для обеих призм. В обеих призмах ось Z соответствует продольному направлению, ось X – поперечному и ось Y – нормальному.

Измерение напряжений нейтронным методом. Нейтрон-дифракционный метод измерения напряжений основан на измерении изменения углового положения дифракционного пика, вызванного изменением межплоскостного расстояния кристаллической решетки при растягивающих или сжимающих напряжениях [18]. Согласно закону Вульфа—Брэгга:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda$$

где *d*<sub>*hkl*</sub> – расстояние между атомными плоскостями кристаллической решетки с миллеровскими

667

индексами hkl,  $\theta_{hkl}$  — брэгговский угол рассеяния от плоскостей (hkl),  $\lambda$  — длина волны нейтронов. Усредненная по измеряемому пробному объему относительная деформация в направлении нормали к отражающим плоскостям (hkl) определяется соотношением:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} = \frac{\sin\theta_{0,hkl} - \sin\theta_{hkl}}{\sin\theta_{0,hkl}} \approx \\ \approx -(\theta - \theta_{0,hkl}) \operatorname{ctg}_{0,hkl},$$

где  $d_{0,hkl}$  и  $\theta_{0,hkl}$  — межплоскостное расстояние и угол рассеяния для материала в ненапряженном состоянии. Таким образом, межплоскостное расстояние является встроенным датчиком относительной деформации, которую можно измерить по сдвигу дифракционного пика. По измеренным компонентам тензора деформации  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$  (здесь и далее индексы *hkl* опущены) вдоль главных направлений *x*, *y*, *z*, пользуясь обобщенным законом Гука, можно вычислить компоненты тензора напряжений  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  вдоль этих направлений [18]:

$$\sigma_{x} = E\left[(1-2\nu)\varepsilon_{x} + \nu(\varepsilon_{x} + \varepsilon_{y} + \varepsilon_{z})\right]/(1+\nu)(1-2\nu),$$
  

$$\sigma_{y} = E\left[(1-2\nu)\varepsilon_{y} + \nu(\varepsilon_{x} + \varepsilon_{y} + \varepsilon_{z})\right]/(1+\nu)(1-2\nu),$$
  

$$\sigma_{z} = E\left[(1-2\nu)\varepsilon_{z} + \nu(\varepsilon_{x} + \varepsilon_{y} + \varepsilon_{z})\right]/(1+\nu)(1-2\nu),$$

где E — модуль Юнга, v — коэффициент Пуассона. Отметим, что для расчетов нужно использовать дифракционные упругие постоянные  $E_{hkl}$  и  $v_{hkl}$  для тех плоскостей (hkl), которые использовались при измерении деформаций.

Исследование распределения напряжений проводили на нейтронном дифрактометре СТРЕСС на реакторе ИР-8 в НИЦ "Курчатовский институт" [19-21]. Для уменьшения времени измерения на нейтронном пучке и получения информации о распределении напряжений в объеме призмы измерения проводили по следующей схеме. В вертикальной призме (рис. 1a) – в точках, расположенных на трех линиях L1, L2, L3, параллельных вертикальной оси Z. Указанные линии проходят: в центре призмы L1 (X = 10, Y = 10), вблизи боковой грани призмы L2 (X = 10, Y = 1.5) и вблизи ребра призмы L3 (X = 1.5, Y = 1.5). Измерения проводились в точках от Z = 2 до Z = 68 с шагом 3. Также измерения проводили в сечениях призмы XY на расстояниях 1.5, 17 и 35 вдоль Z от ее верхней грани (рис. 1а). Ближайшие к боковым граням точки в сечениях находились на глубине 1.5. В сечениях дополнительно измеряли несколько точек на глубине 1 мм от поверхности боковых граней. В горизонтальной призме (рис. 1б) измерения проводили в точках, расположенных на трех линиях L4, L5, L6, параллельных горизонтальной оси Z и проходящих: в центре призмы L4 (X = 10, Y = 9.5), вблизи нижней грани призмы L5

(X = 10, Y = 1.5) и вблизи ее верхней грани L4 (X = 10. Y = 17.5). Измерения проводили в точках от Z = 2 до Z = 68 с шагом 3. Аналогично измерениям в вертикальной призме, напряжения измеряли в сечениях призмы XY на расстояниях 1.5, 17 и 35 вдоль Z от боковой грани. Для уменьшения времени измерения в сечении Z = 1.5 измерения проводили в 1/4 сечения. Измеряли дифракционный пик (311) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки аустенитной стали 316L на угле 2 $\theta$  ≈ 91°. Отражающая плоскость (311) рекомендована для измерения напряжений в материалах с ГЦК-решеткой, поскольку она малочувствительна к микронапряжениям [18]. Измерения проводили с пробным объемом  $\sim 1.5 \times 1.5 \times 2$ . Точки на глубине 1 мм от поверхности граней измеряли с пробным объемом ~1 × 1 × 3. При всех измерениях пробный объем был полностью погружен в металл, чтобы избежать погрешности измерений при его неполном погружении [18]. Компоненты деформаций измеряли со статистической погрешностью ~50 × 10<sup>-6</sup>, что соответствует погрешности в измерении напряжений ~20 МПа. Референсное значение межплоскостного расстояния  $d_0$ , соответствующее материалу в ненапряженном состоянии, определяли из условия баланса сил вдоль направления Z в сечениях *XY* с *Z* = 17.5, 35 [9, 15]. Разброс значений *d*<sub>0</sub>, полученных для разных сечений, соответствовал изменению напряжений в измеряемой точке менее 40 МПа.

В расчетах принимали значения модуля Юнга  $E_{311} = 184 \Gamma \Pi a$  и коэффициента Пуассона  $v_{311} = 0.294$  для стали марки 316L [15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений вдоль линий, параллельных оси Z, в вертикальной (L1, L2, L3) и горизонтальной (L4, L5, L6) призмах представлены на рис. 2. В средней части вертикальной призмы (15 < Z < 55) все компоненты напряжения вдоль всех линий изменяются в пределах ±50 МПа (рис. 2а).

Максимальное сжимающее напряжение ( $\sigma_z \sim -400 \text{ МПа}$ ) наблюдается в средней части участка измерений линии L1 (X = 10, Y = 10), проходящей через центр призмы. Сжимающие напряжения резко уменьшаются при приближении к верхней и нижней граням призмы до близких к нулю величин, поскольку нормальная к свободной поверхности компонента напряжения должна быть равна нулю на поверхности. Напротив, компоненты  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$ , близкие к нулю в средней части, резко увеличиваются до ~220/270 МПа при приближении к верхней/нижней граням призмы. Отметим, что рас-



**Рис. 2.** Распределение компонент напряжений вдоль линий, параллельных оси *Z*, в (а) вертикальной (L1, L2, L3) и (б) горизонтальной (L4, L5, L6) призмах.

пределение напряжений вдоль центральной линии L1 хорошо согласуется с распределением вдоль центральной линии в призме из стали 316L, полученной методом ПЛВ [14].

В средней части линии L2 (X = 10 мм, Y = 1.5 мм) (рис. 2а), проходящей вблизи центральной линии боковой грани призмы, присутствуют растягивающие напряжения ( $\sigma_z \sim 350$  МПа), которые резко уменьшаются при приближении к верхней и нижней граням призмы. Компонента  $\sigma_x$  в средней части призмы имеет значение ~160 МПа. При приближении к верхней и нижней граням она сначала несколько уменьшается, а затем увеличивается до ~230 МПа. Компонента  $\sigma_y$  близка к нулю, поскольку она перпендикулярна к поверхности.

Максимальные значения растягивающих напряжений (~500 МПа) имеет продольная компонента  $\sigma_z$  в средней части призмы вблизи боковых ребер вдоль линии L3 (X = 1.5, Y = 1.5) (рис. 2a). Она резко уменьшается при приближении к верхней и нижней граням призмы, поскольку перпендикулярна к ним. По этой же причине компоненты напряжения  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  в точках вдоль линии L3 вблизи боковых граней близки к нулю, и максимальное напряжение  $\sigma_z \approx 500$  МПа близко к эквивалентному напряжению по Мизесу. Отметим, что вблизи нижней вершины призмы напряжения несколько выше, чем вблизи верхней вершины.

В горизонтальной призме (рис. 26) так же, как и в вертикальной, в средней части призмы на участке  $5 \le Z \le 65$  все компоненты напряжения, за исключением компоненты  $\sigma_z$  вблизи верхней и нижней граней (L5, L6), изменяются слабо в пределах ±50 МПа.

Все компоненты напряжения вдоль линии L4, проходящей через центр горизонтальной призмы, сжимающие. При приближении к торцам призмы (Z = 0, Z = 70) сжимающие напряжения  $\sigma_z$  и  $\sigma_x$  уменьшаются до величин близким к нулю, а компонента  $\sigma_y$ , параллельная направлению выращивания, меняет знак и увеличивается до ~200 МПа.

Вблизи верхней и нижней грани горизонтальной призмы (L5, L6) напряжения близки к нулю или являются растягивающими. Отметим, что на-



**Рис. 3.** Распределение напряжений в сечениях XY(Z = 1.5, 17, 35) вдоль центральных линий сечений Y(X = 10) и X(Y = 10/9.5) в вертикальной (а) и горизонтальной (б) призмах.

пряжения вблизи верхней грани (L6) выше, чем вблизи нижней грани (L5).

На рис. 3 представлены распределения напряжений в сечениях XY (Z = 1.5, 17, 35) вдоль центральных линий этих сечений Y (X = 10) и X (Y = 10/9.5) в вертикальной и горизонтальной призмах. На рис. 4 показаны картограммы двумерного распределения напряжений в сечениях XY (Z = 1.5, 17, 35).

По результатам измерений вдоль линий L1, L2, L3 (рис. 2а) и в сечениях (рис. 3а, 4а) можно сделать следующее заключение о распределении напряжений в вертикальной призме. В большей части объема призмы (на глубине больше 3 мм от боковых граней) нормальная и поперечная компоненты напряжения малы, и реализуется одноосное (вдоль вертикальной оси Z) напряженное состояние. Большие (~-400 МПа) сжимающие продольные напряжения в центральной части призмы при приближении к боковым граням уменьшаются и на расстоянии ~3 от грани переходят в растягивающие. При дальнейшем приближении к грани напряжения быстро растут и на расстоянии 1.5 от грани достигают величины ~350 МПа. Максимальные растягивающие продольные напряжения (~500 МПа) наблюдаются вблизи боковых ребер призмы.

Сжимающие напряжения в центральной части призмы уравновешиваются растягивающими напряжениями вблизи ее боковых граней. На глубине 1.5 от боковых граней наблюдаются параллельные граням небольшие (~150 МПа) растягивающие нормальные и поперечные напряжения, а также близкие к нулю напряжения, перпендикулярные к боковым граням. Вблизи верхней грани в сечении Z = 1.5 мм вертикальная компонента  $\sigma_z$ , перпендикулярная к этой грани, близка к нулю. Близкие к нулю в средней части призмы поперечная  $\sigma_x$  и нормальная  $\sigma_y$  компоненты увеличиваются до ~200 МПа.

Предел текучести стали марки 316L, полученной методом СЛП, зависит от направления выращивания и параметров технологического процесса [22–24]. Максимальные растягивающие напряжения (~500 МПа) вблизи ребер в центральной части призмы близки к пределу текучести стали 316L в направлении выращивания (540 МПа) [25].





По результатам измерений вдоль линий L4, L5, L6 (рис. 2б) и в сечениях (рис. 3б, 4б) можно сделать следующее заключение о распределении напряжений в горизонтальной призме. В центральной части объема призмы на глубине ≥5 мм от ее граней наблюдается трехосное напряженное состояние: все три компоненты напряжения сжимающие, с максимальным значением ~-200 МПа. Сжимающие напряжения в центральной части компенсируются соответствующими растягивающими напряжениями вокруг этой части. Растягивающие компоненты напряжения увеличиваются с приближением к граням. Максимальные значения компонент напряжений наблюдаются вблизи поверхностей граней, параллельных соответствующей компоненте:  $\sigma_{z} \sim 100 \text{ M}\Pi a$ ,  $\sigma_{y} =$  $= 300 \text{ M}\Pi a, \sigma_{y} = 350 \text{ M}\Pi a.$ 

Максимальные растягивающие напряжения вблизи поверхности в вертикальной призме значительно выше, чем в горизонтальной призме, и занимают значительно больший объем (рис. 4а и 4б). В вертикальной призме они направлены вдоль длинного ребра ( $\sigma_z$ ), а в горизонтальной вдоль короткого ребра ( $\sigma_v$ ). Качественно такое сильное различие можно объяснить следующим образом. В вертикальной призме вблизи вертикальных граней образуются растягивающие напряжения, направленные вертикально вдоль направления выращивания (длинного ребра). Они растут с удалением от свободных горизонтальных поверхностей (торцов призмы) достигая максимума на расстоянии ~15 от торцов (рис. 2а). В горизонтальной призме также вблизи вертикальных граней образуются растягивающие напряжения вдоль направления выращивания (короткого ребра), но максимальное напряжение на расстоянии ~10 будет меньше, чем на расстоянии ~15 от свободных горизонтальных поверхностей (нижней и верхней граней). Как в вертикальной, так и в горизонтальной призме, в центральной части присутствуют сжимающие напряжения, а вблизи поверхности – растягивающие, что хорошо согласуется с результатами [14, 15]. Отметим, что для понимания причин образования растягивающих напряжений вблизи поверхности и компенсирующих их сжимающих напряжений в средней части обеих призм необходимы расчеты методом конечных элементов.

Растягивающие напряжения на поверхности детали ухудшают коррозионную стойкость, прочностные характеристики и стойкость к образованию трещин. Поэтому при выращивании массивной детали методом СЛП для уменьшения остаточных напряжений направление выращивания по возможности следует выбирать параллельным ее наименьшему размеру.

#### выводы

Методом нейтронной стресс-дифрактометрии изучено влияние направления выращивания на остаточные напряжения в образцах из стали марки 316L, полученных методом СЛП. На примере образца в форме призмы показано, что величина и распределение остаточных напряжений сильно зависят от направления выращивания. В призме, выращенной вдоль длинного ребра, растягивающие напряжения больше по величине и занимают больший объем, чем в такой же призме, выращенной вдоль короткого ребра. Максимальные растягивающие напряжения (~500 МПа), близкие к пределу текучести материала (~540 МПа), формируются вблизи длинных ребер вертикальной призмы. Общим для деталей, полученных методом СЛП, является формирование сжимающих напряжений внутри детали и растягивающих вблизи ее поверхности.

Работа выполнена на оборудовании УНУ НИК ИР-8 при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Köhler H., Partes K., Kornmeier J.R., Vollertsen F. Residual stresses in steel specimens induced by laser cladding and their effect on fatigue strength // Phys. Procedia. 2012. V. 39. P. 354–361.
- Spierings A.B., Starr T.L., Wegener K. Fatigue performance of additive manufactured metallic parts // Rapid Prototyping J. 2013. V. 19. P. 88–94.
- Riemer A., Leuders S., Thone M., Richard H.A., Troster T., Niendorf T. On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting // Eng. Fructure Mechanics. 2014. V. 120. P. 15–25.
- Rangaswamy P., Griffth M.L., Prime M.B., Holden T.M., Rogge R.B., Edwards J.M., Sebring R.J. Residual stresses in LENS components using neutron diffraction and contour method // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 399. P. 72–83.
- Wang L., Felicelli S.D., P.Pratt P. Residual stresses in LENS-deposited AISI 410 stainless steel plates // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 496. P. 234–241.
- Liu Y., Yang Y., Wang D. A study on the residual stress during selective laser melting (SLM) of metallic powder // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 87. P. 647–656.
- Cheng B., Shrestha S., Chou K. Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting // Addit. Manuf. 2016. V. 12. P. 240–251.
- Robinson J., Ashton I., Fox P., Jones E., Sutcliffe C. Determination of the effect of scan strategy on residual stress in laser powder bed fusion additive manufacturing // Addit. Manuf. 2018. V. 23. P. 13–24.
- 9. Szost B.A., Terzi S., Martina T., Boisselier D., Prytuliak A., Pirling T., Hofmann M., Jarvis D.J. A comparative study

of additive manufacturing techniques: Residual stress and microstructural analysis of CLAD and WAAM printed Ti-6Al-4V components // Mater. Design. 2016. V. 89. P. 559–567.

- Wu A.S., Brown D.W., Kumar M., Gallegos G.F., King W.E. An experimental investigation into additive manufacturing-induced residual stresses in 316L stainless steel // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. P. 6260–6270.
- Vrancken B., Cain V., Knutsen R., Van Humbeeck J. Residual stress via the contour method in compact tension specimens produced via selective laser melting // Scr. Mater. 2014. V. 87. P. 29–32.
- Mugwagwa L., Dimitrov D., Matope S., Becker T. A methodology to evaluate the influence of part geometry on residual stresses in selective laser melting // International Conference on Competitive Manufacturing (COMA'16). 2016. P. 133–139.
- Salmi A., Piscopo G., Atzeni E., Minetola P., Iuliano L. On the effect of part orientation on stress distribution in AlSi10Mg specimens fabricated by laser powder bed fusion (L-PBF) // Procedia CIRP. 2018. V. 67. P. 191– 196.
- Pant P., Proper S., Luzin V., Sjöström S., Simonsson K., Moverare J., Hosseini S., Pacheco V., Peng R.L. Mapping of residual stresses in as-built Inconel 718 fabricated by laser powder bed fusion: A neutron diffraction study of build orientation influence on residual stresses // Addit. Manuf. 2020. V. 36, 101501.
- 15. Rangaswamy P., Holden T.M., Rogge R., Griffith M.L. Residual stresses in components formed by the laserengineered net shaping (LENS<sup>®</sup>) process // J. Strain Anal. Eng. Des. 2003. V. 38. № 6. P. 519–527.
- Withers P.J. Depth capabilities of neutron and synchrotron diffraction strain measurement instruments. II. Practical implications // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 607–612.
- 17. Woo W., Em V.T., Seong B., Shin E., Mikula P., Joo J., Kang M. Effect of wavelength-dependent attenuation

on neutron diffraction stress measurements at depth in steels // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 747–754.

- Woo W., Em V.T., Mikula P., An G.B., Seong B. Neutron diffraction measurements of residual stresses in a 50mm thick weld // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 4120– 4124.
- 19. *Hutchings M.T., Withers P.J., Holden T.M., Lorentzen T.* Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction. 1st ed. CRC Press, 2005. 420 p.
- Эм В.Т., Балагуров А.М., Глазков В.П., Карпов И.Д., Микула П., Мирон Н.Ф., Соменков В.А., Сумин В.В., Шароун Я., Шушунов М.Н. Двойной монохроматор для нейтронной стресс-дифрактометрии // ПТЭ. 2017. № 4. С. 75–81.
- Em V.T., Karpov I.D., Somenkov V.A., Glazkov V.P., Balagurov A.M., Sumin V.V., Mikula P., Šaroun J. Residual stress instrument with double-crystal monochromator at research reactor IR-8 // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 551. P. 413–416.
- Mertens A.I., Reginster S., Contrepois Q., Dormal T., Lemaire O. Microstructures and Mechanical Properties of Stainless Steel AISI 316L Processed by Selective Laser Melting // Mater. Sci. Forum. 2014. V. 783–786. P. 898–903.
- Buchanan G., Matilinen V.-P., Salminen A., Gardnera L. Structural performance of additive manufactured metallic material and cross-sections // J. Construct. Steel Res. 2017. V. 136. P. 35–48.
- Suryawanshi J., Prashanth K.G., Ramamurty U. Mechanical behavior of selective laser melted 316L stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 696. P. 113–121.
- 25. *Erikson P.* Evaluation of mechanical and microstructural properties for laser powder-bed fusion 316L. Master degree thesis, Uppsala University, Department of Engineering Sciences, Appl. Mater. Sci. 2018. http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid= diva2%3A1231504&dswid=-6174.